



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**PROCESSO DE REVESTIMENTO À BASE DE QUITOSANA EM PAPEL
KRAFT: PROPRIEDADES MECÂNICA DE BARREIRA E
BIODEGRADABILIDADE**

Doutoranda: Arlete Barbosa dos Reis

Orientadora: Telma Teixeira Franco

Co-orientadora: Cristiana Maria Pedroso Yoshida

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2010



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**PROCESSO DE REVESTIMENTO À BASE DE QUITOSANA EM PAPEL
KRAFT: PROPRIEDADES MECÂNICA DE BARREIRA E
BIODEGRADABILIDADE**

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos Requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química**

Doutoranda: Arlete Barbosa dos Reis

Orientadora: Telma Teixeira Franco

Co-orientadora: Cristiana Maria Pedroso Yoshida

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R277p Reis, Arlete Barbosa dos
 Processo de revestimento à base de quitosana em
 papel kraft: propriedades mecânica, de barreira e
 biodegradabilidade / Arlete Barbosa dos Reis. --
 Campinas, SP: [s.n.], 2010.

 Orientadores: Telma Teixeira Franco, Cristiana Maria
 Pedroso Yoshida.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Quitosana. 2. Filmes finos. 3. Polpação alcalina
 por sulfato. 4. Papelão. 5. Papel. I. Franco, Telma
 Teixeira. II. Yoshida, Cristiana Maria Pedroso. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Chitosan coating process in kraft paper: biodegradability, mechanical
and barrier properties

Palavras-chave em Inglês: Chitosan, Thin film, Kraft process, Paper board, Paper

Área de concentração: Desenvolvimento de processos químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Lucia Helena Innocentini Mei, Classius Ferreira da Silva,
Rosemary Aparecida de Carvalho, Martin Gregory Peter

Data da defesa: 10/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

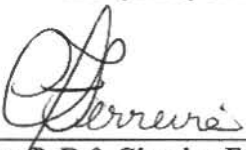
Tese de Doutorado defendida por Arlete Barbosa dos Reis e aprovada em 10 de fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



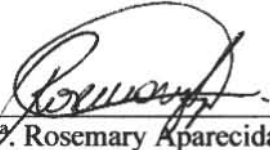
Prof. Dr.ª Telma Teixeira Franco – Orientadora
DPQ/FEQ/UNICAMP



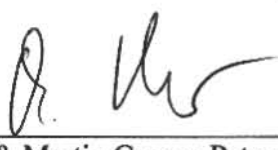
Prof. Dr.ª Lucia Helena Innocentini Mei
DPQ/FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva
UNIFESP - Universidade Federal de São Paulo



Prof. Dr. Rosemary Aparecida de Carvalho
USP - Universidade Estadual de São Paulo



Prof. Dr. Martin George Peter -Suplente
Universität Potsdam

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia
Química



Prof. Dr.ª Telma Teixeira Franco – Orientadora
DPQ/FEQ/UNICAMP

A Alice e Diogo, minha mãe e irmão.

Pelo amor, dedicação e carinho

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, paz e força em momentos difíceis.

A Prof^a Dra. Telma Teixeira Franco, pela orientação. Muito obrigada!!

A Prof^a Dra. Cristiana Maria Pedroso Yoshida, pela co-orientação e o desprendimento em me apontar o caminho de um pesquisador, merecedora de todo meu respeito e admiração. Muito obrigada!!

A Ana Paula Correia Reis, por disponibilizar o Laboratório de Embalagens Celulósicas, colaborando e me orientando na realização das técnicas essenciais para análises em embalagens e um agradecimento especial ao Centro de Tecnologia de Embalagens para Alimentos-CETEA/ITAL, pelo auxílio no aprendizado.

Ao Prof Dr. Itamar Soares Melo, por disponibilizar o Laboratório de Microbiologia Ambiental, colaborando e me orientando na realização das técnicas essenciais para análises de biodegradabilidade e um agradecimento especial à EMBRAPA-Meio Ambiente, pelo auxílio no aprendizado.

A Banca Examinadora pela leitura atenta e cuidadosa, pela disponibilidade na conclusão deste trabalho.

A minha mãe Alice, por toda confiança, compreensão e principalmente pelo amor que recebi em todos os momentos de minha vida. Minha estrutura e meu exemplo de sabedoria, dignidade, referencial de fé e paciência. Muito obrigada!!!

A meu irmão Diogo, pelo orgulho, palavras de incentivo e gestos de compreensão. Obrigada!

A dona Cordélia Carneiro Saraiva e ao Sr. Francisco Jorge de Paula. Obrigada por saber que tenho pessoas tão especiais torcendo por mim!

Aos amigos Classius (Caco "meu Dindo") e Cristiana (Kity "minha Cô"), pelo carinho, amizade e incentivo em minhas realizações. Muito Obrigada!!

Ao grande e estimado amigo José Roberto, que com sua sabedoria sempre me orientou nos inúmeros momentos difíceis que vivi durante a realização deste trabalho, por toda paciência e companheirismo, pelas lições de vida, conselhos, incentivo constante e notória vibração diante minhas conquistas. Meu sincero agradecimento. Muito obrigada!!!

Aos alunos de iniciação científica Delson Meira e Mariana Cachoni, pela oportunidade de aprendizado como co-orientadora. Muito obrigada!

Aos amigos Agremis, Ana Paula e Pleycienne, pela disposição em me ajudar "sempre", pelas palavras de amparo e amizade. Todo esse carinho muito me ajudou na conclusão deste trabalho. Obrigada!!

Aos amigos do LEBBPOR: Edison, Lucy, Cadu, Guaçu, Talita, Érika, Mônica, Vinícius, Delson e as "Marianas". A todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para meu aprimoramento e realização deste trabalho.

Às amigas que cultivei no CETEA-ITAL: Ana Paula Reis, Eduardo Vilas Boas, Juliana Zanini, Fábio Teixeira, Sabrina Albino, Patrícia Sudiuti, Poliana, João Almeida e Juliana Barbante, pelos inúmeros momentos divertidos que vivemos. Muito Obrigada!!!

Às amigas que cultivei na EMBRAPA/Jaguariúna: Elke, Rosely, Márcia, Célia (pesquisadora), Alexandre (Sul), Alexandre (Jaguariúna). Por sempre estarem tão dispostos a me auxiliar. Obrigada!

Um agradecimento especial à Elke e Rosely (Embrapa), pela maneira desprendida com que se prontificaram a me auxiliar na execução deste trabalho. Muito obrigada!!!

Agradeço também aos funcionários da FEQ, que sempre estiveram prontos a me dar assistência: Fernando (cromatografia), Andréia (MEV), Ana (limpeza), Waldemir, Maria Rosi, Alexandre, Edgard e Daniel (manutenção), pelos inúmeros favores que muito me ajudaram, obrigada!!

Aos eternos amigos que conheci durante a pós-graduação: Rachel (Chel Wells!!), Cláudia, Alcy, Eliziane, Vilson, Hayda, Cadu, Taniele, Leonardo, Ana Maria, Rodrigo, Madson, Andressa, Cristiane, Josenilson, Cleyton. Pelos inúmeros momentos de alegria, amizade e realizações. Muito obrigada!!

Aos amigos da UFVJM: Paulo César, Gabriela, Cácia, Eduardo, Carlos Ignácio, Ernani, Anderson, Juan, Amanda e Caio. Pelo novo ambiente de trabalho, em que fui tão bem recebida.

Um agradecimento especial ao Profº Paulo César Andrade e ao Profº Eduardo Gomes Fernandes por toda compreensão durante o término desse trabalho. Muito obrigada!!!

Às agência de fomento à pesquisa: CNPQ pela concessão de bolsa de doutorado e Alfa Polylife pela concessão de bolsa durante estágio na UCM- Universidade Complutense de Madrid.

A todos meu MUITO OBRIGADA!!!!.

Arlete

"O saber a gente aprende com os mestres e com os livros.

A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes."

([Cora Coralina](#))

"Mesmo quando não devo seguir o caminho reto porque é reto,
opto por segui-lo porque descobri por experiência própria que,
quando tudo é dito e feito em geral é o caminho mais feliz
e mais útil."

([Michel de Montaigne](#))

RESUMO

O revestimento de folhas de papel Kraft foi estudado visando o desenvolvimento de um novo material com potencial para uso em embalagens. Este sistema de recobrimento utilizou apenas matérias-primas naturais de fontes renováveis: a quitosana, um polímero proveniente do descarte da indústria pesqueira e o ácido palmítico. Foram estudadas formulações de recobrimento contendo somente quitosana ou quitosana emulsionada com ácido palmítico. Filmes de quitosana (4,0% m/m) e filmes emulsionado de quitosana com a incorporação do lipídio (4,0% de quitosana e 2,0% de ácido palmítico) foram preparados e caracterizados visando o estudo das propriedades de barreira à umidade. Em seguida, amostras com dimensões padronizadas de papel Kraft comercial foram recobertas utilizando dois tipos de extensores (80 μ m e 40 μ m) conferindo gramaturas que variaram entre 0,71g/m² e 1,06g/m². Este material foi denominado sistema de embalagem papel-filme de quitosana e sistema de embalagem papel-filme emulsionado de quitosana, os quais foram avaliados quanto à homogeneidade do revestimento, propriedades mecânicas, superfície, barreira a vapor d'água, capacidade de absorção de água e biodegradabilidade. Foi observado aumento da barreira ao vapor d'água na ordem 28% para o sistema de embalagem papel-filme de quitosana e 70% no sistema de embalagem papel-filme emulsionado de quitosana, ambos comparados ao papel Kraft sem revestimento. A análise das propriedades mecânicas indicou aumento do alongamento do sistema papel-filme de quitosana e do sistema emulsionado, ambos comparados às folhas de papel Kraft sem revestimento. Os testes de biodegradabilidade determinados por análise de respiração do solo indicaram aumento da atividade respiratória de todas as amostras nos primeiros quinze dias de experimento, porém de forma mais acentuada para os filmes emulsionados de quitosana. A análise de gravimétrica das amostras indicou aumento da porcentagem de degradação das mesmas.

Palavras-chave: quitosana, filme, papel Kraft, lipídio, filme emulsionado.

ABSTRACT

Coating of Kraft paper with chitosan was studied in order to develop a new material potentially useful for packaging. This coating system uses natural raw materials from renewable sources, chitosan and fat acids from the disposal of the fishing industry. We studied different formulations of coating made with chitosan and with chitosan emulsified with palmitic acid. Films of chitosan (4.0% w / w) and films of emulsified chitosan and lipid (4.0% chitosan and 2.0% palmitic acid) were prepared and characterized. Standard samples of Kraft paper were covered by using two types of extenders (80mm and 40 mm) producing samples with different amounts of coating, 0.71 g/m² and 1.06 g/m². The coated material was named packaging system-chitosan and packing system- emulsified chitosan. These new materials were evaluated for uniformity of coating, mechanical properties, surface, barrier to water vapor, capacity of water absorption and biodegradability. There was an increase of the barrier to water vapor in the order 28% for the system of paper-packaging-chitosan and 70% in the packaging system emulsified chitosan, when compared to the uncoated Kraft paper. Tests for mechanical properties showed increased elongation of the fibers for both materials when compared to uncoated Kraft paper. The biodegradability tests (determined by soil respiration) showed an increase in respiratory activity of all samples in the first fifteen days of the experiment, but more markedly for films of emulsified chitosan. Gravimetric analysis of samples showed increased degradation of them.

Keywords: chitosan, film, kraft paper, emulsified lipids

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	11
ABSTRACT	12
SUMÁRIO	13
NOMENCLATURA.....	15
CAPÍTULO 1	19
1.1. INTRODUÇÃO	19
1.2. OBJETIVOS.....	22
1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.3.1. Quitina e Quitosana	22
1.3.2. Filmes de Quitosana	24
1.3.3. Filmes Emulsionados.....	24
1.3.4. Embalagens Celulósicas	28
1.3.5. Sustentabilidade - Embalagens Celulósicas	32
1.3.6. Avaliação do Ciclo de Vida - ACV	35
1.3.7. O Ciclo do Papel.....	36
1.3.8. O Ciclo da Quitosana.....	37
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
CAPÍTULO 2	48
EFFECTS OF CHITOSAN COATING ON THE PROPERTIES OF KRAFT PAPER	49
CAPÍTULO 3	85

PROPRIEDADES MECÂNICAS E BARREIRA DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM: PAPEL-FILME DE QUITOSANA E PAPEL-FILME EMULSIONADO DE QUITOSANA.....	86
CAPÍTULO 4	139
BIODEGRADABILIDADE DE PAPEL KRAFT REVESTIDO COM FILMES DE QUITOSANA.....	140
CAPÍTULO 5	190
CONCLUSÕES.....	190
CAPÍTULO 6	193
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	193
APÊNDICE A	194
ANEXO A	209

NOMENCLATURA

% = percentagem

%Ubs = teor de umidade em relação à base seca

(F) = fumigado

(NF) = não-fumigado

Δm = massa ganha (g)

Δp = diferença de pressão (kPa)

Δt = diferença de permeação (dias)

μm = micra

A = área do corpo de prova (cm²)

ABPO = Associação Brasileira de Papelão Ondulado

Abs = absorção de água (g/m²)

AP = ácido palmítico

aw = atividade de água

C = concentração mássica de umidade (cte)

CBM = carbono em biomassa microbiana

CD = cross direction (direção longitudinal)

C_G = constante de Guggenheim

CH₄ = metano

CO₂ = dióxido de carbono

cm = centímetro

DA = grau de acetilação

DD = grau de desacetilação

DP = desvio padrão

E = resistência ao esmagamento (kpa)

F = força (Kgf)

FA = fração molar de N-acetilglucosamina

Fe(NH₄) (SO₄) = sulfato ferroso amoniacal

GLcNAc = N-acetilglucosamina

GlcN = N-glucosamina

gH₂O/m² = grama de água dividido por metro quadrado

H₂SO₄ = ácido sulfúrico

H₃PO₄ = ácido fosfórico

HCl = ácido clorídrico

H_l = calor de condensação da água pura

H_m = calor de sorção da primeira camada

H_n = calor de sorção das multicamadas

J/m² = Joule dividido por metro quadrado

K = constante da equação (cte)

kgf = kilograma força

kN/m = kilonewton dividido por metro

KOH = hidróxido de potássio

kPa = kilo pascal

Kraft C3 = Papel Kraft revestido com solução de quitosana 3%

Kraft C4 = Papel Kraft revestido com solução de quitosana 4%

Kraft CF = Papel chitosan free

MD = machine direction (direção de fabricação)

Mf = massa final do corpo-de-prova

Mi = massa inicial do corpo-de-prova

Ms = massa seca do corpo-de-prova

Mu = massa úmida do corpo-de-prova

Mw = massa molar

PA = ácido palmítico (palmitic acid)

pA = picoAmpere

PVA = permeabilidade ao vapor d'água

$q(\text{CO}_2)$ = quociente metabólico ou respiratório

R = coeficiente de regressão

R^2 = coeficiente de correlação

rpm = rotações por minuto

SA = ácido esteárico (stearic acid)

Sw = peso da amostra de solo

t = fator de diluição

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

UR = umidade relativa (%)

v/v = volume/volume

V_F = volume de indicador fenolftaleína

V_M = volume de indicador metilorange

W = massa (g)

w/w = weith (peso) dividido por weith (peso)

$WVPR$ = water vapor permeability

X_{bs} = teor de umidade (kg/kg)

X_m = teor de umidade

X_m = umidade da monocamada

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

No processo de armazenagem, existem vários fatores que influenciam o tempo de vida útil dos produtos tais como, atmosfera interna gasosa, umidade relativa, deterioração microbiológica e outros. Praticamente todos os produtos necessitam de proteção, a embalagem tem como um dos seus principais objetivos a proteção dos produtos durante o transporte, manuseio e estocagem. O mercado está sempre em busca de novos materiais, visando melhorias contínuas na eficiência e funcionalidade das embalagens. Adicionalmente, o aumento da consciência ambiental sugere a substituição das embalagens elaborada à base de polímeros sintéticos por polímeros renováveis e biodegradáveis.

A embalagem é o termômetro da produção de bens econômicos não duráveis, com aplicações versáteis em diversos setores, em particular, quando oriunda de material biodegradável. Neste sentido a celulose ocupa lugar de destaque no mercado de embalagens de papel.

O papel compreende essencialmente ligações transversais espontâneas entre fibras da celulose por ligações de hidrogênio. Estas ligações de hidrogênio na celulose e seus derivados são muito importantes e influenciam suas propriedades físicas e químicas (Kondo *et al.*, 2008).

Durante o processo de fabricação, o papel é manufaturado a partir de uma pasta composta geralmente de 99% de água e 1% de fibra da polpa (Haslach, 2000); a fibra da polpa é produzida por microplaquetas de madeira pela hidrólise ácida ou alcalina, sendo que a lignina na polpa de madeira é dissolvida e removida por lavagens, até que resultem somente fibras da celulose (Fellows, 2000). Como as fibras retêm água, estas se apresentam inchadas flexíveis e capazes de deformação plástica. À medida que a água é perdida, as fibras sofrem uma retração, ao mesmo tempo que se ligam entre si espontaneamente. Sem estas ligações naturais, a folha de papel não teria resistência suficiente (Phillipp & Almeida, 1988).

A resistência mecânica do papel não depende somente do tamanho e da resistência individual de cada fibra, mas também do modo como elas estão dispostas. A qualidade do papel, por sua vez, é consequência da natureza das fibras, pois estas variam conforme a matéria prima vegetal, com diferenças entre si na sua forma estrutural, tamanho e pureza. A celulose de fibra curta proporciona um papel com melhor formação e acabamento, indicado para fins de impressão e escrita, enquanto a celulose de fibra longa concede ao papel alta resistência mecânica, característica necessária para embalagens tais como, caixas de papelão ondulado (Ardito, 2000). As embalagens de papelão ondulado são constituídas de estrutura formada por um ou mais elementos ondulados (papel miolo) fixados a um ou mais elementos (papel capa), por meio de adesivo aplicado no topo das ondas (ABNT, 1983). O papel capa, utilizado na confecção de placas de papelão, também denominado “capa externa” e “capa interna” é classificado como papel Kraft.

A folha de papel Kraft é constituída por uma matriz estrutural interligando cadeias de celulose e não-celuloses (hemicelulose e lignina) por ligações de hidrogênio. O baixo custo deste material favoreceu sua aplicação no setor de embalagens (eletrônicos, alimentícios, farmacêuticos e outros), porém a natureza hidrofílica da celulose faz com que seja menos resistente a água. A absorção de umidade reduz as propriedades mecânicas, ocasionando o colapso das caixas durante o armazenamento e a distribuição (Rhim *et al.*, 2006).

Sistemas inovadores estão sendo desenvolvidos e aplicados em vários países para fornecer garantia e ajudar a melhorar o desempenho das embalagens. Sistemas de embalagens biodegradáveis podem ser obtidos a partir de polímeros naturais, ou seja, filmes flexíveis elaborados à base de macromoléculas biológicas que caracterizam-se por serem biodegradáveis e/ou comestíveis dependendo dos aditivos (Shahidi *et al.*, 1999). Dentre as diversas aplicações de polímeros naturais podemos citar os filmes formados a partir de quitosana.

A quitosana, proveniente da desacetilação da quitina, é um polissacarídeo abundante e natural obtido do descarte da indústria pesqueira. Caracteriza-se por ser de origem renovável, biodegradável e ter a capacidade de formar filmes resistentes, flexíveis, de difícil rompimento, além de promover barreira efetiva a oxigênio. É constituída pela sequência linear de açúcares monoméricos β -(1-4)-2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina) e glucosamina. A quitosana pertence à primeira família dos “compostos verdes” podendo competir com polímeros não biodegradáveis em diferentes campos industriais, como por exemplo, na área de embalagens (John & Thomas, 2008). Entretanto, os filmes de quitosana apresentam alta permeabilidade ao vapor d’água, que pode ser reduzida com a incorporação de um composto hidrofóbico (lipídio), formando um filme emulsionado e reduzindo a afinidade da matriz com moléculas de água (Wong *et al.*, 1992).

A aplicação de filmes de quitosana como revestimento em folhas de papel Kraft poderia ser uma alternativa aos sistemas de embalagem que usam frequentemente polímeros sintéticos como revestimento. As vantagens são sua biodegradabilidade e reciclagem, que poderiam reduzir a quantidade de desperdício.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo material de embalagem composto de papel Kraft com revestimento de filme de quitosana e papel Kraft com revestimento de filme de quitosana contendo ácido palmítico, estudando algumas propriedades como: homogeneidade do revestimento, propriedades mecânicas, propriedades de barreira a umidade, capacidade de absorção de água e biodegradabilidade.

1.3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1. Quitina e Quitosana

A quitina, precursora da quitosana, é uma fibra natural abundante na natureza, sendo o principal componente estrutural do exoesqueleto de invertebrados e da parede celular de fungos (Shahidi *et al.*, 1999). É constituída por uma seqüência linear de açúcares monoméricos β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglucosamina) e glucosamina, cuja desacetilação resulta em polímero com menor fração de acetilação denominado quitosana (Muzzarelli, 1996).

Para diferenciar os dois biopolímeros, costuma-se definir como quitosana o polímero com F_A (fração molar de N-acetilglucosamina) abaixo de 40%. Compreende-se geralmente que a quitina é um polímero pertencente a um grupo de GlcNAc (Glucosamina acetilada), visto que, a quitosana também pertence a esse grupo Glucosamina (GlcN), porém menos acetilada. Outros termos podem ser confundidos na literatura, tais como o grau de acetilação (DA), grau de desacetilação (DD ou DDA), ou o grupo residual de acetil, por sua solubilidade em solução aquosa de ácido acético (1%). Assim, se o polímero contém GlcNAc em valores até 40% ou seja, F_A igual a 0,4, é solúvel em ácido acético 1% (m/v), logo, é denominado quitosana (Figura 1) (Peter, 2002a).

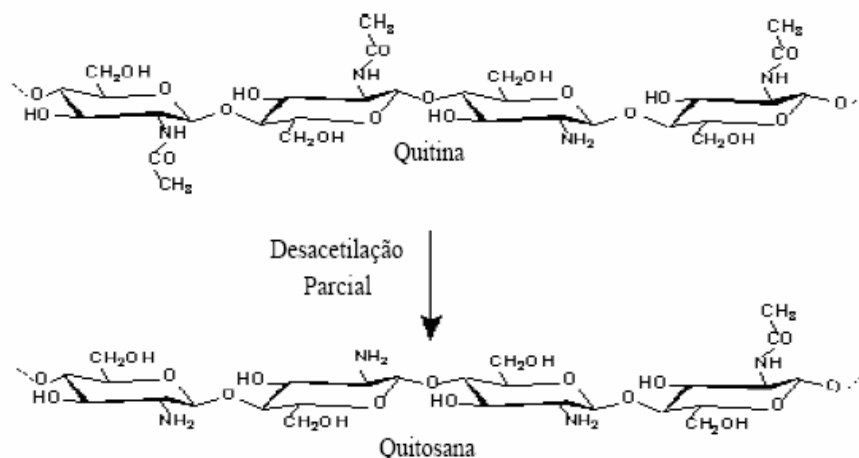


Figura 1: Processo de desacetilação da quitina.

A quitina retirada da cutícula de insetos é acetilada em 90% ou $F_A=0,9$. A quitosana é produzida seguindo uma sequência de processos tais como: desproteínização, desmineralização e desacetilação. Sua massa molar depende das condições do processo de desacetilação (Peter, 2002b).

A quitosana é um polissacarídeo que exibe numerosas propriedades físico-químicas e biológicas, encontrando aplicações em diferentes campos: agricultura, cosméticos, alimentos, médico-farmacêuticos, além da capacidade de inibir o desenvolvimento de alguns microrganismos (Dodane *et al.*, 1999), devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividade (Peter, 2002a).

A versatilidade da quitosana se estende desde o custo, às suas variadas formas de aplicação como bioadesivos, filmes, hidrogéis, micropartículas e outros (Dodane *et al.*, 1999).

1.3.2. Filmes de Quitosana

A quitosana quando diluída em solução aquosa ácida pode formar filme, usado para revestimento de superfícies (Muzzarelli & Vincenzi, 1997). A formação dos filmes é influenciada pelo pH, força iônica, tipo de solvente (ácido), adição de plastificante, sendo variáveis controladas de acordo com as propriedades mecânicas e porosidade da membrana desejada (Arvanitoyannis *et al.*, 1998).

Os filmes de quitosana foram estudados por diferentes grupos de pesquisa, tendo sido caracterizados quanto a elasticidade, flexibilidade e terem difícil rompimento, além disto formam uma matriz filmogênica compacta, com ausência de poros ou falhas e com coloração levemente amarelada (Butler *et al.*, 1996). Chen *et al.* (1996) classificaram como antimicrobianos, sendo embalagens ativas que protegem a superfície do produto, além de formar uma cobertura semipermeável que modifica a atmosfera interna, decrescendo a taxa de respiração em produtos alimentícios. Em comparação com filmes poliméricos comerciais, o filme de quitosana apresenta uma eficiente barreira de permeação de gases (Pinotti *et al.*, 2007).

A presença de água neste polímero hidrofílico influencia a maneira em como gás permeado e difundido, destacando sua relativamente baixa resistência à barreira de vapor d'água (Despond *et al.*, 2001).

1.3.3. Filmes Emulsionados

Emulsões consistem em um sistema coloidal heterogêneo com pelo menos um líquido imiscível disperso em outro na forma de pequenas partículas, envolvidas por um filme contínuo de surfactante, que estabiliza a fase emulsionada (não contínua), evitando a floculação e coalescência. A estabilidade do sistema emulsionado depende do balanço entre as forças intermoleculares atrativas das moléculas no filme e as forças repulsivas na superfície externa. Agentes emulsificantes, geralmente são adicionados para a formação de

uma emulsão estável, ou as partículas lipídicas são finamente quebradas por uma homogeneização rigorosa. A estabilidade da emulsão é influenciada pela morfologia do filme, ou seja, pelas características da fase contínua (viscosidade, pH, força iônica) e da fase dispersa (tamanho e densidade da partícula lipídica) (McHugh *et al.*, 1993).

O filme emulsionado caracteriza-se pela presença de um lipídio na matriz contínua, que estabelece um caminho mais tortuoso ou um aumento na distância da difusão das moléculas quando comparada com uma matriz composta somente por substância hidrofílica (Klitzing & Müller, 2002). Os polímeros atuam como surfactantes macromoleculares em emulsões, pois apresentam a característica de estabilizar, formando um filme viscoelástico na interface óleo-água. A formação deste depende de interações não covalentes como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e eletrostáticas, e ligações covalentes entre as moléculas (Damodaran & Anand, 1997).

Na solução filmogênica, os polímeros são parcialmente imobilizados na interface com as partículas lipídicas emulsionadas, ou seja, os segmentos poliméricos apresentam uma menor mobilidade, reduzindo a difusividade da água através do polímero interfacial, diminuindo a permeabilidade ao vapor d'água (McHugh & Krochta, 1994). A afinidade lipídio-polímero depende da estrutura e polaridade dos mesmos, da concentração de lipídio, pH, força iônica, viscosidade e temperatura (Callegarian *et al.*, 1997).

A permeabilidade ao vapor d'água de embalagens pode ser melhorada pela incorporação de um composto hidrofóbico na matriz filmogênica. A diminuição da transferência de umidade ocorre pela redução da afinidade pela água e modificação na estrutura filmogênica. Alguns autores já trabalharam com filmes emulsionados e/ou a incorporação de aditivos à matriz filmogênica de quitosana (Tabela 1).

Tabela 1 – Incorporação de diferentes aditivos em filmes de quitosana

Título	Autor	Objetivo	Material Utilizado	Resultados
Characterization of chitosan–oleic acid composite films	Vargas <i>et al.</i> , (2009)	Estudo do Impacto da adição de ácido oléico nos filmes de quitosa.	1% (m/m) de quitosana com DD de 82.7 % solubilizada em solução de 1% (v/v) de ácido acético glacial juntamente com 0.1% (m/m) de Tween 80® (um sorbato). Depois de 8h de agitação foram adicionados ácido oléico para obter-se 0,1,2 e 4 % (v/v).	A adição de ácido oléico não resultou em efeitos significativos no TPVA para 79% de UR, mas para UR 53% a redução foi significativa, diminuindo os valores de TPVA com o aumento da concentração do ácido, para experimentos realizados a 5°C. A adição de ácido oléico reduziu as propriedades mecânicas do filme em cerca de 30%.
Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films	Srinivasa <i>et al.</i> , (2007)	Estudo das propriedades mecânica e de permeabilidade do filme de quitosana com plastificantes e ácidos graxos	1% (M/V) em massa de quitosana com DD de 78% foi dissolvida em 0,5% (v/v) de ácido acético. Foram adicionados também 0,5% de plastificantes (glicerol, sorbitol e PEG) e ácidos graxos (ácido palmítico e esteárico). Acima dessa concentração encontrou-se dificuldade para dissolução e confecção do filme.	Com a adição dos plastificantes, a resistência à tração dos filmes foi reduzida em 50%, com exceção do PEG aonde esta se manteve constante, enquanto o alongamento teve aumento 3 vezes. A adição de ácidos graxos reduziu tanto a resistência à tração em 50% como o alongamento. O PEG e os ácidos graxos não alteraram o TPVA, mas outros plastificantes reduziram esta taxa em 50%.
Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation	Khalid <i>et al.</i> , (2008)	Estudo da influência do DD, adição de glicerol e Tween 20 nas propriedades mecânicas e de permeabilidade	Quitosana com DD 60,9% e 96%, foram dissolvidas em água em uma concentração de 1%(m/m) com 1%(m/m) de ácido acético, a solução foi agitada por 1h. A seguir foram adicionados 20g de glicerol para 100g de quitosana com agitação por 10 min. Foram adicionados ainda 5g de Tween para 100g de quitosana com agitação vigorosa por 10 min. Soluções de quitosana pura, com glicerol, com Tween e com ambos aditivos foram testadas a seguir.	Foi observado aumento de 10% da espessura do filme para cada aditivo e de 30% quando todos foram utilizados. Tween não afetou a permeabilidade à vapor de água do filme, enquanto que a presença do glicerol a aumentou em 50% Glicerol reduziu a resistência à tração em 40%, enquanto a de Tween reduziu a resistência à tração somente da quitosana com DD 96% em 10%. Foi observado redução do alongamento na presença de Tween (cerca de 50% para quitosana com DD de 96% e de 20% para quitosana com DD 60,9%) enquanto o glicerol promoveu aumento do alongamento em 60% para a primeira quitosana e 30% para a segunda.
Improvement of Water Barrier Property of Rice Starch-chitosan Composite Film Incorporated with lipids	T. Bourtoom and M.S. Chinnan <i>et al.</i> (2009)	Analisar a influência da adição de diferentes lipídios em diversas concentrações nos filmes de quitosana e amido de arroz nas propriedades mecânicas e de permeabilidade destes filmes.	Foram preparadas soluções de 2%(m/v) de amido do arroz dissolvido em água até gelatinização (85°C por 5min), resfriada à 27°C. Dois por cento (m/v) de quitosana dissolvida em de ácido acético 1% (v/v) e filtrada. O filme foi formado pela mistura de volumes iguais das duas soluções descritas. Sorbitol (50% dos sólidos totais), lipídios (óleo de palma, ácido oléico e margarina) foram adicionados totalizando de 10 a 50% de sólidos totais e homogeneizados vigorosamente (20.000 rpm) por 2 min. Os filmes foram acondicionados em um dessecador com 60% de UR.	Obteve-se com o aumento da porcentagem de gordura (de 10% a 50%) • redução da resistência à tração de 25%, • redução do alongamento em 20% para as gorduras líquidas • aumento em 30% para a margarina com • redução do TPVA de 20% para o óleo de palma, • redução do TPVA em 10% para adição de ácido oléico • redução do TPVA em 40% para adição de margarina. • redução da solubilidade do filme em 20%.

Filmes formados somente a base de lipídios, promovem uma boa barreira à umidade, mas frequentemente para a obtenção destes filmes é necessário a utilização de solventes orgânicos ou altas temperaturas, bem como apresentam propriedades mecânicas ruins. Shellhamer & Krochta (1997), relataram que a permeabilidade e as propriedades mecânicas são influenciadas pelo tipo de lipídio utilizado. Gontard *et al.* (1995) encontraram problemas na aplicação de filmes lipídicos, como baixa adesão, característica heterogênea e quebradiça, susceptibilidade à oxidação e propriedades organolépticas não aceitáveis. A interação entre polímero e lipídios na interface depende da homogeneização e tamanho da partícula lipídica (Jost *et al.*, 1986).

Filmes de quitosana apresentam excelente barreira ao oxigênio, mas baixa barreira à umidade (alta permeabilidade ao vapor d'água), característica de filmes a base de polissacarídeos, uma vez que são constituídos por unidades glicosídicas, possuindo em média três grupos hidroxil, podendo formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, e da mesma maneira o oxigênio atômico e glicosídico (Whistler & BeMiller, 1999). Além disto, moléculas de quitosana interagem com ácidos graxos, como ácidos oléico, linoléico, palmítico, esteárico, principalmente por interações iônicas (Muzzarelli & Vincenzi, 1997; Yoshida *et al.*, 2009; Cárdenas *et al.*, 2008). A incorporação de 0,75% de ácido láurico em filmes de quitosana não provocou efeito na difusão de ácido acético através dos filmes, mas para a concentração de 1,0%, o coeficiente de difusão diminuiu significativamente quando comparados com filmes somente à base de quitosana, explicado pela diminuição da hidratação do filme na presença do composto hidrofóbico. Já filmes em que cinamaldeído foi também adicionado, foi observado que apenas 0,5% de ácido láurico reduziu o coeficiente de difusão (Quattara *et al.*, 2000).

Prondpran *et al* (2007) produziram filmes emulsionados de quitosana com óleo de palma em substituição ao glicerol obtendo aumento da resistência à tração e redução na permeabilidade ao vapor d'água.

Wong *et al.* (1992) adicionaram diferentes tipos de lipídios em filmes de quitosana (ácido láurico, ácido palmítico, ácido octanóico, ácido butírico e metil laurato), obtendo menores valores de permeabilidade ao vapor d'água com ácido láurico (redução de 49%), não apresentando proporcionalidade desta propriedade com o tamanho da cadeia e hidrofobicidade do ácido graxo. A permeabilidade a gases, quanto à transferência de CO₂ e O₂ aumentou na presença de ácido láurico e de ácido palmítico.

Ruiz-Ramos *et al.* (2006) prepararam filmes de quitosana emulsionados com goma mesquita. Eles observaram que utilizando polieletrólitos de cargas opostas como agentes estabilizantes, permitindo a modificação da camada adsorvedora do biopolímero ao redor das partículas da fase dispersa. Com esta formulação, observaram aumento na estabilidade da coalescência das partículas lipídicas, melhoria das propriedades viscoelásticas e redução das propriedades difusionais dos filmes.

Melhores propriedades mecânicas e de barreira a gás foram obtidas por Sothornvit, (2009) utilizando ácido palmítico em filmes de hidroxipropilmetilcelulose quando esses foram aplicados como revestimento de $3,72 \pm 0,26\text{g/m}^2$ em folhas de papel com gramatura de 80g/m^2 . Concluíram então que tal formulação oferece possibilidade de aplicação nas áreas de embalagem para alimentos e farmacêutica.

1.3.4. Embalagens Celulósicas

Um aumento na consciência ambiental do consumidor tem como resultado uma maior demanda pela substituição de embalagens sintéticas por materiais recicláveis e biodegradáveis. Diferentes materiais recicláveis vêm sendo estudados, mas poucos estão sendo comercializados. As embalagens recicláveis mais utilizadas são as obtidas a partir da celulose, incluindo papelão, papel e cartões (Gällsted & Hendenqvist, 2006).

O papel consiste em uma matriz de fibras de celulose interligadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas nas fibras adjacentes. O tamanho e espessura das fibras variam em função da matéria-prima, do processo de polpeamento e do objetivo da aplicação (embalagem ou papel). A matriz celulósica apresenta porosidade, geralmente reduzida pela incorporação de minerais (Johnston *et al.*, 2005). Em virtude da elevada higroscopicidade, o papel absorve umidade do ambiente, podendo causar perda das propriedades mecânicas originais. Para minimizar este problema, diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas com foco na impregnação de materiais não-higroscópicos e biodegradáveis (Narayan *et al.*, 1999). O desenvolvimento de materiais compostos, papel-polímero, pode combinar suas propriedades distintas (Johnston *et al.*, 2005)

A produção de embalagens de papelão ondulado mostrou um rápido crescimento, acompanhando a revolução industrial e respondendo à elevação da demanda por mais embalagens de transporte, caminhando paralelamente às atividades econômicas. O papelão ondulado é produzido comercialmente em chapas, confeccionadas com papel Kraft, formando uma espécie de sanduíche, constituído de uma capa externa, capa interna e miolo (Figura 2).

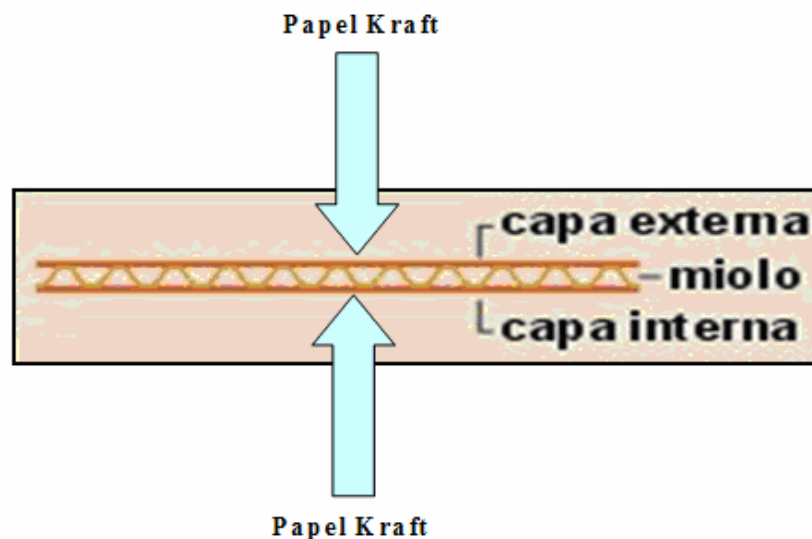


Figura 2 - Chapas de papelão ondulado composta por folhas de papel Kraft

A embalagem de papelão ondulado protege o produto durante a movimentação, transporte, armazenagem e possibilita a exposição em sua própria embalagem de transporte. Dentro da produção anual de papel ondulado (35,9% do total, a maior fatia do mercado, é direcionada aos produtos alimentícios, obrigando o setor a investir em tecnologia e qualidade. No setor alimentício as embalagens são fundamentais em sua modernização pelas vantagens sanitárias, proteção aos produtos, redução de custos e facilidades de transporte. Embalagens adequadas agregam valor aos produtos, ampliam a segurança alimentar e beneficiam produtores, atacadistas, varejistas e consumidores, que recebem produtos de maior qualidade (Peres, 2004). Outro fator de considerável importância é o custo da embalagem, deve-se evidenciar a diferença entre o preço da embalagem e o custo total do sistema em que está sendo usada.

O papel Kraft, por exemplo, é usado como material de embalagem devido ao baixo custo, elevada resistência mecânica ao rasgo e às forças de tensão, propriedades estas explicadas pelas fibras longas da celulose (Barroti, 1988). O processo de produção da polpa de papel Kraft está representado na Figura 3.

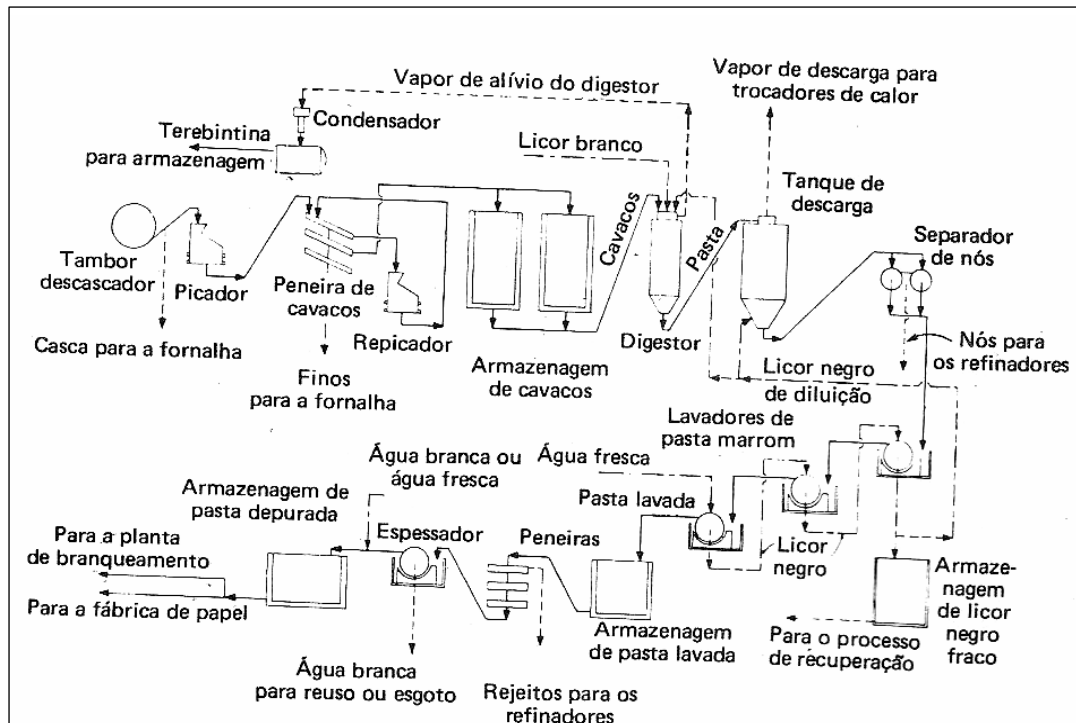


Figura 3- Processo produtivo da polpa Kraft (fonte: Barroti S.L.B., 1988).

A folha de papelão é composta por camadas de papel, por exemplo, Kraft, com cruzamento entre as fibras de celulose. Alguns autores visam aumentar essa ligação como, por exemplo, Kamel *et al.* (2004) avaliaram o efeito da adição de polímeros naturais na confecção de folhas de papel, concluindo que a quitosana era compatível com a fibra de celulose contendo grupos funcionais capazes de formar ligações iônicas ou hidrofóbicas com a superfície da fibra do papel.

Despond *et al.* (2005) concluíram que a baixa barreira à gases de papel pergaminho foi melhorada com a aplicação de uma camada de filme de quitosana (8%, em massa) de baixa massa molar, apresentando melhor eficiência em condições de baixa umidade relativa. A característica hidrofílica do sistema evidenciada pela quitosana foi reduzida pela aplicação de uma nova camada no sistema, de cera de carnaúba.

A eficiência de caixas de papelão com superfície superior revestida com filme de quitosana foi comparada com outras revestidas com filme de polietileno de baixa densidade, para armazenamento de mangas. Os sistemas foram mantidos a $27\pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 65%. Nas caixas de papelão com superfície superior revestida com polietileno de baixa densidade, após 9 dias de armazenamento, os frutos mostraram a ausência de sabor devido a fermentação e ao crescimento de fungos, ao passo que as mangas armazenadas em caixas de papelão com superfície superior revestida com filme de quitosana tiveram vida de prateleira aumentada em até 18 dias sem nenhum crescimento de microrganismos (Srinivasa *et. al*, 2003).

Wieczoreck & Mucha (1997) estudaram a aplicação de uma solução de quitosana com grau de desacetilação igual a 86% em folhas de papel Canson (marca CO, France) e observaram aumento na resistência de propriedades mecânicas (tensão na ruptura e alongamento). O mesmo resultado foi obtido por Kamel *et al.* (2004), ao mergulhar folhas de papel em solução de quitosana, observando aumento na tensão na ruptura e no fator de rasgamento, resultados atribuídos ao maior número de ligações interfibras e a compatibilidade entre a quitosana e as fibras das folhas de papel.

Matsui *et al.* (2004) não encontraram diferenças estatisticamente significativas em papel Kraft revestido e não-revestido com acetato de amido. Resultados semelhantes foram obtidos por Bordenave *et al.* (2007) e Kjellren *et al.* (2006), para o papel revestido com quitosana e com ligeira redução do Módulo Young.

1.3.5. Sustentabilidade - Embalagens Celulósicas

A adoção de práticas sustentáveis na vida de cada indivíduo é um fator decisivo para possibilitar a sobrevivência da humanidade e a continuidade dos recursos naturais. Desta forma, torna-se compreensível a atuação humana frente ao meio ambiente e, por consequência o surgimento do termo “sustentabilidade”. Assim, dentro deste conceito, é

possível compatibilizar os elementos e formas de ação sobre a natureza com a garantia da sobrevivência. É necessário que haja a utilização racional de um recurso qualquer, de modo a se obter elevado rendimento e ainda assim garantir sua renovação/autosustentação.

O conceito de sustentabilidade, devido à sua amplitude não deve ser limitado à visão tradicional, considerando também as dimensões no âmbito social, econômico, cultural e ecológico.

A sustentabilidade ecológica envolve medidas para reduzir o consumo de recursos e a produção de resíduos, introduzindo o uso de tecnologias limpas e poupadoras de recursos naturais, além de definição de regras que permitam uma adequada proteção ambiental (Sachs, 1998). Seguindo esses preceitos, a fim de se adequar ao uso coerente de recursos renováveis, as indústrias têm realizado o estudo do ciclo de vida de seus produtos por intermédio de ferramentas como gerenciamento sustentável e avaliação do ciclo de vida.

Ter o conhecimento da origem das matérias-primas utilizadas, o destino aonde irão os produtos fabricados, os subprodutos e os resíduos de processo, bem como os efeitos das emissões geradas para o ambiente, nada mais é que, ter o conhecimento do ciclo de vida do bem produzido e consumido (Mourad *et al.*, 2002). A Avaliação do ciclo de vida é uma ferramenta que permite avaliar o impacto ambiental potencial associado a um produto ou atividade desde a matéria-prima até o destino final (Coltro *et al.*, 2007). Enquanto ferramenta, através do correto emprego da ACV é possível avaliar a implementação de melhorias ou alternativas para produtos, processos ou serviços; alternativas bem aceitas por empresas que buscam um comportamento ecologicamente correto.

As indústrias têm utilizado a ACV dos produtos, que consistem em balanços materiais e energéticos, desde a extração da matéria-prima até sua destinação final, com o

intuito de se conhecer melhor o produto e sua influência sobre o meio ambiente (Valt, 2007).

No âmbito deste contexto a indústria de embalagem, injustamente penalizada pelas questões ambientais no início da década de 90 (Madi *et al.*, 1998), apresenta hoje diferenças significativas quanto às necessidades e as prioridades das questões ambientais, como é o exemplo da reciclabilidade das embalagens metálicas, embalagens flexíveis; o reaproveitamento e criação de novos produtos oriundos das embalagens laminadas e o uso de energia renovável no processo produtivo das embalagens celulósicas.

A indústria de embalagens celulósicas, derivada do setor de produtos florestais, tem como matéria-prima básica a madeira, material renovável com capacidade de regeneração (Roland *et al.*, 2005). A capacidade de regeneração da madeira nas escalas de tempo é característica única quando comparada a outros materiais (Mourad *et al.*, 2002).

O longo período de degradação de materiais de embalagens atualmente utilizados tornou-se um grande problema ambiental, incentivando o interesse pelo estudo de aplicação de materiais biodegradáveis (Massadier-Nageotte *et al.*, 2006). Assim sendo, o aumento na consciência ambiental do consumidor tem como resultado uma maior demanda pela substituição de embalagens sintéticas por materiais recicláveis e biodegradáveis. Diferentes materiais recicláveis vêm sendo estudados para embalagem, mas poucos estão sendo comercializados. As embalagens recicláveis mais utilizadas são as obtidas a partir da celulose, incluindo papelão, papel e cartões (Gällsted & Hendenqvist, 2006).

O papelão ondulado, considerado a embalagem das embalagens, e, por isso, um dos termômetros da economia. No Brasil, as vendas acumuladas em agosto apresentaram crescimento de 4,3% em relação a outubro de 2007. Chegando a um montante de (200,0)

mil toneladas para (208,5) mil toneladas (Peres, 2008). O papelão ondulado é produzido comercialmente em chapas, confeccionadas com papel Kraft, formando uma espécie de sanduíche, constituído de uma capa externa, capa interna e miolo.

O mercado de embalagens, sempre em busca de novos materiais, visa a constante melhoria na eficiência, funcionalidade e sustentabilidade das embalagens, como é o caso da substituição de revestimentos sintéticos por biodegradáveis aplicados em embalagens de papel.

A aplicação de polímeros naturais nas embalagens vem sendo estudada, devido ao carácter biodegradável dos mesmos. O uso de polímeros naturais pode ser considerado como uma alternativa para a redução e/ou substituição parcial de embalagens plásticas convencionais, por serem originárias de fonte renovável e fácil reciclagem (Lang, 1995).

Diversos polímeros biodegradáveis e renováveis estão comercialmente disponíveis, como os polissacarídeos, proteínas, entre outros, mostrando que podem competir com polímeros não biodegradáveis em diferentes setores industriais como, por exemplo, na área de embalagens (John & Thomas, 2008).

1.3.6. Avaliação do Ciclo de Vida - ACV

A ACV é uma metodologia útil e poderosa para avaliar o desempenho ambiental de um produto ou de um processo usando uma abordagem minuciosa do ciclo de toda a vida dos produtos. (ISO, International Organization for Standardization. ISO 14040, 2006) e (ISO, International Organization for Standardization. ISO 14044, 2006). Existem casos em que, se os dados da ACV estiverem disponíveis para instalações similares múltiplas, seus desempenhos operacionais respectivos podem ser avaliados e as ligações entre a eficiência operacional e impactos ambientais podem ser estabelecidos (Lozano *et al.*, 2009).

1.3.7. O Ciclo do Papel

O futuro para a indústria de papel reflete segurança pois sua matéria-prima é renovável e seu produto é reciclável. Isto faz da indústria de papel candidata ideal para um estudo demonstrativo de suas práticas como parte interessada em realizar mudanças. Se de um lado, a indústria de papel é a principal consumidora de energia, também difere das demais indústrias gerando suas próprias necessidades de energia, queimando subprodutos (resíduos, etc.), gerando fonte de energia renovável e não contribuindo com as emissões de dióxido de carbono. O consumo de água, um dos impactos ambientais mais significativos pode ser minimizado através da reciclagem da água dos efluentes, conforme ilustra a Figura 4.

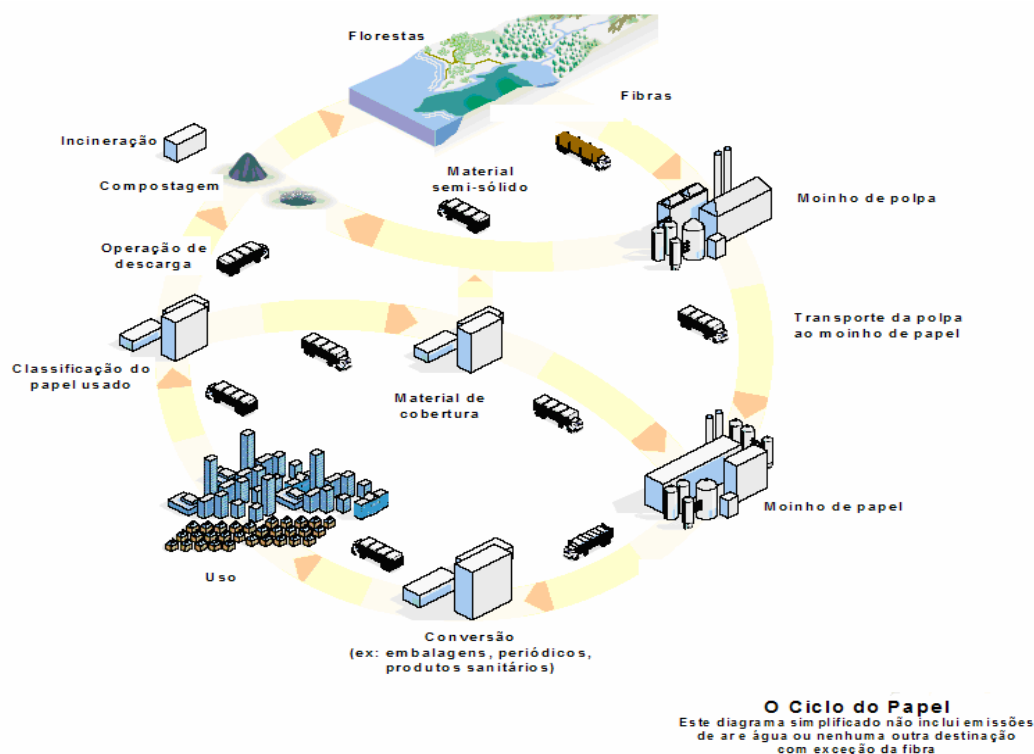


Figura 4 – Ciclo de vida do papel (Fonte: A changing future for paper. International Institute for Environment and Development 3 Endsleigh Street, London, WC1H 0DD. UK).

1.3.8. O Ciclo da Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo que exibe numerosas propriedades físico-químicas e biológicas, encontrando aplicações em diferentes campos: agricultura, cosméticos, alimentos, bioadesivos, filmes ou coberturas, hidrogéis, micropartículas e outros (Dodane *et al.*, 1999), devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioatividade (Peter, 2002a). A quitosana é produzida seguindo uma seqüência de processos tais como: desproteínização, demineralização e desacetilação (Figura 5), seu massa molar depende das condições do processo de desacetilação (Peter, 2002a).

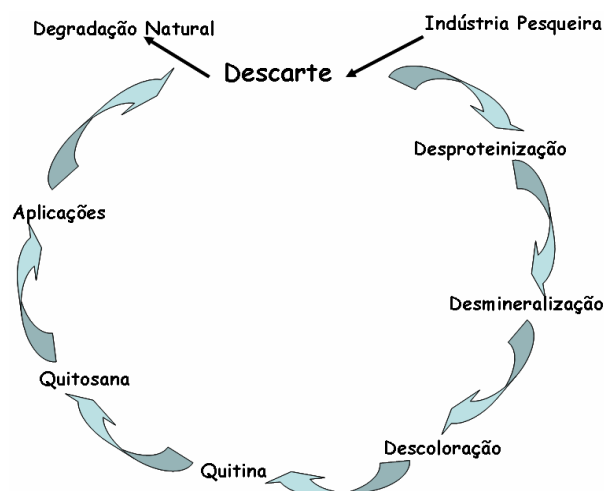


Figura 5 – Ciclo de vida da quitosana.

Devido à sustentabilidade já conhecida do papel, a aplicação de revestimentos à base do polímero natural quitosana apresenta-se como uma alternativa potencial à substituição de polímeros sintéticos.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDITO, E.F.G. Estudo do desempenho de papelão ondulado virgem e reciclado exposto a diferentes condições de umidade relativa. **UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas** - São Paulo - Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2000. Tese (Doutorado).

ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A . E AIBA, S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 37, p. 371-382, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, São Paulo. **NBR 5985**. Papelão ondulado e caixas de papelão ondulado – Terminologia, 1983. 12p..

BARROTI, S.L.B. Celulose e Papel – tecnologia de Fabricação do Papel-*Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo (IPT)*, p. 848-849,1988.

BORDENAVE, N.; GRELIER, S.; PICHAVENT, F.; COMA, V. Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, v. 55, n.23, p. 9479-9488, 2007.

BOURTOOM T. AND CHINNAN M.S. Improvement of Water Barrier Property of Rice Starch-chitosan Composite Film Incorporated with lipids. *Food Science and Technology International*, v.15; n.149, p. 234-239, 2009.

BUTLER, B. L. ; VERGANO, P. J. ; TESTIN, R. F. ;BUNN, J. M. E WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, Chicago, v.61, n.5, p. 953-955,1996.

CALLEGARIAN, F.; GALLO, J-A. Q.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Lipids and biopackaging. *Journal of American Oil Chemistry Society*, Champaign, v.74, n.10, p. 1183-1192, 1997.

CÁRDENAS, G.; ANAYA, P.; PLESSING, C.; ROJAS, C.; SEPÚLVEDA, J. Chitosan composite films. Biomedical applications. *Journal of Material Science: Material Medical*, vol. 19, p. 2397-2405, 2008.

CHEN, M-C.; YEH, G.H-C.; CHIANG, B-H. Antimicrobial and physicochemical properties of methyl cellulose and chitosan films containing a preservative. *Journal of Food Processing and Preservation*. Trumbull, v.20, p. 379-390 , 1996.

COLTRO, L.; MOURAD, A.L.; GARCIA, E.L.C.; QUEIROZ, G.C.; GATTI, J.B.;JAIME, S.B.M. Avaliação do ciclo de vida como instrumento de gestão. *CETEA/ITAL* - Campinas/SP, 2007.

DAMODARAN, S.; ANAND, K. Sulfhydryl-disulfide interchange-induced interparticle protein polymerization in whey protein-stabilized emulsions and its relation to emulsion stability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.45, n.10, p. 3813-3820, 1997.

DESPOND, S.; DOMARD, A.; ESPUCHE, E. Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and reactive humidity. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 39, p. 3114-3127, 2001.

DESPOND, S., ESPUCHE, E., CARTIER, N., DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. *Journal of Applied Polymer Science*, v.98, p.704-710, 2005.

DODANE, V.; KHAN, M. A; MERWIN, J.R. Effect of chitosan on epithelial permeability and structure. *International Journal of Pharmaceutics*, v.182, n.1, p. 21-32, 1999.

FELLOWS, P. In P. Fellows (Ed.), Food Processing Technology. Principles and Practice (2nd ed), Cambridge, England: CRC Press, *Woodhead Publishing Limited*, p. 462-510, 2000.

GÄLLSTEDT, M.; HENDENQUIST, M.S. Packaging-related mechanical and barrier properties of pulp-fiber-chitosan sheets. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p. 46-53, 2006.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-Packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim SBCTA*, Campinas, v.30, n.1, p. 3-15, 1996.

HASLACH, H.W. Jr. The moisture and rate-dependent mechanical properties of paper: A review. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, v.4, p. 169-210, 2000.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14040**. Environmental management – *Life Cycle Assessment* – principles and framework; 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14044**. Environmental management – *Life Cycle Assessment* – requirements and guidelines; 2006.

JOHN, M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v.71, p. 343-364, 2008.

JOHNSTON, J.H., MORAES, J., BORRMANN, T. Conducting polymer on paper fibres. *Synthetic Metals*, v.153, p. 65-68, 2005.

JOST, R., BAECHLER, R., MASSON, G. Heat Gelation Of Oil-In-Water Emulsions Stabilized By Whey-Protein. *Journal of Food Science*, v.51, n.2, p. 440.

KAMEL, S.; EL-SAKHAWY, M. NANDA, A.M.A. Mechanical properties of the paper sheets treated with different polymers. *Thermochimica Acta*, v.421, n.1-2, p. 81-85, 2004.

KHALID ZIANI A.; JAVIER OSES A.; VERONIQUE COMA B.; JUAN Juan I. MATÉ A.* Effect of the presence of glycerol and Tween 20 on the chemical and physical properties of films based on chitosan with different degree of deacetylation. *LWT - Food Science and Technology*, v.41, p. 2159 e 2165, 2008.

KJELLGREN, H.; GÄLLSTEDT, M.; ENGSTRÖM, G.; JÄRNSTRÖM, L. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydrate Polymers*, v.65, p. 453-460, 2006.

KLITZING, R., MÜLLER, H-J. Film stability control. *Current opinion in colloid & interface science*, v.7, p. 42-49, 2002.

KONDO, T.; KOSCHELLA, A.; HEUBLEIN, B.; KLEMM, D.; HEINZE, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. *Carbohydrate Research*, v.343, p. 2600-2604, 2008.

LANG, G.. Chitosan derivatives – preparation and potential uses, In: M.B. Zakaria, Wan Md. Wan Muda, Md. P. Abdullah (Eds.) Chitin and chitosan: The versatile environmentally friendly modern materials. *Collection of Working Papers 28*. Penrbit University Kebangsaan, Malaysia, Anpang Press Adn. Bhd., 1995.

LOZANO, S.; IRRIBARREN, D.; MOREIRA, M.T.; FEIJOO, G. The link between operational efficiency and environmental impacts. A joint application of Life Cycle Assessment and Data Envelopment Analysis. *Science of the Total Environmental*, v.407, p. 1744-1754, 2009.

MADI, L.; MÜLLER, M.; WALLIS, G. Tendências da indústria brasileira de embalagem na virada do milênio, *Brasil Pack Trend 2005*, p. 68 – Campinas/SP, 1998.

MASSADIER-NAGEOTTE, V., PESTRE, C., CRUARD-PRADET, T., BAYARD, R. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, v.91, p. 620-627, 2006.

McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, Chicago, v.58, n4, p. 899-903, 1993.

McHUGH, T.; KROCHTA, J.M. Sorbitol-vs. Glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.42, n.4, p. 841-845, 1994

MATSUI, K.N.; LOROTONDA, F.D.S.; PAES, S.S.; LUIZ, D.B.;PIRES, A.T.N. LAURINDO, J.B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: Analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. *Carbohydrate Polymers*, v.55, p. 237-243, 2004.

MUZZARELLI, R.A.A. Chitosan-based dietary foods. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p. 309-316, 1996.

MUZZARELLI, R.A.A.; E. VINCENZI, M. Chitosans as dietary food additives. In: GOOSEN, M.F.A. Applications of chitin and chitosan. Maryland: *Technomic Publishing Company*, p. 1152-128, 1997.

MOURAD, A.L.; GARCIA, E.E.C.; VILHENA, A. Avaliação do ciclo de vida: princípios e aplicações. *CETEA/CEMPRE* – Campinas/SP, 2002.

NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. *US Patent n° 5,869,647*. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films, 1999.

PERES, P.S. A história do papelão ondulado desde suas origens até os dias atuais www.abpo.org.br, acessado em 18.08.2005.

PERES, P.S. Vendas de Papelão ondulado acumula crescimento de 1,4% até setembro. www.abpo.org.br, 2004. acessado em 18.10.2008.

PETER, M. G. chitin and chitosan from animal sources. In: Biopolymers, Polyssaccharides II: Polissaccharides from Eukaryotes, (A. Steinbüchel series ed.;E.J. Vandamme, S. De Baets and A. Steinbüchel volume eds), v.6, p. 481-574.**Weinheim: Wiley-VCH**, 2002a.

PETER, M. G. Chitin and chitosan in Fungi . In: Biopolymers, Polyssaccharides II: Polissaccharides from Eukaryotes, (A. Steinbüchel series ed.;E.J. Vandamme, S. De Baets and A. Steinbüchel volume eds), v.6, p. 123-157.**Weinheim: Wiley-VCH**, 2002b.

PHILLIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O.; Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação do Papel. Volume II, 2ª ed. **SENAI** - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial; **IPT** - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1988.

PINOTTI, A., GARCIA, M.A., MARTINO, M.N., ZARITZKY, N.E. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. **Food Hydrocolloids**, v.21, n.1, p. 66-72, 2007.

PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; ARTHARN, A. Properties and microstructure of protein-based film from round scad (*Decapтерus maruadi*) muscle as affected by palm oil and chitosan incorporation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.41, p. 605-614, 2007.

QUATTARA, B.; SIMARD, R.E.; PIETTE, G.; BÉGIN, A.; HOLLEY, R.A. Diffusion of acetic and propionic acid from chitosan-based antimicrobial packaging films. **Journal of Food Science**, v.65, n.5, p. 768-773, 2000.

RHIM, J.W.; LEE, J.H.; HONG, S.I. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboard. *LWT-Food Science and Technology*, v.39, n.7, p. 806-813, 2006.

ROLAND, H.; ALTHAUS, H.J.; WERNER, F. Developments in wood and packaging materials life cycle inventories in ecoinvent. *Materials and Agriculture – The ecoinvent database*, Int. J. LCA, v.10, n.1, p. 50-58, 2005.

RUIZ-RAMOS, J.O. PÉREZ-OROSCO, J.P., BAÉZ-GONZALÉZ, J.B., BOSQUEZ-MOLINA, E., PÉREZ-ALONSO, C., VERNON-CARTER, E.J. Interrelationship between the viscoelastic properties and effective moisture diffusivity of emulsion of water vapor permeability of edible films estabilized by mesquite gum-chitosan complexes. *Carbohydrate Polymers*, v.64, p. 355-363, 2006.

SACHS, I. Estratégias de transição para o século XXI-Desenvolvimento e meio ambiental. São Paulo: Studio Nobel –FUNDAP, 1993. Apud Almeida, L.T. Política Ambiental –uma análise econômica. *Campinas: Papirus/UNESP*, 1998.

SCRINIVASA, P.C.; RAMESHB, M.N.; THARANATHAN, R.N.; Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, v.21, p. 1113–1122, 2007.

SCRINIVASA, P.C.; RAMESH, M.N.; KUMAR, K.R.; THARANATHAN, R.N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. *Journal of Food Engineering*, 2003.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEAN, Y.J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science and Technology*, v.10, n.2, p. 37-51, 1999.

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

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

VALT, R.B.G. Ciclo de vida de embalagens para bebidas no Brasil. *Thesaurus Editora* de Brasília-DF. 2007.

VARGAS, M.; ALBORS A.; CHIRALT A.; GONZALEZ-MARTI'NEZ C.; Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids*, v.23 p. 536-547, 2009.

YOSHIDA, C.M.P.; OLIVEIRA-JUNIOR, E.N.; FRANCO, T.T. Chitosan Tailor-made films: The effects of additives on barrier and mechanical properties. *Packaging Technology Science*, v.22, n.3, p. 161-170, 2009.

WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.M. Carbohydrate Chemistry for food scientists. *St. Paul: Eagan Press*, 241p., 1999.

WIECZOREK, A .; MUCHA, M. Application of chitin derivatives and their composites to biodegradable paper coatings. Faculty of process and environmental engineering. *Technical University of Wólezanska*, p. 890-896, 1997.

WONG, D.W.S.; GASTINEAU, F.A.; GASTINEAU, F.A.; GREGORSKI, K.S.; TILLIN, S.J.; PAULATH, A.E. Chitosan lipid films: microstructure and surface energy. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.40, n.4, p.540-544, 1992.

CAPÍTULO 2

Este capítulo corresponde ao artigo submetido.

Arlete B. Reis, Cristiana M.P.Yoshida, Telma Teixeira Franco. Effects of chitosan coating on the properties of Kraft paper. *Packaging Science and Technology*.

Neste artigo é relatada a definição da metodologia utilizada para o revestimento de folhas de papel Kraft com filmes de quitosana e filmes emulsionados de quitosana, intitulados com sistemas de embalagem: papel-filme de quitosana e papel-filme emulsionado de quitosana respectivamente, bem como a avaliação da qualidade do revestimento. Para tanto, foi realizado o estudo das variáveis: concentração de quitosana, concentração e tipo de lipídio, homogeneidade do revestimento.

EFFECTS OF CHITOSAN COATING ON THE PROPERTIES OF KRAFT PAPER

Chitosan – Kraft paper

Arlete B. Reis^{1,4}, Cristiana M. P. Yoshida^{1,3}, Ana Paula Correia Reis², Telma T. Franco^{1*}

¹ School of Chemical Engineering – State University of Campinas ,UNICAMP, – P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas – SP, Brazil

² ITAL – Institute of Food Technology – CETEA – Packaging Technology Center, Av. Brasil, 2880, Jd. Brasil, PO Box 139, 13070-178, Campinas – SP, Brazil.

³Federal University of São Paulo – Department of exact and Earth Science, Av. Prof. Artur Riedel, 275, Jardim Eldorado, CEP.: 09972-270, Diadema-SP- Brazil

⁴Federal University of Vale do Jequitinhonha and Mucuri – Institute of Science and Technology, CEP.: 39100-000, Diamantina-MG, Brazil

* Author for correspondence: franco@feq.unicamp.br Phone: 55-19-35213966, Fax: 55-19-35213965

ABSTRACT

The effects of chitosan-lipid coating on Kraft paper were studied. Different chitosan concentrations and lipid additions were evaluated for moisture barrier and mechanical and structure properties of chitosan-Kraft paper systems. The novelty of this paper is the formation of its packaging system, which combines a biodegradable polymer (chitosan) and a hydrophobic compound (palmitic acid or stearic acid) with a widely used packaging paper (Kraft paper). Chitosan is a natural polymer characterized by its biodegradability and capacity to form resistant, elastic, flexible films. Chitosan solutions (3.0% and 4.0% w/w) were obtained and applied as a coating on Kraft paper sheets with and without lipids (palmitic acid or stearic acid, 0.25, 1.0, and 2% w/w) in the filmogenic matrix. Vapor barrier rate, mechanical properties, air resistance, and microstructure were determined. The presence of lipids reduced the water vapor permeability rate by 48% and the water absorption capacity by 40% as compared to those of uncoated Kraft paper. The mechanical properties of packaging materials such as tensile strength, stiffness and tear strength were also determined.

Keywords: chitosan film, Kraft paper, lipid, coated paper, mechanical properties, moisture barrier

2.1. INTRODUCTION

The packaging sector contributes significantly to the world economy and is growing rapidly in some European countries, such as France and Italy, with sales of about €20 billion and a workforce of 120,000¹. There will always be specialized and unavoidable needs, but it should be routine for designers and marketers to consider packaging at an early stage to minimize costs and environmental impacts². According to Bramklev³, in order to avoid misunderstanding, the word “packaging” is usually used as a synonym for “package” and for the process associated with “package”. “Packaging” is defined by this author as a man-made physical product is which an artifact that can be used to protect, to contain, to handle, and to inform. Industries related to this field are always seeking new materials to improve the efficiency and functionality of packaging systems. Paper is a biodegradable material widely applied on packaging sector⁴. Paper is essentially comprises spontaneous crosslinks between cellulose fibers by hydrogen bondings. The formation of hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives is considered to be one of the most important factors influencing their physical and chemical properties⁵. Paper is manufactured from a slurry generally composed of 99% water and 1% pulp fiber⁶; the pulp fiber is produced from wood chips by acid or alkaline hydrolysis, in which lignin in wood pulp is dissolved and removed by washing to leave only cellulose fibers⁷. Cellulose is the organic material that can be regrown most quickly and has outstanding properties and useful applications⁸; cellulose fibers for papermaking are microporous with a pore size range from 0.1 to 3 Å°. The structure of the fiber and the morphology of the fibrous matrix are generally modified during the paper manufacturing process, i.e. porosity of the cellulose matrix is changed⁹.

Kraft paper is widely used in packaging applications but its porous structure makes it highly permeable to gases¹⁰ and it is formed of a structural matrix that connects cellulose and non cellulose chains (hemicellulose and lignin) by hydrogen-bondings. Its low cost favors its application in the packaging sector (electronics, food, pharmaceuticals, etc.). It is still necessary to search for solutions to improve mechanical properties, moisture, gas rrier and water absorption capacity. These properties directly influence the integrity and quality of packed products. The water vapor barrier and water resistance properties may be improved by changing the wettability of paper surface with sizing agents or through coating with hydrophobic materials such as paraffin wax, polyethylene (PE), polyethylene terephtalate (PET) and polybutylene terephtalate (PBT)^{11,12}. Therefore, proteins (whey protein, calcium caseinate, wheat gluten) and polysaccharides (cassava starch, corn starch, chitosan) based films can potentially act as an alternative to reduce the synthetic polymers for coating cellulose based packaging providing an environmentally friendly package system.^{13,14,4,15,12}

Chitosan is an abundant, natural polysaccharide obtained from fishing industry waste. It comprises a linear sequence of monomeric sugars β -(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose (N-acetyl glucosamine-GlcNAc) and glucosamine derived from chitin deacetylation. Chitosan is a good candidate for partial replacement of synthetic polymers due to its renewable source and biodegradability, capacity to form resistant, elastic and flexible films¹⁶. Chitosan films also provide an efficient oxygen barrier; however, they are a poor water vapor barrier, which can be improved by incorporation of a hydrophobic

compound (i.e. lipid), forming an emulsified film. Lipids, stearic, oleic, linoleic and palmitic acids in chitosan films reduces the matrix affinity for water molecules.^{17,18,19,20,21,22}

The application of chitosan as a coating on Kraft paper sheets could be an alternative to bilayer commercial systems that often use synthetic polymers as coating. Advantages are its biodegradability and recyclability, which could reduce the amount of waste^{17,19,20}, and is readily compatible with paper matrix. The combination of chitosan with paper is not new. It has been used as an additive of papermaking and for surface treatments improving the paper properties. Chitosan coating (0-30g/m²) adhered well to Kraft paper (342g/m²) and reduced the oxygen permeability¹². The chitosan incorporation in the stock solution of paper making process resulted in a better paper consistency and provided good mechanical and gas barrier properties²³. Generally, the origin of natural polymers became biobased coatings typically hydrophilic and have limited liquid-water and water vapour barrier properties.²⁴ This could be improved incorporating hydrophobic substances such as natural waxes, fatty acids, surfactants and resins. The impermeability has been improved in this way in various composite films made from protein or polysaccharides: for example, in whey protein films, by incorporating acetylated monoglyceride²⁵, palmitic and stearic acids²⁶, and in chitosan films, with lauric acid, palmitic acid, octanoic acid, butyric acid, methyl laurate, acetylated monoglycerides and propylene glycol monoesters.²⁷ It was not found in the literature a report that combines an emulsified chitosan coating with Kraft paper.

The aim of this work was to develop a biodegradable packaging material combining chitosan emulsified film and Kraft paper and to analyze the effects of chitosan concentration and lipid concentration on bilayer packaging properties (coating homogeneity, mechanical properties, moisture barrier properties, and water absorption capacity).

2.2. MATERIALS AND METHODS

2.2.1. Materials

Chitosan (Primex, ChitoClear®, lot TM 2227, Iceland), acetic acid (Synth, Brazil), stearic acid (Synth, Brazil), palmitic acid (Synth, Brazil) and Kraft paper sheet having a grammage of 200g/m² (Klabin, Brazil) were used.

2.2.2. Methods

Chitosan solubilization

The chitosan filmogenic suspensions were prepared by dispersing 3.0% and 4.0% chitosan (w/w) in aqueous acetic acid under continuous agitation. The stoichiometric amount of

acetic acid was calculated from the weight of the sample, taking account of the degree of acetylation of the chitosan (DA=18%), to achieve protonation of all the NH_2 sites. The dispersion was stirred until the chitosan was fully dissolved.

Chitosan emulsion

The emulsified filmogenic suspension of 4% chitosan (w/w) was obtained by adding palmitic acid (PA) at different concentrations (0.25, 1.00, and 2.00% w/w) under continuous agitation. Lipids were liquefied by heating to temperatures above their melting points (temperature of solution was 90°C). The solution was emulsified in a power stirrer (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brazil) at 5,000 rpm for 10 minutes. Then, the same procedure was adopted for the addition of stearic acid (SA) 2.0% (w/w) concentration.

Kraft Paper/Film Packaging Systems

Sheets of Kraft paper (0.045m^2) were coated with filmogenic suspensions of chitosan equivalent to 2.6 or 3.5g/m^2 (each coated sheet) using a $40\mu\text{m}$ wire bar coater (TKB Erichsen, Brazil). The coated paper sheets were dried at over $T=200^\circ\text{C}$ for 1 minute.

Scanning Electron Microscopy

Kraft paper sheets, both uncoated and coated with 2.6 and 3.5g/m² chitosan, were cut and the microstructure was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) with LEO equipment, model LEO 440i, under the following conditions: tension = 15KV, distance = 25mm, current = 200pA and vacuum = 1,10⁻⁵ torr.

Coating Evaluation – Colored Solution Penetration

Uncoated and coated Kraft paper was cut in a 10x10 cm sheets 0.5% of rhodamine in isopropanol solution was applied to the whole coated paper sheet, using a cotton swab held by metallic tweezers. The sample was maintained in a vertical position and dried in an oven at 50°C overnight. The uniformity of coating was evaluated by the presence of reddish spots on the opposite surface, indicating leak or capillary penetration of the solution.²⁸

Pre-conditioning

The uncoated and coated Kraft paper sheets were previously conditioned at 23±1°C and 50±2% relative humidity had been before analysis, in accordance with ASTM D 685-93 standard method²⁹.

Water Vapor Permeability Rate (WVPR)

WVPR was determined based on standard gravimetric method E96-05³⁰. The coated paper sheets were fixed on the top of an aluminum capsule containing a hygroscopic salt (calcium carbonate). These capsules were weighed and placed in a chamber at 23°C and 75% relative humidity. The effective permeation area was 50 cm². The test was performed by periodical weighing. The results were expressed in gH₂O/(m² day). There were at least five replicates per experiment and one control.

Water Absorption – Cobb Test

Water absorption capacity was determined in accordance with standard T 441 om-90³¹. The weight gain was measured in Mettler AE 163 analytical scales. The results were expressed in g/m². There were at least ten replicates per experiment.

Paper Moisture Content

The moisture content of the uncoated and coated Kraft paper sheets was determined by standard method ASTM D644-94³². A test specimen of approximately 2g had been previously weighed and placed in the oven at (105°C ± 2°C) until constant weight was attained. The sample dry weight was determined and the moisture content was expressed in

percentage (%) of water loss in relation to the initial sample weight. Analyses were performed in triplicate. Results were expressed in (gH₂O/100 g paper).

Air Resistance– The Gurley Method

Air resistance was determined based on standard method ASTM D726-94³³. The sample was cut, fixed in the porosimeter, and submitted to air pressure. The time required for the passage of 100mL of air through the paper surface was measured in a Gurley-type (Mod. PGH-T, Regmed, Brazil). The results were expressed in seconds/100mL. There were at least ten replicates per experiment.

Tensile Properties

The tensile properties were determined as specified in ASTM D823-93³⁴. Uncoated and coated Kraft paper were cut into sheets with a width of 15.0±0.1mm and a length of 180.0±0.1mm, machine direction (MD) and cross direction (CD), using a guillotine (Regmed, Brazil). Tensile properties were measured by a dynamometer (Mod. D-21, Regmed, Brazil) using a 500N load cell and a speed of 20mm/min. Tensile initial grip separation was set at 180 mm. The tensile strength was expressed in kgf/15mm and elongation was calculated from the difference in distance between grips holding the samples before and after break. There were at least ten replicates per experiment.

Taber Stiffness

Taber stiffness was determined by standard method T489 om-92³⁵. Uncoated and coated Kraft paper were cut into sheets 38 x 70 mm in the machine direction (MD) and the cross direction (CD) using a guillotine (Regmed, Brazil). Taber stiffness was measured at an angle of 15° using Taber stiffness equipment (Mod. RI 5000, Regmed, Brazil). Results were expressed in mN. There were at least ten replicates per experiment.

Tear Strength – The Elmendorf Method

Tear strength was determined in accordance with standard T414om-88³⁶. Test specimens were cut to a size of 50.0 a 76.0 mm in the machine direction (MD) and the cross direction (CD) by using a duly calibrated mold. Then tear strength was evaluated using an Elmendorf device (Mod. Ed 1600, Regmed, Brazil). There were at least ten replicates per experiment. The results were expressed in (mN).

Statistical Analysis

Statistical analysis was carried out with the Statistic version 5.0 program (Statisc Inc., USA) and differences between the means were detected by multiple comparison Tukey's test.

2.3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Commercial Kraft paper sheets (200g/m^2) were used to prepare the chitosan film-Kraft paper bilayer packaging systems. The surfaces of the paper sheets were coated with chitosan films that were found to be continuously homogeneous and of low thickness. The formulation variables studied were concentration of chitosan (3.0% and 4.0% w/w) and concentration and type of lipid (palmitic acid: 0.25, 1.00, 2.00% (w/w) and stearic acid: 0.25% w/w) in the original coating suspension. Table 1 describes the formulations used to coat the Kraft paper sheets in this work.

Table 1: Different concentrations of film-Kraft paper systems in (g/m²).

Original formulation for coating	Concentration of solids on paper surface (g/ m ²)		Nomenclature
	Chitosan	Lipid	
Uncoated Kraft	---	---	Kraft CF
3% chitosan	2.6	---	Kraft C3
4% chitosan	3.5	---	Kraft C4
4% chitosan + 0.2SA		0.2 SA	Kraft C4+SA 0.2
4% chitosan + 0.2PA		0.2 PA	Kraft C4+PA 0.2
4% chitosan + 0.9PA	3.5	0.9 PA	Kraft C4+PA 0.9
4% chitosan + 1.8PA		1.8 PA	Kraft C4+PA 1.8
SA - Stearic acid, PA - Palmitic acid			

2.3.1. Microstructure

Image analysis by SEM was initially employed to observe the surface of uncoated and coated Kraft paper sheets. The effect of chitosan coating on Kraft paper was clearly observed through the SEM image analysis (Figure 1). Chitosan was deposited on the heterogeneous surface of the original uncoated Kraft paper sheet, characterized by a

cellulose fiber interlacement. Figure 1 shows that chitosan chains were able to modify the surface of uncoated Kraft paper (CF), filling the interfibrillary cellulose spaces and forming smooth surfaces (Figure 1(b) and (c)). Figure 2 shows different views (surface, horizontal fracture, and vertical fracture) of the coated and the uncoated control Kraft paper. However, the increase in the concentration of chitosan suspension from 3 to 4% led to a higher solids concentration on the paper (from 2.6 to 3.5g/m² (wet basis), Kraft C3 to Kraft C4, respectively). The paper coated with 3.5g/m² shows a more uniform and homogeneous surface (Figure 1c). By applying another biopolymer, Rhim *et al.*¹¹ observed a smoother and more homogeneous surface on polylactic acid-coated paperboard, which was also associated with the covered and filled pores of the fibrous structure of the paperboard. Han and Krochta¹⁵ also demonstrated using SEM images that whey protein isolate coating produced a more homogeneous and smooth coating surface than uncoated paper and the smoothness of paper increased as higher weight coating was applied.

The cross-sectional view of the Kraft paper (Figure 2) confirms that chitosan impregnated the cellulose fibers of cellulose on Kraft C4; besides forming a continuous film on the paper surface, the coating agent also filled the internal porous space of the Kraft paper. It was not possible to measure the thickness of chitosan coating due to low chitosan grammage and the high penetration into cellulose matrix. Bordenave *et al.*³⁷ had previously observed with the use of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, that with the application of 1.6g/m² on paper the chitosan deeply penetrated into the paper, embedding the cellulose fibers instead of a layer. Gastaldi *et al.*¹³ studied the coating of

paper with wheat gluten, calcium caseinate, and corn starch, showing that impregnation of the paper fibers would vary from 4.8 to 63.3% depending on the polymer coating.

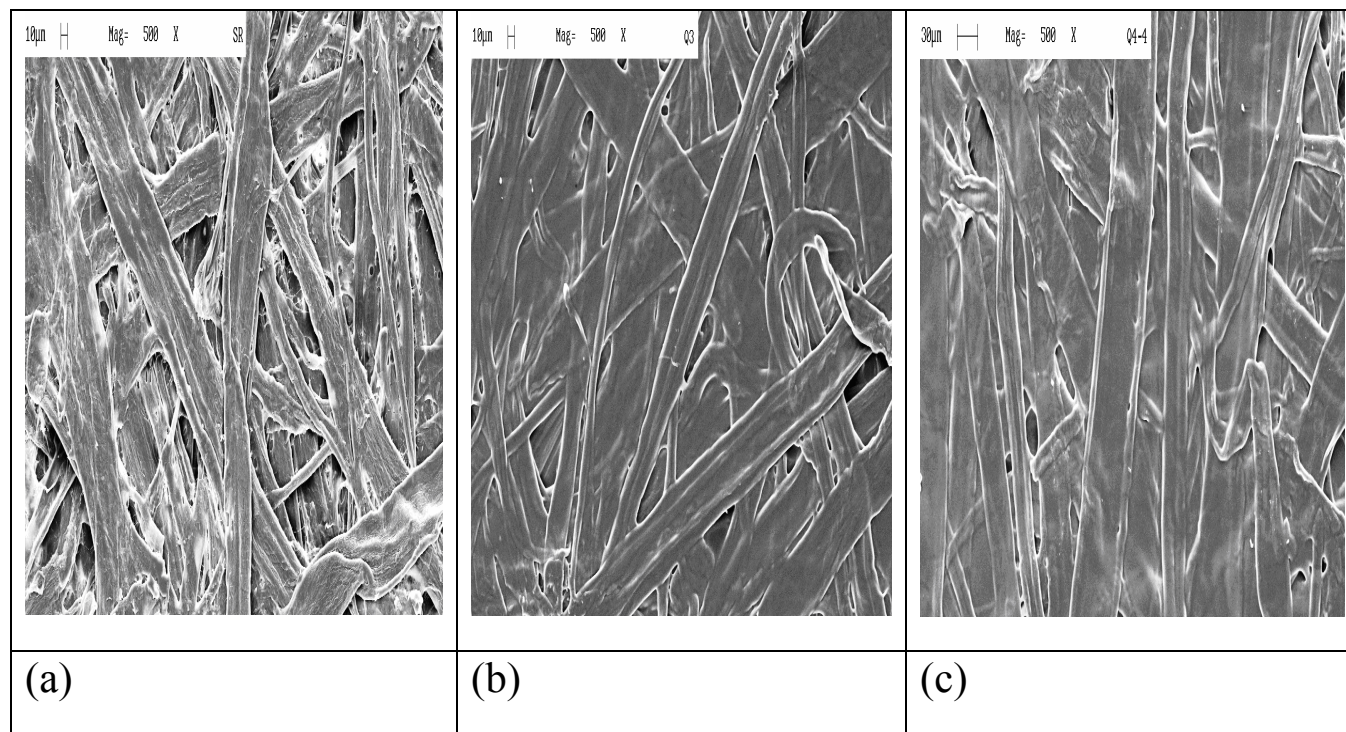


Figure 1 - Micrographic images of Kraft paper surface (a) Kraft CF, (b) Kraft C3, (c) Kraft C4.

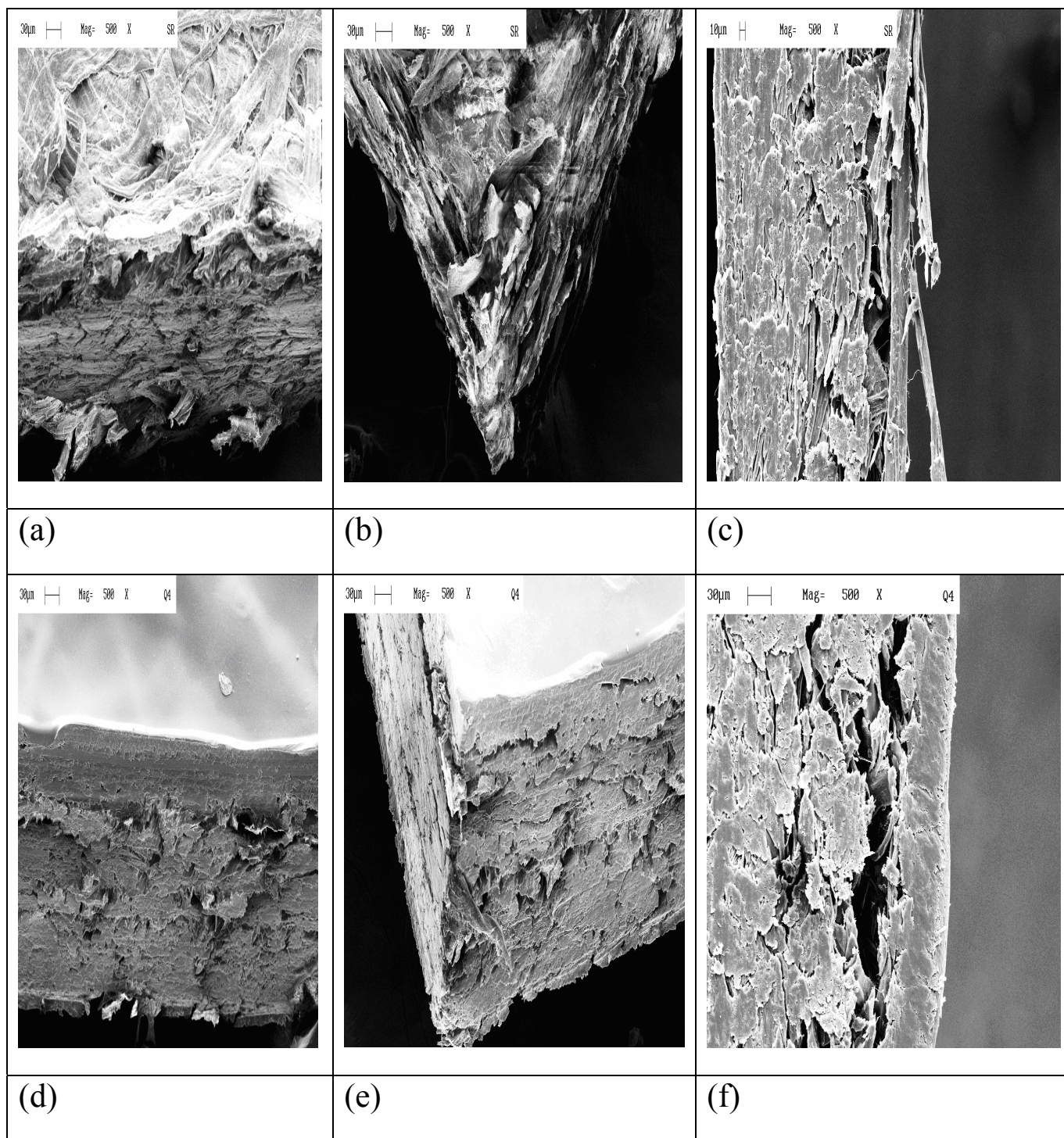


Figure 2 – Micrographic images of Kraft paper packaging systems: uncoated paper (a,b,c) and coated Kraft C4 (d,e,f).

2.3.3. Coating Evaluation

Among the desired properties of paper, one of the most important is the controlled capacity for penetration of aqueous solutions. Therefore, the homogeneity and uniformity of chitosan coating on the Kraft paper surface were investigated by evaluating the permeation of the paper of the colored solution of rhodamine B. A larger number of colored spots was observed on the back of the surface of Kraft C3 than on the back surface of the Kraft C4 (Figure 3), since after one contained a higher load of chitosan 3.5g/m^2 than Kraft C3. Chitosan films applied on Kraft papers improved paper surface properties³⁸.

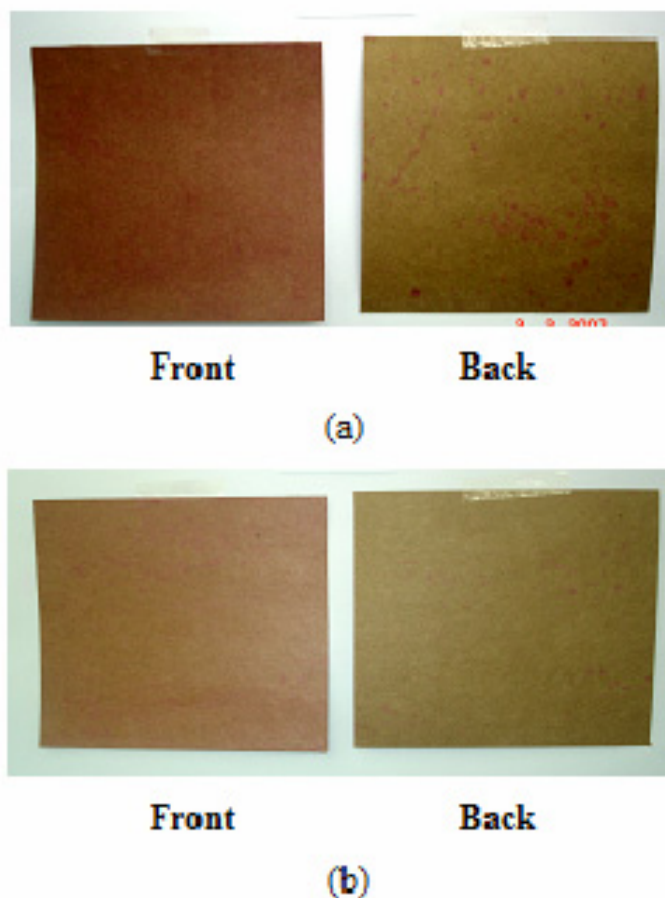


Figure 3 - Kraft paper sheets coated with chitosan: (a) Kraft C3, (b) Kraft C4.

2.3.3. Water Vapor Permeability Rate

Coating with plain chitosan was able to reduce the WVPR from 1073 gH₂O/m² day for the uncoated Kraft paper to 710 gH₂O/m² day for the Kraft C3 and 606 gH₂O/m² day for the Kraft C4, representing a 34% and a 44% reduction, respectively (Table 2). The WVPR analyses were performed at 23°C and 75%rh. First, the concentration of chitosan was evaluated for the Kraft CF, Kraft C3 (2.6g/m²), and Kraft C4 (3.5g/m²) (Table 2). This effect could be explained by the microstructure of the coated papers and the pores filled with chitosan. The total solid per unit of area influenced the WVPR of chitosan films²⁰. Similar value was obtained by Vartiainen *et al.*²⁴ that applying 1.5g/m² of chitosan solution on a 80g/m² of copy paper, the WVTR was 681 gH₂O/m² day determined at typical storage conditions for apples and kiwis (3.5°C and 95%rh)

In PLA coated paperboard, it was found similar results, in which WVPR values were two orders of magnitude lower than that of uncoated paperboard¹¹.

Here, the lowest value of WVPR was found for the Kraft C4, which was the formulation chosen for the subsequent experiments including fatty acids in the 4% chitosan suspension. Initially the lowest concentration (0.2 g/m²) of stearic acid (SA) and palmitic acid (PA) was incorporated into chitosan filmogenic solution in order to compare the fatty acids. WVPR values of 658.91±31.79 and 527.36±31.15 (gH₂O/m²day), respectively, were measured (Table 2), indicating a 51% and a 39% reduction for the Kraft C4+PA 0.2 and the

Kraft C4+SA 0.2. Increases in the concentration of palmitic acid to 0.9g/m² and 1.8g/m² did not significantly further improve the WVPR values (627.57±32.10 and 553.18±32.15 gH₂O/m² day, respectively). Coated paper sheets (80g/m²) using hydrophobic substances (beeswax or stearic acid) incorporated in hydropropyl methylcellulose (HPMC) matrix reduced significantly the WVPR as compared to uncoated paper²³. The same results were found applying a sodium caseinate and carnauba wax on paper sheets³⁹. It is very important to improve the WVP property of cellulose based package that could be used as corrugated boxes to transport fresh produce being exposed to high moisture conditions¹¹.

Table 2: WVPR and water absorption of coated and uncoated Kraft paper packaging systems.

Paper Samples	WVPR (gH ₂ O/m ²	
	day)	Water absorption (g/m ²)
Kraft CF	1074.32 ± 51.09 ^a	38.98 ± 4.06 ^a
Kraft C3	710.14 ± 70.09 ^b	24.67 ± 3.37 ^b
Kraft C4	606.03 ± 31.82 ^b	30.06 ± 5.05 ^c
Kraft C4+SA 0.2	658.91 ± 31.79 ^b	27.07 ± 1.97 ^c
Kraft C4+PA 0.2	527.36 ± 31.15 ^c	26.24 ± 3.45 ^c
Kraft C4+PA 0.9	627.57 ± 32.10 ^b	25.59 ± 1.29 ^c
Kraft C4+PA 1.8	553.18 ± 32.15 ^c	23.01 ± 1.63 ^d

^{a-d} Means in the same column with different superscripts differ significantly (p≤ 0.05) according to Tukey's test.

2.3.4. Water Absorption – The Cobb Method and Moisture Content

In cellulosic materials, water absorption depends on either the type of cellulose when used the applied coating. The water absorption indicates the water resistance of coated paper when it directly contacts with water. Cobb tests were performed on the Kraft CF and the coated Kraft C3, Kraft C4, Kraft C4+SA 0.2, Kraft C4+PA 0.2, Kraft C4+PA 0.9 and Kraft C4+PA 1.8 (Table 2). Chitosan coating was able to reduce water capacity up to 35%, when using 2.6 g/m² for Kraft paper. These results were three-fold higher than the water absorption obtained by PLA-coated paper¹¹ that could be associated to the hydrophilicity characteristic of chitosan molecules.

Good results were obtained by Matsui *et al.*¹⁴ by impregnating recycled Kraft paper with starch acetate with a fourfold improvement in the water absorption rate. Here in our work, the incorporation of both lipids, stearic and palmitic acids, into the formulation did not statistically reduce water absorption values.

The moisture content was measured to evaluate possible changes in the physical and mechanical properties of the proposed packaging material. The moisture content was lower for the samples of coated Kraft paper than for the samples of Kraft CF however; there was no statistical difference between the moisture content values for the Kraft C4 and the Kraft C4+PA1.8.

2.3.5. Air Resistance – The Gurley Method

The resistance to air flow is proportional to thickness and grammage, and it is also related to the porosity of the paper. It usually refers to the relation between the area that is formed by the material pores and the total superficial area. Air resistance was measured as the time required for a fixed volume of air to pass through a test specimen. Resistance to air flow is employed to assess the formation of the coating and to forecast the absorption rate of paints and adhesives. Analyses of the Kraft CF, Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 were performed, as shown in Figure 4.

Chitosan and emulsified chitosan coatings increased the air resistance of the Kraft paper. These results are a good indication that chitosan molecules really fill the pores of the cellulose fiber network as well as that the coating behaves as a continuous film over the surface. Also, this might be associated with the property of chitosan films to provide an efficient barrier against gases^{21,40}.

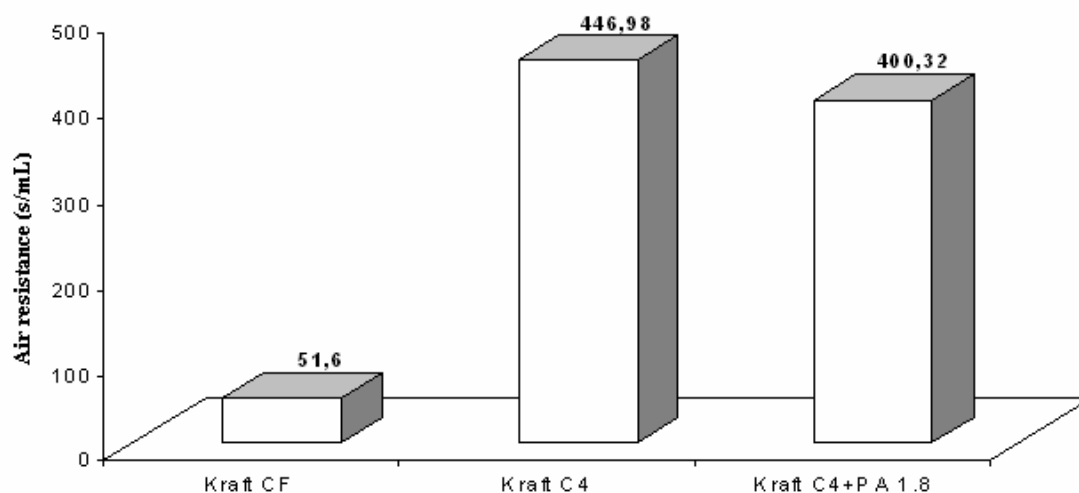


Figure 4

Figure 4 – Air resistance of uncoated Kraft paper (Kraft CF) and coated Kraft C4 and Kraft C4+PA 1.8

2.3.6. Mechanical Properties

The mechanical properties of bilayer Kraft paper were analyzed by elongation and maximum force at break, stiffness, and tear strength. The tensile tests were performed on the Kraft CF, Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 samples, as show in Table 3.

Tensile strength (TS) is an important property of packaging materials that measures the ability of cellulose based package resist before break under tension. Statistically significant differences in tensile strength were not seen in either the machine direction or

the cross direction. Statistically significant differences in elongation were not seen in the machine direction (MD) of the fiber of fabrication. Unlike in the cross direction (CD) elongation was 13.3% lower in the coated Kraft C4+PA1.8 than in the uncoated Kraft paper. The decrease could be associated to the lower strength between fiber-fiber interactions on paper matrix, which may be partially due to the coated material impregnated into cellulose structure. The mechanical properties of chitosan-Kraft paper systems were still controlled by the cellulose fiber matrix which is dependent on the strength of fibers, their surface area and length and the bonding strength between them¹¹.

Similar results were obtained by Bordenave *et al.*³⁷ and Kjellgren *et al.*⁴¹, who found that the mechanical properties of chitosan-coated paper remained almost unchanged or slightly reduced the Young modulus. Matsui *et al.*¹⁴ did not observe significant differences in the mechanical properties of uncoated and coated acetate starch-Kraft paper.

Table 3: Moisture content, maximum force and elongation at break of uncoated Kraft and coated Kraft paper sheets in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

Samples	Moisture	Force (Kgf/15mm)		Elongation (mm)	
	content				
	paper	(MD)	(CD)	(MD)	(CD)
	(gH ₂ O/100g)				
Kraft CF	7.39±0.03 ^a	27.04 ± 1.00 ^{ab}	11.24 ± 0.48 ^{ab}	4.73 ± 0.23 ^a	6.97 ± 0.55 ^a
Kraft C4	6.90±0.04 ^b	28.03 ± 1.25 ^a	11.61 ± 0.61 ^a	4.97 ± 0.73 ^a	7.00 ± 1.06 ^a
Kraft C4+PA 1.8	6.88±0.13 ^b	26.84 ± 1.59 ^b	10.68 ± 0.66 ^b	4.67 ± 0.40 ^a	6.04 ± 0.82 ^b

^{a-b} Means in the same column with different superscripts differ significantly ($p \leq 0.05$) according to Tukey's test.

MD – Machine Direction; CD – Cross Direction

2.3.7. Stiffness

Stiffness tests were performed for the uncoated Kraft paper and the Kraft paper coated with chitosan and chitosan emulsion films (Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8, as illustrated in Table 4.

In the machine direction, the statistical differences between the samples of Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 were not significant, and moreover, both had a lower stiffness than the uncoated Kraft paper. In the cross direction, the coatings provided a higher stiffness than the uncoated Kraft CF. Chitosan could act as a plasticizer in the coated paper system due to the introduction of a positive charge introduction between the potentially negatively charged cellulose fibers, perturbing their interactions and their cohesion²⁶. According to the literature, values in the machine direction are always higher than those in the cross direction due to fiber alignment⁴².

Table 4: Stiffness and tear strength of uncoated Kraft CF and coated Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

Samples	Stiffness (mN)		Tear strength (gf)	
	(MD)	(CD)	(MD)	(CD)
Kraft CF	122.06 ± 14.24 ^a	109.84 ± 12.42 ^a	28 ± 2.5 ^a	43 ± 3.0 ^a
Kraft C4	150.09 ± 13.59 ^b	73.39 ± 5.58 ^b	26 ± 2.8 ^a	37 ± 1.7 ^b
Kraft C4+PA 1.8	141.56 ± 30.23 ^{ab}	84.28 ± 14.43 ^b	28 ± 2.2 ^a	39 ± 3.7 ^b

^{a-d} Means in the same column with different superscripts differ significantly ($p \leq 0.05$) according to Tukey's test.

MD – Machine Direction; CD – Cross Direction

2.3.8. Tear Strength

Tear strength is the force required to tear a test specimen after the cutting has already been started⁴². Tear strength of the samples of Kraft CF, Kraft C4, and Kraft C4+PA1.8, was determined as shown in Table 4.

In the machine direction, there were no statically significant differences in tear strength between the uncoated Kraft CF and Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8. Except in the transversal direction, the coated paper had a lower tear strength than the Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8, with a reduction in level similar (12%) that of the to Kraft CF. Gällstedt *et al.* observed that increasing the chitosan coat weight (0 to 30g/m²) on Kraft paper (342g/m²), higher mechanical properties (fracture stress, fracture strain and tear resistance) were achieved.

2.4. CONCLUSIONS

A chitosan emulsion film-Kraft paper bilayer packaging system was described in detail and characterized here for the first time. The application of chitosan coating (3.5g/m², wet basis) on Kraft paper sheets provided a significantly lower WVPR (on the order of 43%) and water absorption capacity (on the order of 35%) as compared to uncoated Kraft paper. The water and moisture barrier was associated with the coated polymer. The incorporation of PA into the chitosan film solutions at 1.8g/m² improved the properties of Kraft paper even more by further reducing the WVPR and water absorption capacity by 51% and 41%, respectively. The moisture contents of the coated and uncoated paper were similar. For the Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 samples, the air resistance of the coated Kraft systems was lower than it was for the Kraft CF eight and eleven fold respectively,

which could be associated with the chitosan films acting as gas barrier and as a coat agent that fills the pores between cellulose fibers. In relation to mechanical properties, the coating did not significantly change the properties of elongation and tensile strength of the Kraft paper sheets. Therefore, the chitosan emulsion coating on Kraft paper improved the water barrier properties as compared to uncoated Kraft paper that could be considered an interesting ecofriendly alternative. In comparison with synthetic polymers coated Kraft paper (as polyethylene), the biobased coated package properties were lower but it was possible to apply in products that a selective water vapor barrier is required (e.g, fresh foods)

ACKNOWLEDGMENTS

We are be grateful to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Alpha POLYLIFE for funding the research expenses. We also express our gratitude to CETEA/ITAL, Campinas, SP, Brazil.

2.5. REFERENCES

1. World Packaging *The Packaging Sector: A heavyweight in the French industry, dynamic and innovate*. The World Packaging Exhibition – Emballage Paris-Nord Villepinte, 2006.
2. Grundy P. The economies (or not) of packaging: Common sense dictates it's time we disposed of the oversized box. *Circuits Assembly*. 2007, 1, pp. 1-18.
3. Bramklev, C. On a proposal for a generic package development process. *Packaging Technology Science* 2009, 22, pp. 171-186.
4. Sothornovit, R. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. *Food Research International* 2009, 42, pp. 307-311.
5. Kondo, T., Koschella, A., Heublein, B., Klemm, D., Heinze, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. *Carbohydrate Research* 2008, 343, pp. 2600-2604.

6. Haslach, H.W.Jr. The moisture and rate-dependent mechanical properties of paper: A review. *Mechanical Time-Dependent Material* 2000, 4, pp. 169-210.
7. Fellows, P. In P. Fellows (Ed.), *Food Processing Technology. Principles and Practice* (2nd ed), CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2000, pp. 462-510.
8. Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J., Ganster, J., Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Progress in Polymer Science* 2001, 26, pp. 1473-1524.
9. Häggkvist, M., Tie-Qjang, L., Ödberg, L. Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by ¹H and ²HNMR relaxation. *Cellulose* 1998, 5, pp. 33-49.
10. Despond, S., Espuche, E., Cartier, N., Domard, A., Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 98, pp. 704-710.
11. Rhim, J.W., Lee, J.H., Hong, S.I. Increase Water Resistance Paperboard by Coating with poly(lactide). *Packaging Technology and Science* 2007, 20, pp. 393-402.

12. Gällstedt, M.; Brottman, A.; Hedenqvist, M.S. Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. *Packaging Technology and Science* 2005, 18, pp. 161-170.
13. Gastaldi, E., Chalier, P., Guillemin, A., Gontard, N. Microstructure of protein-coated paper as affected by physico-chemical properties of coating solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 2007, 301, pp. 301-310.
14. Matsui, K.N., Lorotonda, F.D.S., Paes, S.S., Luiz, D.B., Pires, A.T.N., Laurindo, J.B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: Analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. *Carbohydrate Polymers* 2004, 55, pp. 237-243.
15. Han, J.H.; Krochta, J.M. Physical properties and oil absorption of whey-protein-coated paper. *Journal of Food Science* 2001, 66, pp. 294-299.
16. John, M.J., Thomas, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymer*, 71, pp. 343-364.
17. Signini, R., Desbrières, J., Campana Filho, S.P. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous solutions. *Carbohydrate Polymer* 2008, 43(4), pp. 351-357.

18. Barraza, H.P., Burboa, M.G., Vázquez, M.S., Juárez, J., Goycoolea, F.M., Valdez, M.A. Chitosan cholesterol and chitosan-stearic acid interactions at the air-water interface. *Biomacromolecule* 2005, 6, pp. 2416-2426.
19. Cárdenas, G., Amaya, P., Plessing, C., Rojas, C., Sepúlveda, J. Chitosan composite films. Biomedical applications. *Journal of Material Science: Mateialr Medical* 2008, 19, pp. 2397-2405.
20. Yoshida, C.M.P., Oliveira-Junior, E.N., Franco, T.T. Chitosan Tailor-made films: The effects of additives on barrier and mechanical properties. *Packaging Technology Science* 2009, 22 (3), pp. 161-170.
21. Wong, D.W.S., Gastineau, F.A., Gregorski, K.S., Tillin, S.J., Paulath, A.E. Chitosan lipid films: Microstructure and surface energy. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 1992, 40(4), pp. 540-544.
22. Domard, A., Espuche, E., Despond, S., Cartier, N. *Support covered with chitosan-based coating and method for the production*. Patent Application Publication Unit States US 2005/0084677 A1, 2005.
23. Gällstedt, M., Hendenqvist, M.S. Packaging related mechanical and barrier properties of pulp-fiber-chitosan sheets. *Carbohydrate Polymers* 2006, 63, pp. 46-53.

24. Vartiainen, J.; Motion, R.; Kulonen, H.; Ratto, M.; Skytta, E.; Ahvenainen, R. Chitosan-Coated Paper: Effects of Nisin and Different Acids on the Antimicrobial Activity. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 94, pp. 986–993.
25. Wong, D.W.S.; Gastineau, F.A.; Gastineau, F.A.; Gregorski, K.S.; Tillin, S.J. & Paulath, A.E. Chitosan lipid films: microstructure and surface energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1992; 40(4), pp. 540-544.
26. Anker, M.; Berntsen, J.; Hermansson, A-M. & Stading, M. Improved water vapour barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Food Science & Emerging Technology* 2002; 3, pp. 81-92.
27. Yoshida, C.M.P. & Antunes, A.J. Characterization of whey protein emulsion films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2004; 21(2), pp. 247-252.
28. MARCY, J.E. Integrity testing and biotest procedures for heat-sealed containers. In: Blakistone, B. Plastic package integrity testing: assuring seal quality. **Herndon: IoPP**, 1995, 17 p.
29. ASTM D 685-93- Conditioning paper and paper products for testing, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.

30. ASTM E96-00 - Standard test methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1995.
31. Tappi Test Methods T 441 om-90- Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper and paperboard (Cobb test), *Tappi-Technical Association of The Pulp And Paper Industry*, Atlanta, 1994.
32. ASTM D644-94- Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
33. ASTM D726-94- Standard test method for resistance of nonporous paper to passage of air, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
34. ASTM D823-93- Standard test method for tensile properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
35. Tappi Test Methods T489 om-92 - Stiffness of paperboard. *Tappi -Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, Atlanta, 1994.

36. Tappi Test Methods T414om-88 - Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). *Tappi-Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, Atlanta, 1994.
37. Bordenave, N., Grelier, S., Pichavent, F., Coma, V. Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 2007. 55(23), pp. 9479-9488.
38. Ashori A, Raverty W.D, Vanderhoek N, Ward JV (2008) Surface topography of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) sized papers. *Bioresearch Technology* 2008, 99, pp. 404–410.
39. Khwaldia, K.; Linder, M.; Banon, S; Desobry, S. Effects of mica, carnaúba wax, glycerol, and sodium caseinate concentrations on water vapor barrier and mechanical properties of coated paper. *Journal of Food Science* (2005), 70(3), pp. 192-197.
40. Butler BL, Vergano PJ, Testin RF, Bunn JM, Wiles JL Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science* 1996, 61(5), pp. 953-955.

41. Kjellgren, H., Gällstedt, M., Engström, G., Järnström, L. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydrate Polymer* 2006, 65, pp. 453-460.
42. Kirwan, M.J. *Paper and Paperboard Packaging Technology*. Ed. Blackwell Publishing London, 2005, pp. 39-41.

CAPÍTULO 3

Este capítulo corresponde ao artigo a ser submetido a um periódico indexado.

Arlete B. Reis, Cristiana M. P. Yoshida, Telma Teixeira Franco. Caracterização das propriedades mecânicas e de barreira dos sistemas de embalagem: papel-filme de quitosana e papel-filme emulsionado de quitosana.

A caracterização das propriedades mecânicas e de barreira de folhas de papel Kraft revestidas com filmes de quitosana e revestidas com filmes emulsionados de quitosana foram estudadas, comparando com folhas de papel Kraft sem revestimento.

PROPRIEDADES MECÂNICAS E BARREIRA DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM: PAPEL-FILME DE QUITOSANA E PAPEL-FILME EMULSIONADO DE QUITOSANA.

Arlete B. Reis^{*1,2}, Cristiana M. P. Yoshida^{1,3}, Telma T. Franco¹.

¹ UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas; FEQ – Faculdade de Engenharia Química; LEBBPOR – Laboratório de Bioengenharia, Biorrefinaria e Produtos de Origem Renovável; Cidade Universitária Zeferino Vaz s/nº, CP 6066, CEP 13083-970, Campinas – SP

² UFVJM – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri; ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus II; Rodovia MGT, Km 583, nº 5000, Alta da Jacuba, CEP 39100-000, Diamantina – MG,

³ UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo – Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Rua Professor Arthur Ridel, 275, CEP 09972-270, Diadema- SP

* Autor para correspondência: arlete.reis@ufvjm.edu.br Fone: 55-38-35321214

RESUMO

A indústria de embalagens, em constante crescimento no mercado, está em busca de novas tecnologias visando atenuar os problemas de reciclagem, redução da poluição ambiental e maior sustentabilidade. Neste contexto, como alternativa à redução do uso de materiais de origem não-renovável e difícil biodegradação está a substituição parcial de polímeros sintéticos por polímeros naturais. O presente trabalho descreve a caracterização das propriedades mecânicas e de barreira de folhas de papel Kraft revestidas com filmes de quitosana e com filmes emulsionados de quitosana. Foram também analisados a gramatura, espessura, microscopia eletrônica de varredura e análise visual (teste de solução de Rodamina) do material. As propriedades mecânicas determinadas foram resistência à tração, compressão, resistência ao rasgo, resistência ao arrebentamento e resistência à flexão. As propriedades de barreira foram determinadas por ensaios de permeabilidade ao vapor d'água, capacidade de absorção de água (Cobb Test) e isothermas de sorção.

Palavras-chave: Embalagem, quitosana, filmes de quitosana, filmes emulsionados de quitosana, papel Kraft, propriedades mecânicas, propriedades de barreira.

3.1. INTRODUÇÃO

A indústria de embalagem tem buscado na inovação, o desenvolvimento de novas soluções para tornar suas embalagens mais eficientes, funcionais e atraentes. Esta dinâmica tem feito da indústria de embalagens um setor de tecnologia e inovação por excelência. Novos polímeros e filmes multifuncionais estão abrindo perspectivas estimulantes para a indústria de papel, principalmente devido ao aspecto biodegradável e sustentável.

A celulose é o principal componente na formação de folhas de papel, contendo fibras interligadas por ligações de hidrogênio. A celulose é utilizada na produção de embalagens e compõe o grupo das recicláveis mais utilizadas, incluindo papelão, papel e cartões. Mas, como consequência de sua característica higroscópica, a embalagem celulósica é caracterizada por ineficiente barreira a gases e umidade (Gällsted & Hendenquist, 2006). Esta afinidade com moléculas de água influencia diretamente as propriedades mecânicas originais, em ambientes com alta umidade relativa (Narayan *et al.*, 1999).

A polpa Kraft (palavra alemã que significa forte) origina papéis de maior resistência e coloração escura, com a vantagem de apresentar baixo custo. Geralmente, o papel Kraft é utilizado na fabricação de embalagens, como papelão ondulado. As propriedades mecânicas da embalagem de papelão ondulado dependem de seus elementos constituintes, como a capa, contra-capa e miolo. Para atingir mercados cada vez mais distantes, as embalagens têm que garantir a integridade do produto, manter a boa aparência do mesmo, considerando os fatores ambientais e prevenir injúrias mecânicas causadas durante o transporte (Chitarra, 1990).

Em ambientes com alta umidade relativa o papelão ondulado absorve água e perde resistência. Esta perda é muito mais acentuada, se o material for exposto a condições de umidade relativa cíclicas. O ganho e a perda de umidade simultaneamente fazem com que o papelão colapse muito mais rápido, mesmo que o conteúdo de umidade médio seja menor do que em condições de umidade relativa alta (Ardito, 2000).

A aplicação de materiais hidrofóbicos como revestimentos de parafinas, polietileno, polietileno tereftalato, polibutileno tereftato, reduz a capacidade de absorção de água do papel, e conseqüentemente, reduz a permeabilidade ao vapor d'água (Rhim *et al.*, 2007; Gällstedt *et al.*, 2005). Estudos têm sido realizados aplicando proteínas (soro de leite, caseinato de sódio, glúten do trigo) e polissacarídeos (amido de mandioca, amido de milho, quitosana) como revestimentos em papel, formando um sistema de embalagem sustentável, mas poucos ainda estão sendo comercializados (Gällstedt *et al.*, 2007; Gällstedt & Hedenqvist, 2006; Matsui *et al.*, 2004; Anker *et al.*, 2002; Han & Krochta, 2001; Gällstedt *et al.*, 2005).

Dentre os polímeros naturais existentes, a quitosana é um biopolímero obtido a partir da quitina, e classificado como um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza depois da celulose. A quitosana apresenta característica biodegradável e capacidade de formar filmes resistentes e de difícil rompimento.

Filmes de quitosana apresentam excelente barreira a gases e podem ser considerados um tipo de material de grande aplicação como barreira a oxigênio em condições de baixa umidade (Gällstedt & Hedenqvist, 2006). Geralmente, a estrutura molecular de polímeros naturais é hidrofílica, apresentando grande afinidade por moléculas de água, o que acarreta baixa barreira a umidade e grande capacidade de absorção de água. A incorporação de lipídios na matriz filmogênica de quitosana, formando filmes emulsionados, pode ser uma alternativa para aumentar a hidrofobicidade da superfície (Yoshida *et al.*, 2009).

A quitosana vem sendo estudada como aditivo em sistemas de fabricação de papel para aumentar a resistência, observando a sua compatibilidade. De acordo com Liu *et al.* (2004), a mesma é completamente adsorvida na superfície das fibras celulósicas e a adsorção aumenta proporcionalmente com a presença de grupos amino catiônicos. Este fenômeno foi associado por Liu *et al.* (2004) à interações eletrostáticas entre a quitosana e a polpa aniônica da celulose. Mucha & Miskiewicz (2000) observaram que em blendas de quitosana, polivinilálcool (PVA) e amido gelatinizado, aplicadas como enchimento na fabricação de papel, levaram ao aumento na resistência também associada às interações iônicas.

O objetivo deste trabalho foi a caracterização dos sistemas papel-filme de quitosana e papel-filme emulsionado de quitosana quanto às propriedades mecânicas, barreira à umidade, capacidade de absorção de água, isothermas de sorção e microestrutura.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Materiais

- Quitosana (Primex - lote TM 2227, Islândia), foi caracterizada quanto à massa molecular, por cromatografia de permeação em gel no cromatógrafo Viscotek modelo VE7510 e injetor Rheodyne modelo 7715i com 3 detetores: viscosidade, índice de refração e SEC-RALLS ANGLE da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, utilizando duas colunas Ultrahydrogel Linear (7,8 x 300 mm) da Waters. A massa molar determinada (M_w) foi 171.492 g/mol. O grau de acetilação foi fornecido pelo fabricante (DA=18%). Estas

duas características estão diretamente relacionadas a formação da matriz filmogênica (Despond *et al.*, 2005).

- Ácido acético (Synth, Brasil)
- Ácido palmítico (Synth, Brasil)
- Folhas de papel Kraft (200g/m²) fornecidas pela empresa RIGESA Celulose Papel e Embalagens Ltda.

3.2.1. Métodos

Filmes de Quitosana

A solução filmogênica foi obtida pela dispersão de quitosana (4,0%, em massa) em solução aquosa ácida, sob agitação contínua (agitador magnético) por 60 minutos em temperatura ambiente. A quantidade de ácido acético foi calculada estequiometricamente, considerando o grau de acetilação (18%) e a massa de quitosana, sendo o suficiente para protonar todos os grupos NH₂ evitando o excesso de ácido acético. Após a solubilização total da quitosana, a solução foi distribuída em suportes planos, placas plásticas Petri (diâmetro=7cm), para a etapa posterior de secagem em condições ambiente de temperatura e umidade relativa. Os filmes de quitosana foram obtidos somente para verificar a formação da matriz.

Filmes Emulsionados de Quitosana

A metodologia consistiu, primeiramente, na dispersão da quitosana em solução de ácido acético conforme descrito no item 2.2.1, seguida de uma homogeneização por 60 minutos até a solubilidade total. Em seguida, 2,0% (em massa) do lipídio (ácido palmítico) foi adicionado e a solução foi aquecida em temperatura acima do ponto de fusão do lipídio (T=90°C, sendo o ponto de fusão do ácido palmítico igual à 63-64°C), em reator

encamisado. A emulsão foi obtida sob agitação mecânica (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brasil) à 5.000rpm por 10 minutos (Yoshida *et al.*, 2009). Os filmes emulsionados de quitosana foram obtidos somente para verificar a formação da matriz.

Aplicação do Revestimento em Folhas de Papel Kraft

A metodologia de obtenção dos revestimentos dos filmes de quitosana e filmes emulsionados de quitosana nas folhas de papel Kraft foi definida baseada nos diversos ensaios preliminares, avaliando a espessura, homogeneidade de espalhamento e condições de secagem. Equipamentos e acessórios foram adaptados para as melhores condições de ensaio. Desta forma, as folhas de papel Kraft foram fixadas em suportes metálicos de secagem, em seguida 6mL da solução filmogênica foram distribuídos sobre as folhas e espalhado com o auxílio de uma barra extensora de 80 μ m (TKB Ericken, Brasil). A secagem consistiu na exposição das amostras em estufa à alta temperatura (200°C) e curtos períodos de tempo (1 minuto).

Acondicionamento das Amostras

As amostras de papel Kraft com e sem revestimento, foram pré-acondicionadas por um período de 48h a 23 $\pm$ 1°C e 50 $\pm$ 2% UR. Em seguida foram submetidos aos ensaios relacionados às embalagens de papel e cartão, conforme as normas ASTM D685-93 (ASTM, 1997) e NBR 9198 (ABNT, 1985).

Análise Visual - Ensaio com Rodamina

As amostras de papel Kraft revestidos foram cortadas em dimensões de 15 x 20 cm. Uma solução de 0,5% de rodamina em isopropanol foi preparada, dissolvendo com

agitação, em seguida filtrada. A solução colorida foi aplicada na parte revestida do papel com auxílio de algodão e pinça, de forma que toda a superfície fosse atingida. A amostra foi mantida na posição vertical e em seguida seca em estufa à 50°C. A avaliação foi feita, observando-se manchas avermelhadas na superfície oposta (verso da folha) indicando vazamento ou penetração capilar da solução (Marcy, 1995).

Gramatura

A análise de gramatura foi baseada nas normas ASTM D646-96 (ASTM, 1997) e NBR NM ISO 536 (ABNT, 2000), este ensaio avalia a massa por área de papel. As amostras foram cortadas em 10 x 10 cm e foram pesadas, obtendo-se a resposta em g/cm². Foram utilizados 20 corpos-de-prova para cada determinação.

Espessura

A análise de espessura foi baseada nas normas T411om-89 (TAPPI, 1994) e NBR NM ISO 6738 (ABNT, 2001). As amostras foram cortadas em 10 x 10 cm e medidas por micrômetro (Mitutoyo, Japão-modelo 293-240). Foram utilizados 20 corpos-de-prova para a determinação e os resultados foram expressos em µm.

Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As amostras de papel Kraft com e sem revestimento foram cortadas com estilete nas dimensões de 1 x 1cm, submetidas a um banho de ouro e, em seguida, foram analisadas

utilizando o equipamento da marca LEO modelo LEO 440i, nas condições: voltagem=15KV, distância=25mm, corrente=200pA e vácuo= 1.10^{-5} torr.

3.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas de interesse industrial de papel são as relacionadas com a resistência estrutural em condições específicas de aplicação de uma força. Em filmes flexíveis, tais propriedades estão relacionadas com o desempenho desses materiais frente às inúmeras solicitações dos ambientes de estocagem e distribuição (Sarantópoulus *et al.*, 2002). Foram realizados testes de tração, compressão, resistência à flexão, resistência ao rasgo e resistência ao estouro.

3.3.1. Testes de Tração

Os testes de tração foram determinados conforme a normas ASTM D823-93 (ASTM, 1997) e NBR NM ISO 1924-2 (ABNT, 1999), onde as amostras de papel Kraft foram caracterizadas quanto a força média (Kgf) e alongamento médio (mm). Os corpos-de-prova foram cortados em dimensões de 15,0mm x 180,0mm, nas direções longitudinal e transversal de fabricação das fibras celulósicas, utilizando uma guilhotina pneumática modelo 2G-15 (Regmed, Brasil) e pré-acondicionados por um período de 48h a $23\pm1^{\circ}\text{C}$ e $50\pm2\%$ UR. Em seguida foram avaliadas no dinamômetro D-21 (Regmed, Brasil). Foram feitas 10 repetições para cada direção (longitudinal e transversal). Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

3.3.2. Teste de Compressão-Short Spam

Os testes de resistência à compressão foram realizados conforme a norma ISO 9895 (1989) (E), onde os corpos-de-prova foram cortados com largura de $(15,0 \pm 0,1)$ mm e comprimento não inferior a 70 cm, com o auxílio de guilhotina pneumática modelo 2G-15 (Regmed, Brasil) e em seguida pré-acondicionados por um período de 48h a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ UR. As análises foram realizadas no CETEA-ITAL (Centro de Tecnologia de Embalagens para Alimentos – Instituto de Tecnologia de Alimentos). Foram realizadas 20 leituras em cada direção, longitudinal e transversal de fabricação das fibras celulósicas e os resultados foram expressos em Kgf.

3.3.3. Resistência ao Rasgo-Método Elmendorf

A resistência ao rasgo foi determinada conforme a normas T414om-88 (TAPPI, 1994) e NBR NM ISO 1974 (ABNT, 2001). Os corpos-de-prova foram cortados em dimensões de $(50,0 \times 76,0)$ mm, nas direções longitudinal e transversal, utilizando-se molde devidamente calibrado e, pré-acondicionados por um período de 48h a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ UR. Em seguida foi avaliada a resistência ao rasgo utilizando o aparelho tipo Elmendorf (Regmed, Brasil). As análises foram realizadas no CETEA-ITAL (Centro de Tecnologia de Embalagens para Alimentos – Instituto de Tecnologia de Alimentos). Foram feitas 10 repetições de cada ensaio e os resultados foram expressos em (mN). Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

3.3.4. Resistência ao Arrebetamento-Método Mullen

A resistência ao arrebetamento do papel foi determinada conforme as normas ASTM D774-96^a (ASTM, 1997) e NBR NM ISO 2758 (ABNT 2007). Os corpos-de-prova foram pré-acondicionados por um período de 48h a $23\pm1^{\circ}\text{C}$ e $50\pm2\%$ UR. Em seguida foi avaliada a resistência ao arrebetamento utilizando o aparelho do tipo Mullen (Regmed, Brasil). As análises foram realizadas no CETEA-ITAL (Centro de Tecnologia de Embalagens para Alimentos – Instituto de Tecnologia de Alimentos). Foram feitas 10 repetições de cada face do papel e os resultados foram expressos em KPa.

3.3.5. Resistência à Flexão - Rigidez Taber

A resistência à flexão foi determinada conforme a norma T489om-92 (TAPPI, 1994) e NBR NM ISO 2493 (ABNT, 1999). Os corpos-de-prova foram cortados nas dimensões de (38,1 x 38,1 mm), nas direções longitudinal e transversal de fabricação das fibras celulósicas, utilizando uma guilhotina pneumática (Regmed, Brasil) específica para o equipamento medidor de rigidez e, pré-acondicionados por um período de 48h a $23\pm1^{\circ}\text{C}$ e $50\pm2\%$ UR. Em seguida foram avaliados utilizando o Medidor de Rigidez RI-5000 (Regmed, Brasil). Foram feitas 10 repetições para cada direção (longitudinal e transversal) e, os resultados foram expressos em (mN). Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

3.4. PROPRIEDADES DE BARREIRA

3.4.1. Permeabilidade ao Vapor D'água – (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada pelo método ASTM E96-95 (ASTM, 1995), que corresponde a técnica gravimétrica, onde as amostras foram afixadas na parte superior de um recipiente que continha o dessecante (sílica gel azul). Cinco sistemas foram acondicionados num dessecador (Figura 1) com temperatura ambiente e umidade relativa controladas (solução de NaCl saturada, com umidade relativa correspondente à 75%). A massa final foi feita após 5 dias de estocagem do sistema, e então foi determinado o valor de massa adquirida, correspondente a diferença entre a massa inicial e a massa final do sistema.

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi obtida através da equação 1:

$$PVA = \frac{\Delta m * espessura_{filme}}{A_{sup\ erfície_{amostra}} * \Delta t * \Delta p} \quad (1)$$

onde, Δm corresponde a massa ganha (g); Δp é a diferença de pressão parcial através do filme . A determinação foi feita utilizando 5 amostras de cada ensaio.

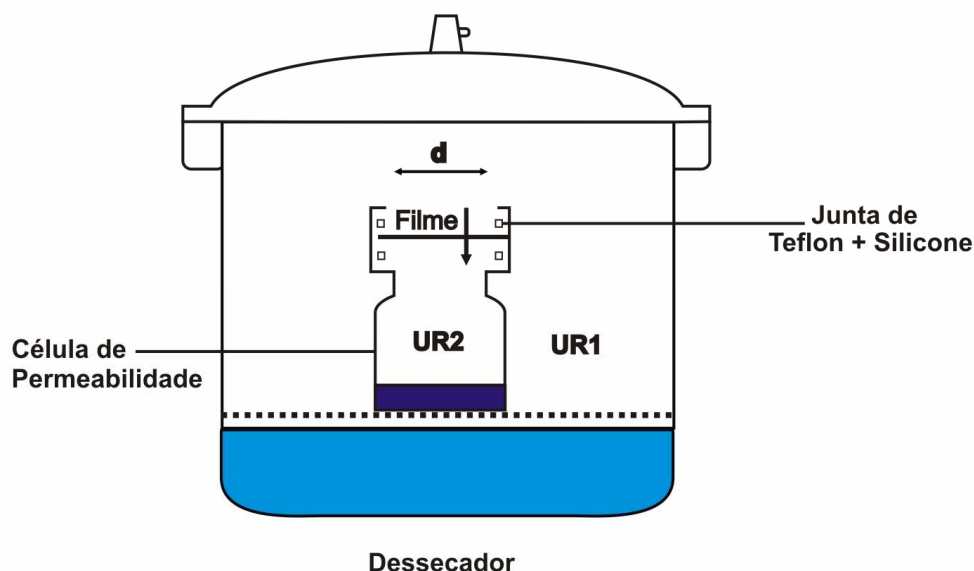


Figura 1: Esquema do dispositivo utilizado para a determinação da permeabilidade ao vapor d'água.

3.4.2. Taxa de Permeabilidade ao Vapor D'água – (TPVA)

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água foi determinada conforme a norma ASTM E96/E96M-05 (ASTM, 2005), que corresponde à técnica gravimétrica, onde os corpos-de-prova foram fixados na parte superior de cápsulas de alumínio contendo um material higroscópico (carbonato de cálcio) que após um processo de vedação com material hidrofóbico, os sistemas foram acondicionados em câmara com temperatura e umidade relativa controladas ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $75 \pm 2\%$ UR). O ganho de peso foi acompanhado por pesagens periódicas e, com o aumento de peso do material higroscópico, obteve-se a taxa de permeabilidade ao vapor d'água. Os resultados foram expressos em ($\text{g}_{\text{água}}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) e calculados de acordo com a equação 2. Foram utilizados 5 repetições e um branco. Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

$$TPVA = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad (2)$$

Onde:

TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g}_{\text{água}}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$).

Δm = massa de água absorvida pelo material higroscópico no tempo “t” (g).

A = área de corpo-de-prova exposta (m^2).

Δt = tempo de permeação (dias).

3.4.3. Capacidade de Absorção de Água – (Método COBB)

A capacidade de absorção de água foi determinada conforme as normas T441om-90 (TAPPI, 1994) e NBR NM ISO 535 (ABNT, 1999). As amostras foram pré-acondicionadas por um período de 48h a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2\%$ UR. Em seguida foram avaliadas utilizando o método Cobb, onde os corpos-de-prova foram cortados com dimensão (125 x 125 mm), utilizando molde padrão (Regmed, Brasil) e pesados. Em seguida, foram fixados no dispositivo, (Regmed, Brasil), deixando a face revestida para cima. Adicionou-se 100mL de água destilada por 120 segundos. A absorção foi calculada em g/m^2 de acordo com a equação 3. Foram utilizados 15 corpos-de-prova de cada tipo de sistema. Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

$$Abs = (Mf - Mi) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

Abs = absorção de água (g/m^2)

Mi = massa inicial do corpo-de-prova

Mf = massa final do corpo-de-prova

3.4.4. Resistência à Passagem de Ar – Método Gurley

A análise foi realizada conforme as normas ASTM D726-94 (ASTM, 1997) e NBR NM ISO 5636-5 (ABNT, 2006), onde foram cortados 10 corpos-de-prova nas dimensões de 50 x 130mm e em seguida foram submetidos à análise no porosímetro Gurley-modelo PGH-T (Regmed, Brasil). As análises foram realizadas no CETEA-ITAL. Foram feitas 10 repetições por amostras e os resultados foram expressos em segundos por mililitros (s/100mL). Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização desta análise encontram-se no Apêndice A.

3.4.5. Determinação do Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme as normas ASTM D644-94 (ASTM, 1997) e NBR NM ISO 105 (ABNT, 1999). As amostras foram cortadas aleatoriamente e distribuídas em recipientes de alumínio devidamente tarados que, em seguida foram armazenados em estufa a 105°C. Os ensaios foram feitos em triplicata e as amostras foram pesadas até que atingissem peso constante. Os resultados foram expressos em porcentagem de acordo com equação 3.

$$\%U_{bs} = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$\%U_{bs}$ = teor de umidade em relação à base seca

M_u = massa úmida do corpo-de-prova

M_s = massa seca do corpo-de-prova

3.4.6. Isotermas de Sorção

As isotermas de sorção foram determinadas pelo método estático-direto, baseado no projeto COST 90 (Jowitt *et al.*, 1983). Foram obtidas três isotermas de adsorção:

- 1 KSR** - Papel Kraft sem revestimento
- 2 KQ** - Papel Kraft revestido com filmes de quitosana ($5,33\text{g/m}^2$).
- 3 KAP**-Papel Kraft revestido com filmes emulsionados de quitosana ($8,00\text{g/m}^2$).

Foram cortadas em quadrados ($1\text{cm} \times 1\text{cm}$) e pré-acondicionadas em dessecador contendo sílica por 7 dias, para garantir um mínimo teor de umidade. Foram acondicionadas em placas de Petri e distribuídas em nove recipientes plásticos herméticos com tampa, sob diferentes UR (soluções salinas saturadas) pesando em média 1 a 2g (por placa). Os recipientes foram acondicionados à temperatura de 25°C . Inicialmente, foram feitas pesagens diárias das placas contendo as amostras, para verificar o tempo de equilíbrio. Uma vez atingido o equilíbrio, determinou-se o teor de umidade das amostras em estufa (110°C por 24 horas). Os experimentos foram feitos em triplicata e o teor de umidade foi calculado como a média. As isotermas de sorção foram ajustadas pela equação de GAB (Guggenheim-Andersom-De Bôer) de acordo com as equações 5 a 7, utilizando o programa computacional Statística versão 7.0. A seleção das soluções salinas utilizadas foi baseada em estudos anteriores visando abranger o maior intervalo de atividade de água. Os valores de atividade de água (a_w) das soluções salinas saturadas na temperatura, 25°C estão apresentadas na Tabela 1.

$$X = \frac{X_m C_G K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad (5)$$

onde, C_G é a constante de Guggenheim:

$$C_G = c \exp\left(\frac{(H_m - H_n)}{RT}\right) \quad (6)$$

H_m é o calor total de sorção da primeira camada; H_n é o calor total de sorção das multicamadas; c é a constante da equação; T é a temperatura absoluta; R é a constante universal dos gases; K é a constante da equação:

$$K = k \exp\left(\frac{(H_l - H_n)}{RT}\right) \quad (7)$$

H_l é o calor de condensação da água pura; X_m é o teor de umidade correspondente à saturação de todos os sítios de adsorção primários por uma molécula de água (teor de umidade na monocamada).

Tabela 1 – Variação da atividade de água de equilíbrio com a temperatura (Greenspan, 1977; Noreña *et al.*, 1996; Gontard, 1992, Labuza *et al.*, 1986).

Sais	Atividade de água (a_w)
	T=25°C
LiCl	0,1100
MgCl ₂	0,3300
K ₂ CO ₃	0,4430
MgNO ₃	0,5286
NaBr	0,5770
NaCl	0,7528
KCl	0,8426
BaCl ₂	0,9019
CuSO ₄	0,9370

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Folhas de papel Kraft (200g/m²) foram utilizadas na obtenção do sistema papel-filme de quitosana (4% quitosana, em massa) e do sistema papel-filme emulsionado de quitosana (4% de quitosana e 2% de ácido palmítico, em massa) descritos na Tabela 2. Os

filmes foram formados sob a superfície das folhas de papel Kraft e os sistemas foram caracterizados quanto à qualidade do revestimento, propriedades mecânicas e de barreira.

Tabela 2 – Esquema dos sistemas papel-filme analisados, constituídos por diferentes concentrações em g/m².

Sistemas	Revestimento (g/m ²)		Nomenclatura
	Quitosana	Lipídio	
Kraft sem revestimento	-	-	KSR
Papel-filme de quitosana	5,33	-	KQ
Papel-filme emulsionado de quitosana	5,33	2,67	KAP

A gramatura do revestimento foi estimada em base úmida, a partir do volume fixo de solução aplicado (V=6mL) em uma área de 450cm² (área definida por corte com molde nas dimensões de 30x15cm, após revestimento de área superior a 450cm²) do papel Kraft, obtendo gramatura final de revestimento igual a 5,33g/m² para filme de quitosana e 8,00g/m² para filme emulsionado de quitosana.

3.5.1. Análise Visual (Ensaio com Rodamina)

A análise visual utilizando o ensaio com rodamina permite a detecção de possíveis pontos de falhas no revestimento, imperceptíveis ao olho humano. Estes pontos de falhas podem influenciar diretamente no desempenho físico-mecânico do papel, tanto na maquinabilidade ou resistência, como no aspecto final.

O ensaio de penetração da rodamina B consistiu na avaliação da transferência de solução colorida, de baixa tensão superficial através de pequenos poros. A penetração da solução pode ocorrer por capilaridade, onde nenhuma pressão externa é aplicada, sendo possível detectar pontos de falha com diâmetros de até 20 μ m (Gilchrist *et al.*, 1985). O objetivo deste estudo foi a avaliação da qualidade do revestimento aplicado e a verificação do preenchimento dos poros existentes nas folhas de papel Kraft. A Figura 2 representa a frente e o verso de uma folha de papel Kraft revestida com quitosana (5,33g/m² de teor de sólidos totais).

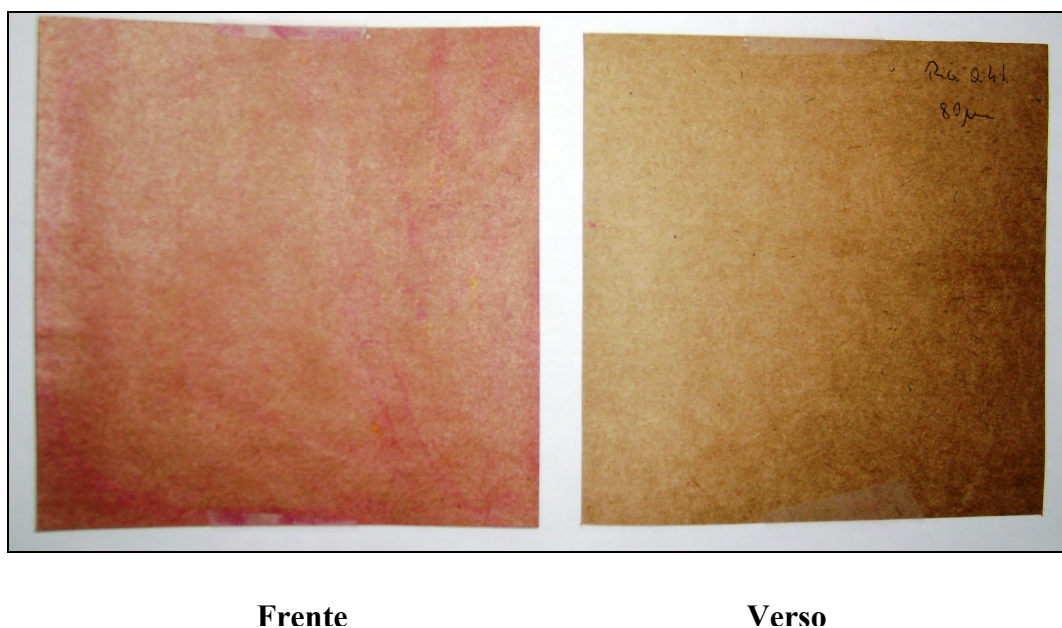
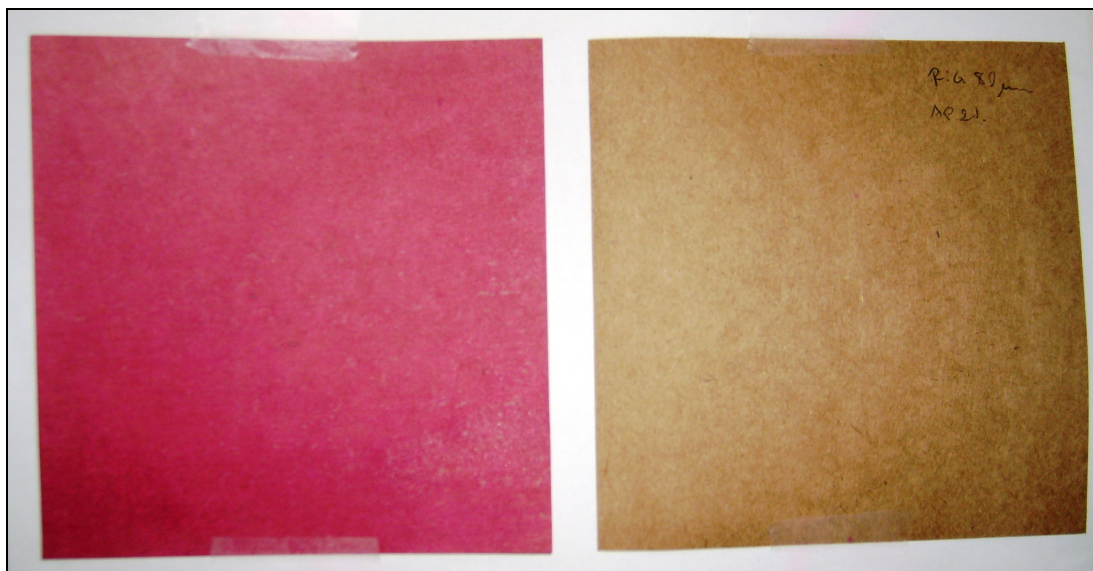


Figura 2 – Folhas de papel Kraft revestidas com filmes de quitosana (teor de sólidos totais de 5,33g/m²).

Nenhuma mancha foi encontrada no verso do papel após aplicação da solução colorida de rodamina, indicando que o revestimento de filme de quitosana formou uma camada cobrindo os poros da matriz celulósica do papel Kraft. Resultado similar foi encontrado para o revestimento de filme emulsionado de quitosana, aplicando 8,00g/m² de teor de sólidos totais (Figura 3).



Frente

Verso

Figura 3 – Folhas de papel Kraft revestidas com filmes emulsionados de quitosana (teor de sólidos totais de 8,00g/m²).

Nas condições aplicadas neste trabalho, a mínima gramatura de revestimento (5,33g/m²) foi o suficiente para que se formasse uma camada sobre a superfície do papel, não permitindo a penetração da solução de rodamina.

3.5.2. Gramatura e Espessura

As análises de gramatura e espessura foram realizadas nos sistemas KQ, KAP e papel KSR, conforme descreve a Tabela 3. A gramatura é uma medida importante, pois consiste em uma das bases de comercialização e a espessura está diretamente relacionada com a maquinabilidade do papel.

Tabela 3 – Resultados da análise de gramatura e espessura dos sistemas KQ e KAP e papel KSR.

Amostras	KSR	KQ	KAP
Gramatura (g/m^2)	$188,48 \pm 0,84^a$	$195,70 \pm 2,75^b$	$196,80 \pm 3,70^b$
Espessura (mm)	$241,10 \pm 6,87^a$	$255,00 \pm 8,69^b$	$247,70 \pm 5,21^{a,b}$

Nota: letras diferentes (a-b) na mesma linha representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

Os revestimentos aumentaram a gramatura do papel Kraft, na ordem de 4% em comparação com o papel controle (KSR). A diferença na quantidade de sólidos totais de revestimento ($5,33$ e $8,00\text{g}/\text{m}^2$) não influenciou na gramatura final do papel. A espessura do papel revestido não apresentou diferenças significativas entre os diferentes sistemas KQ, KAP e KSR.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microestrutura dos sistemas papel-filme foi observada em imagens obtidas a partir de MEV nas vistas: plana e corte-horizontal dos sistemas KQ e KAP, em comparação com KSR. A análise de MEV oferece vantagens nas investigações tanto de superfícies ásperas quanto lisas, desde vistas planas à fraturas particulares.

Em ambos os sistemas, observou-se que o filme de quitosana e o filme emulsionado de quitosana foram compatíveis com a celulose do papel, apresentando adesão na superfície do papel Kraft. Após o constante manuseio (dobras, cortes, etc.), as folhas revestidas mantiveram-se homogêneas, não apresentando pontos de delaminação, ruptura

entre filme e papel. As imagens mostraram que o filme de quitosana depositou sobre a superfície da folha de papel Kraft, preenchendo espaços interfibrilares da celulose (Figura 4).

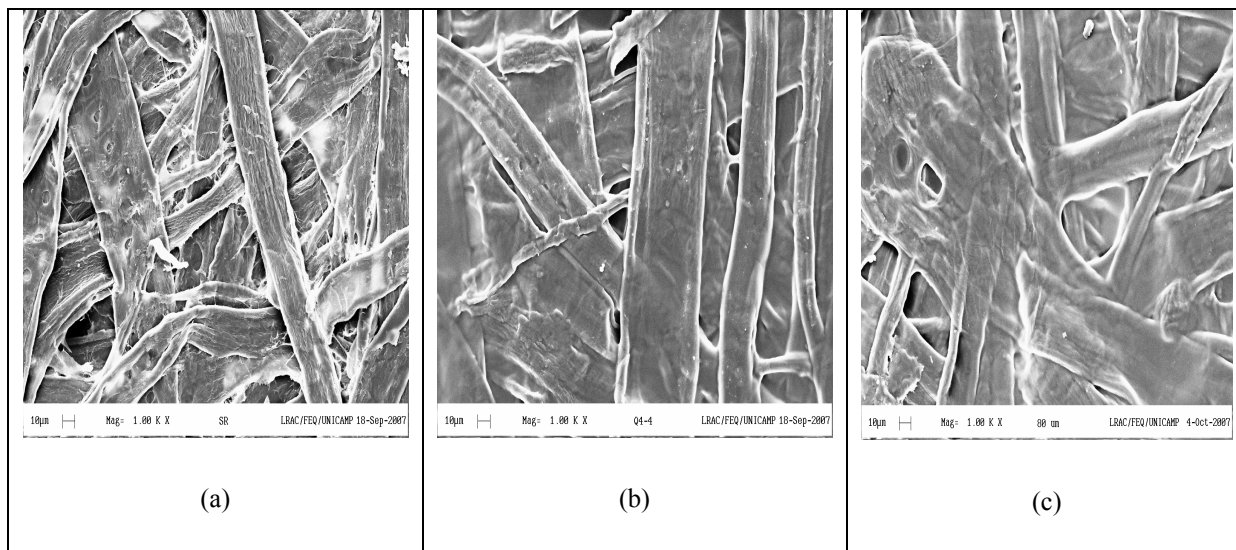


Figura 4 – Imagens micrográficas (vista plana com ampliações de 1000X) dos sistemas (a)KSR, (b) KQ – 5,33g/m² e (c) KAP – 8,00g/m² .

O entrelaçamento das fibras celulósicas do papel KSR é nítido nas imagens, e à medida que se revestiu, o filme de quitosana aderiu às fibras de celulose ocupando espaços interfibrilares e formando um filme fino. Quanto maior a gramatura de revestimento, mais espesso foi o revestimento. Este resultado de microscopia justifica os resultados de impermeabilidade na penetração de solução de rodamina das folhas de papel revestidas. Pelo corte horizontal na Figura 5, é possível visualizar a formação de uma fina camada do filme de quitosana e filme emulsionado de quitosana. A matriz emulsionada apresentou uma estrutura mais amorfa e heterogênea, associada à presença de partículas lipídicas.

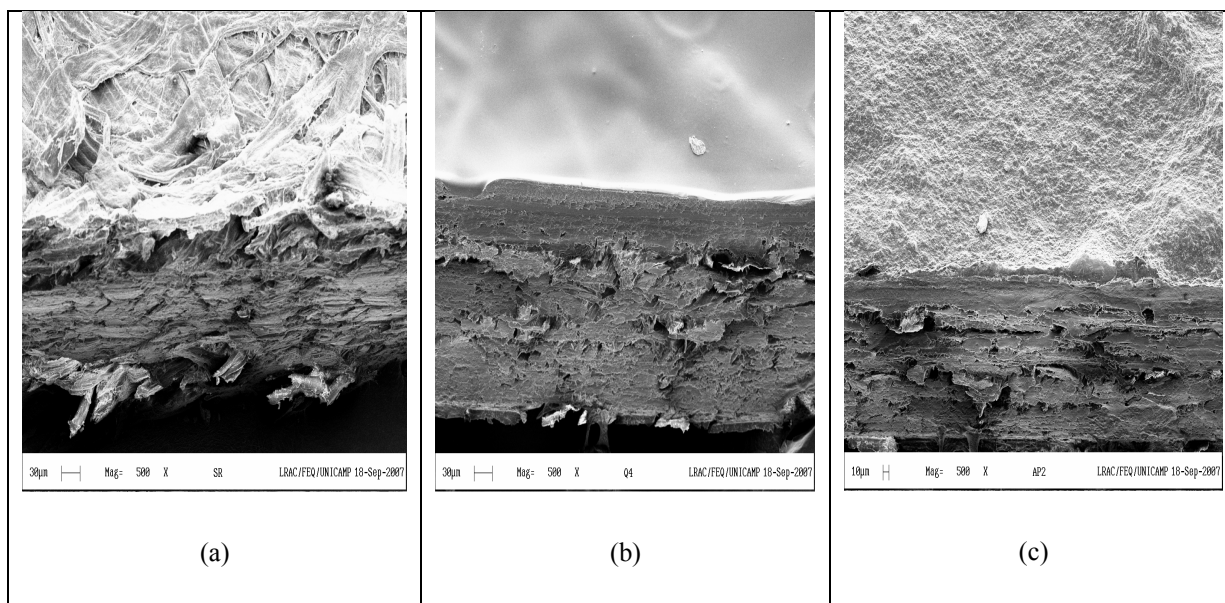


Figura 5 – Imagens micrográficas (corte-horizontal com ampliações de 500X) dos sistemas (a)KSR, (b) KQ – 5,33g/m² e (c) KAP – 8,00g/m²

Quando os filmes de quitosana e de quitosana emulsionados foram investigados, uma matriz formada por um filme compacto foi observada, alterada com a incorporação do ácido palmítico, formando uma superfície mais heterogênea (Yoshida *et al.*, 2009).

3.5.4. Propriedades Mecânicas

A maneira de o papel resistir à ação das forças externas, da umidade e calor, depende de sua composição fibrosa e sua formação. A resistência do papel é muito importante se durante a sua produção e aplicação, o papel tem que resistir a um grande esforço físico. Desta forma, a determinação das propriedades mecânicas do papel é de extrema importância e geralmente, são identificadas pela resistência à tração, resistência ao arrebentamento, resistência ao rasgo. No caso do papel Kraft, como já descrito anteriormente, o maior uso é na fabricação de chapas de papelão ondulado.

Testes de Tração

Força Média/Alongamento Médio

A resistência à tração é um parâmetro influenciado pelo comprimento das fibras, formação da folha, grau de refinação e tipo de revestimento. Os resultados são expressos pela força média, que é a resistência à tração por unidade de largura que o papel suporta antes de se romper e o alongamento médio, que é a deformação máxima que um corpo-de-prova, de largura e comprimento especificado, apresenta no momento de sua ruptura (Robertson, 1994, Sarantópoulos *et al.*, 2002). Ensaio de força média e alongamento médio foram realizados nos sistemas KQ e KAP, com teor de sólidos totais de 5,33g/m² e 8,00g/m², respectivamente, ambos em comparativo com o sistema KSR.conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Força média e alongamento médio dos sistemas KSR, KQ e KAP.

Amostras	Força média (kgf)		Alongamento médio (mm)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
KSR	19,33±0,94 ^a	9,05±1,10 ^a	3,30±0,21 ^a	4,09±1,06 ^a
KQ	21,11±1,85 ^b	10,54±1,41 ^b	3,74±0,39 ^b	4,82±1,25 ^{ab}
KAP	19,77±1,57 ^b	9,87±1,21 ^b	3,69±0,38 ^b	4,88±1,30 ^b

Nota: letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p>0,05) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

Os valores da força média mostraram tendência de aumentar em aproximadamente 9,0% com a aplicação dos revestimentos de filme de quitosana nas duas direções das fibras (transversal e longitudinal), se comparados com as folhas sem revestimento. Porém, o tipo de revestimento (com ou sem a adição de lipídio) não apresentou diferença significativa no valor da força média do papel.

O alongamento dos papéis revestidos apresentou aumento na direção longitudinal de fabricação das fibras, da ordem de 13% para o sistema KQ e 11% para o sistema KAP, ambos em relação ao sistema KSR. Na direção transversal de fabricação das fibras, o tipo de revestimento (com ou sem a adição de lipídio) não apresentou diferença estatisticamente significativa no alongamento médio dos papéis.

A presença do filme de quitosana tornou o papel Kraft mais resistente à tração e levemente mais flexível. Filmes de quitosana aumentaram a flexibilidade do papel, associando a absorção da solução de quitosana pelas fibras celulósicas que podem ter favorecido esta propriedade. A flexibilidade favorece a fabricação de moldes de embalagens de papel diversificar a aplicação em designs específicos. Folhas de papel Kraft caracterizam-se por não apresentar barreira à umidade, gases, gordura. As fibras celulósicas são extremamente hidrofílicas, que ao absorver água facilitam a permeação através de sua matriz. A aplicação de filmes laminados vem sendo realizada visando promover certa barreira, além de melhores propriedades mecânicas.

Matsui *et al.* (2004) não observaram mudanças significativas nas propriedades mecânicas de papel Kraft reciclado com e sem a impregnação de acetato de amido.

Teste de Compressão – Short Spam

A resistência à compressão é a força máxima por unidade de largura que um corpo-de-prova pode suportar até que ocorra falha. É uma das mais importantes propriedades de papéis que serão submetidos à compressão e empilhamento. Pela metodologia Short Span obtém-se valores que melhor caracterizam a resistência à compressão real dos papéis quando se objetiva estimar a resistência à compressão a partir de seus componentes (Mourad *et al.*, 2005). A resistência à compressão nos sistemas papel-filme KQ e KAP,

com teor de sólidos totais de 5,33g/m² e 8,00g/m², respectivamente, ambos em comparativo com o papel KSR, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resistência à compressão dos sistemas KSR, KQ e KAP, com aplicação na direção longitudinal e transversal.

Sistemas	Resistência à Compressão (Kgf)	
	Longitudinal	Transversal
KSR	6,64±0,58 ^a	4,72±0,33 ^a
KQ	6,80±0,60 ^a	4,59±0,37 ^{ab}
KAP	6,57±0,57 ^a	4,32±0,37 ^b

Nota: letras diferentes representam diferença significativa (p>0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey

Para as duas direções (transversal e longitudinal) as variações na resistência à compressão foram mínimas. Deve-se ressaltar que estes valores correspondem à folha de papel Kraft individual, porém esta propriedade tem maior efeito na formação de folhas de papelão, onde se utiliza capa interna/miolo/capa externa.

Um estudo realizado por Castro *et al.* (2001) avaliou perdas durante o transporte de tomates armazenados em caixas de papelão, madeira e plástico, que são empilhadas de forma desordenada, e observou-se que as forças de compressão produziram danos irreparáveis aos frutos, depreciando o valor comercial e a embalagem de papelão ondulado de menor tamanho foi a que promoveu maior proteção.

Resistência ao rasgo – Método Elmendorf

Resistência ao rasgo é a força requerida para promulgar o rasgo num corpo-de-prova onde o corte já foi iniciado (Kirwan, 2005). A resistência ao rasgo é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Resistência ao rasgo dos sistemas KQ e KAP, e no papel KSR com aplicação na direção longitudinal e transversal.

Sistemas	Resistência ao rasgo (gf)	
	Longitudinal	Transversal
KSR	31,20±3,08 ^a	30,60±2,67 ^a
KQ	30,10±3,84 ^a	29,10±1,85 ^a
KAP	32,00±2,98 ^a	27,40±1,71 ^b

Nota: letras diferentes representam diferença significativa ($p>0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey

Não houve diferença estatisticamente significativa entre os sistemas KSR, KQ e KAP na direção longitudinal.

Na direção transversal, houve uma redução da resistência ao rasgo do sistema KAP da ordem de 10% quando comparado aos demais sistemas estudados, podendo associar à presença de partículas lipídicas reduzindo a flexibilidade.

Resistência ao Arrebatamento – Método Mullen

A medição da resistência ao arrebatamento está diretamente relacionada à refinação da polpa, aditivos, variações na gramatura e espessura, e independe da direção de

fabricação, pois a força transmitida pelo diafragma é perpendicular à superfície do corpo-de-prova (Phillipp e D’Almeida, 1988). Em contrapartida, as faces de um papel quando revestido devem ser estudadas separadamente avaliando-se assim, a qualidade do revestimento aplicado e sua influência no material proposto.

O ensaio de resistência ao arrebentamento foi realizado nas posições interno/externo e externo/interno onde, o termo “interno” se referia à face revestida pelos filmes de quitosana nos sistemas KQ e KAP, com teor de sólidos totais de 5,33g/m² e 8,00g/m², respectivamente, ambos em comparativo com o papel KSR, porém este sem a diferenciação das posições do corpo-de-prova (interno/externo, externo/interno), conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Resistência ao arrebentamento dos sistemas KQ e KAP com aplicação nas posições interno/externo, externo/interno e KSR sem aplicação nas posições interno/externo, externo/interno.

Sistemas	Resistência ao rasgo (KPa)	
	interno/externo	externo/interno
KSR	658,02±84,89 ^a	
KQ	744,31±87,36 ^b	758,02±92,14 ^b
KAP	719,35±112,25 ^b	765,39±90,81 ^b

Nota: letras diferentes representam diferença significativa (p>0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey

O ensaio de resistência ao arrebentamento indicou que, dos valores obtidos tanto para a direção interno/externo, quanto para a externo/interno, não houve diferença estatisticamente significativa entre os sistemas KQ e KAP. Porém, quando comparados ao sistema KSR, um aumento foi observado na direção interno/externo, da ordem de 13% para o sistema KQ e 9% para o sistema KAP. Na direção externo/interno, o aumento foi na

ordem de 15% para o sistema KQ e 16% para o sistema KAP. A flexibilidade do papel influencia diretamente a resistência ao arrebentamento, confirmando que o pequeno aumento no alongamento médio, promoveu melhor resistência ao arrebentamento dos papéis revestidos com filmes de quitosana.

Melhor resistência ao arrebentamento de uma embalagem implica em afirmar que o revestimento aplicado atuou positivamente como um reforço quando a mesma é submetida à possíveis imprevistos durante o transporte e armazenagem. Este esforço ao qual o papel é submetido simula o emprego prático do papel em forma de sacos, papel de embrulho e outros.

Resistência à Flexão – Rigidez Taber

No setor de embalagens, a rigidez de papéis e cartões é uma característica essencial na produção de embalagens, uma vez que influencia direta na resistência estrutural e na maquinabilidade. Esta característica é usada no controle de qualidade de embalagens e também na pesquisa e desenvolvimento de novas embalagens, como nesse projeto.

Resistência à flexão ou rigidez Taber é a força necessária para fletir um corpo-de-prova retangular, preso numa das extremidades até formar um ângulo de 15°, sendo determinada nos sistemas KQ, KAP e papel KSR, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Resistência à flexão dos sistemas KQ e KAP, e papel KSR com aplicação na direção longitudinal e transversal.

Sistemas	Resistência à flexão (mN)	
	Longitudinal	Transversal
KSR	527,61±8,16 ^a	495,71±4,05 ^a
KQ	554,65±13,58 ^b	508,02±4,05 ^b
KAP	560,57±7,80 ^b	495,71±2,99 ^a

Nota: letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

Os valores da resistência a flexão obtidos tanto para a direção longitudinal, quanto para a direção transversal, apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre os sistemas KQ e KAP na direção transversal. Um pequeno aumento (na ordem de 5-6%) foi observado na rigidez na direção longitudinal dos papéis revestidos em relação ao papel sem revestimento. Similaridade estatisticamente significativa foi verificada entre os valores para a direção transversal do papel KSR e do sistema KAP.

Os resultados obtidos confirmam as afirmações encontradas na literatura no que diz respeito aos valores de rigidez, a direção longitudinal sempre apresentará valores mais elevados que a direção transversal devido ao alinhamento das fibras (Kirwan, 2005).

3.5.5. Propriedades de Barreira

Permeabilidade ao Vapor D'água - PVA

Inicialmente, a permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi determinada nos filmes: quitosana (4% em massa) e filmes emulsionados de quitosana (4% em massa) com ácido palmítico (2% em massa). Os resultados estão na Tabela 9.

Tabela 9: Permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes.

Filmes	Espessura média (μm)	PVA (gmm/hm ² kPa)
Filme de quitosana	5,80	0,0196 ± 0,0009 ^a
Filme emulsionado de quitosana	7,65	0,1673 ± 0,0044 ^b

Nota: letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas através do teste Tukey.

A permeabilidade ao vapor d'água do filme emulsionado de quitosana (0,1673 gmm/diam² kPa) foi 8 vezes maior que o filme de quitosana (0,0196 gmm/diam² kPa), o que pode estar associado a formação de uma matriz com possíveis microporos, facilitando a passagem da umidade. Acredita-se que a formação deste poros pode ser evitada por agitação rigorosa. Comportamento similar foi observado por Yoshida *et al.* (2009), que concluíram que a agitação rigorosa é uma etapa importante e necessária para a obtenção de uma matriz emulsionada homogênea e eficiente para a redução da barreira à umidade.

Valores de PVA de filmes formados somente por quitosana foram encontrados por Wong *et al.*, (1992) a partir de soluções contendo 1,0% de quitosana (em massa) na ordem de 3,1056 gmm/diam²KPa, por Suyatma *et al.* (2004) observaram valor de 15,6 gmm/diam² kPa para filmes com 1,0% de quitosana (em massa), medida à 90% UR e 25°C. Os valores encontrados neste trabalho foram menores em comparação a outros filmes poliméricos,

obtidos a partir de proteína do soro de leite, 7,4016 gmm/diam² kPa (Yoshida, 2002) e filmes de caseinato de sódio, 27,6 gmm/diam² kPa (Mc Hugh *et al.*, 1993).

A quitosana é caracterizada como um polímero hidrofílico, não apresentando uma barreira eficiente à umidade. Polímeros hidrofílicos contêm grupos polares que permitem a formação de ligações de hidrogênio, absorvendo água do ambiente assim a presença de vapor d'água na matriz polimérica altera a permeação de gases, onde uma alta sorção de água provoca maior taxa de permeação, uma vez que a molécula de água atua como plastificante na matriz filmogênica e aumenta o volume livre do polímero (Kim & Ustunol, 2001).

Taxa de Permeabilidade ao Vapor D'água – TPVA em Sistema Papel-Filme

Os sistemas papel-filme foram analisados quanto à taxa de permeabilidade ao vapor d'água nos sistemas KQ, KAP e papel KSR, conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dos sistemas KQ e KAP e papel KSR.

Sistemas	TPVA
	(g água/m ² dia)
KSR	603,62 ± 39,23 ^a
KQ	432,88±37,39 ^b
KAP	179,43±24,13 ^c

Nota: letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p>0,05) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

O comportamento da barreira à umidade no material combinando papel-filme foi diferente do observado no PVA dos filmes de quitosana. Os sistemas KQ e KAP reduziram a TPVA na ordem de 28% e 70%, respectivamente, comparados ao papel KSR.

Quanto à presença do lipídio, o resultado encontrado na PVA dos filmes emulsionados de quitosana em relação ao filme de quitosana, foi inverso ao TPVA do sistema papel-filme emulsionado e sistema papel-filme de quitosana. Este fenômeno foi associado à compatibilidade da matriz celulósica com a matriz de quitosana. Os possíveis espaços vazios, microporos formados na matriz filmogênica emulsionada de quitosana foram preenchidos pela superfície do papel confirmando o descrito anteriormente pelas imagens do MEV, que fibras celulósicas absorveram a solução de quitosana.

À título de comparação, testes de TPVA com papel Kraft revestido com polietileno de baixa densidade (adquirido no mercado) foram realizados, resultando em $36,87 \pm 5,43$ g água/m²dia. É importante ressaltar que, este valor bem menor para papel revestido com polietileno já era esperado, uma vez que a quitosana é hidrofílica, assim como a maioria dos polímeros naturais. O intuito desta comparação foi evidenciar que o sistema papel-filme de quitosana oferece uma real alternativa para substituição parcial dos polímeros sintéticos, mesmo no para barreira a umidade. Este sistema papel-filme de quitosana poderia ser aplicado em produtos que necessitam de barreira seletiva ao vapor d'água, como frutas e vegetais frescos apresentando a vantagem de ser de origem renovável.

Capacidade de Absorção de Água – (Método COBB)

A capacidade de absorção de água da folhas de papel Kraft está diretamente relacionada com as propriedades mecânicas da embalagem de papel. A característica hidrofílica das fibras celulósicas faz com que as mesmas formem ligações de hidrogênio

com moléculas de água, reduzindo a resistência e rigidez das folhas de papel Kraft (ou até mesmo, a integridade da embalagem de papelão ondulado).

Análises da capacidade de absorção de água (A) foram realizadas nos sistemas KQ, KAP e papel KSR (Tabela 11).

Tabela 11 – Capacidade de absorção de água (A) dos sistemas KQ e KAP e papel KSR.

Sistemas	A (g/m ²)
KSR	39,05 ± 6,87 ^a
KQ	37,18±0,99 ^a
KAP	31,76±2,42 ^b

Nota: letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($p>0,05$) entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

O sistema KQ reduziu em 5% a capacidade de absorção de água e o sistema KAP, apresentou redução na ordem de 18% quando comparados ao papel KSR. Isto pode indicar que o ácido palmítico presente na matriz emulsionada aumentou a hidrofobicidade da matriz, reduzindo a afinidade da superfície do papel com moléculas de água.

A capacidade de absorção de água também foi medida para o papel Kraft comercial revestido com polietileno de baixa densidade, apresentando valor de $A=0,36\pm0,23\text{g/m}^2$. Novamente, observa-se que o sistema papel-filme de quitosana apresentou valores superiores ao obtido por um revestimento de polímero sintético.

Resistência à Passagem de Ar – Método Gurley

A resistência à passagem de ar de um material está intrinsecamente relacionada às suas características físicas como espessura, gramatura e forma de entrelaçamento das fibras celulósicas que o compõe. O material é considerado poroso de acordo com a facilidade que o ar atravessa a estrutura, sob condições controladas, onde se determina a relação entre a área formada pelos orifícios dos poros do material a ser analisado e a área total da superfície. A relação, expressa em segundos por 100mL (s/100mL), é medida através do tempo necessário para que um volume fixo de ar atravessasse uma área do material. A medida da resistência ao ar foi empregada para avaliar a formação do revestimento aplicado sobre o papel Kraft bem como prever a capacidade que o material tem em absorver tintas e adesivos.

A resistência à passagem de ar nos sistemas KQ e KAP e papel KSR foi determinada, conforme Tabela 12.

Tabela 12 – Resistência à passagem de ar dos sistemas KQ e KAP e papel KSR.

Sistemas	Resistência à passagem de ar (s/100mL)
KSR	24,02 ± 4,63 ^a
KQ	1164,83 ± 907,04 ^b
KAP	1398,59 ± 416,14 ^b

Nota: letras diferentes representam diferença significativa ($p > 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey

Os resultados obtidos mostram que houve um aumento na ordem de 5 vezes na resistência a passagem de ar dos sistemas KQ e KAP quando comparados ao papel KSR. Apesar desse aumento de resistência já ser esperado, devido à presença física de um substrato sob as folhas de papel Kraft, é preciso ressaltar que essa diferença expressiva entre os resultados pode ser resultante da característica dos filmes de quitosana de apresentarem efetiva barreira a gases.

Esta pode ser considerada uma importante vantagem na aplicação de revestimento a base de quitosana em relação ao papel revestido com polietileno de baixa densidade, uma vez que este apesar de apresentar excelente barreira a umidade, apresenta ineficiente barreira a gases.

Comparando-se os resultados obtidos entre os sistemas revestidos com quitosana e aqueles revestidos com quitosana emulsionada (KQ e KAP), não foi observada diferença estatisticamente significativa quanto a resistência a passagem de ar. Os altos valores de desvio padrão apresentados pelos sistemas KQ e KAP podem ser resultantes do esforço mecânico causado pela pressão da coluna de ar sob o qual as amostras ficaram expostas durante o ensaio. Essa pressão pode ter ocasionado por pequenas falhas/fissuras no revestimento gerando irregularidades na passagem do ar com conseqüente variação da porosidade.

Isotermas de Sorção

Inicialmente, o teor de umidade foi determinado nos sistemas KSR, KQ e KAP (Tabela 13), para avaliar possíveis alterações nas propriedades físico-mecânicas do material de embalagem ao aplicar diferentes revestimentos (filme de quitosana e filme emulsionado de quitosana). Segundo Mourad *et al.* (1999) o teor de umidade de materiais celulósicos é

importante tanto por razões econômicas quanto pelas alterações nas propriedades da embalagem (Mourad, *et al.*, 1999).

Tabela 13 – Teor de umidade dos sistemas KQ e KAP e papel KSR.

Sistema	Teor de umidade (%)
KSR	7,13±0,26 ^a
KQ	7,41±0,12 ^b
KAP	7,63±0,14 ^c

Nota: letras diferentes representam diferença significativa ($p>0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey

O aumento de 4% e 7% do teor de umidade dos sistemas KQ e KAP respectivamente, quando comparados ao papel KSR pode ser associado à quantidade de sólidos totais depositados sob a superfície do papel ou, durante a secagem do sistema KQ, o filme de quitosana se desidrata tanto a ponto de reduzir a umidade, em contrapartida, durante a secagem do sistema KAP, o ácido palmítico mantenha a umidade da quitosana, dificultando a saída de água, o que implicaria em afirmar que o ácido palmítico seria a barreira à umidade.

A análise das isotermas de sorção é uma ferramenta útil para avaliar o comportamento da embalagem em diferentes condições de umidade relativa. Segundo Parker *et al.* (2006), dados de isotermas de sorção são encontrados em abundância especialmente para alimentos, mas para papéis ainda é relativamente limitado. Isotermas de adsorção dos sistemas KSR, KQ e KAP foram construídas, relacionando o teor de umidade de equilíbrio (Xbs) com os valores de atividade de água à temperatura de 25°C (Tabela 14).

Tabela 14: Teores de umidade de equilíbrio dos sistemas KQ e KAP e papel KSR em função da atividade de água.

Sais	a_w (25°C)	X_{bs} (kg/kg)		
		KSR	Kraft revestido	
			KQ	KAP
LiCl	0,1100	0,029 ± .0,011	0,033 ± .0,002	0,050 ± .0,015
MgCl₂	0,3300	0,062 ± .0,002	0,052 ± .0,001	0,054 ± 0,016
K₂CO₃	0,4430	0,066 ± 0,001	0,065 ± 0,001	0,067 ± 0,001
MgNO₃	0,5286	0,073 ± 0,001	0,071 ± 0,002	0,072 ± 0,001
NaBr	0,5770	0,085 ± 0,004	0,084 ± 0,007	0,087 ± 0,003
NaCl	0,7528	0,114 ± 0,004	0,109 ± 0,002	0,115 ± 0,009
KCl	0,8426	0,143 ± 0,011	0,138 ± 0,008	0,134 ± 0,005
BaCl₂	0,9019	0,147 ± 0,019	0,150 ± 0,013	0,167 ± 0,016
CuSO₄	0,9370	0,225 ± 0,044	0,201 ± 0,031	0,210 ± 0,034

Os dados do teor de umidade de equilíbrio e a_w foram ajustados pela Eq.GAB, (Figuras 6, 7 e 8) para os sistemas KSR, KQ e KAP, respectivamente. Despond *et al.* (2001) afirmaram que a equação de GAB é usada extensamente para descrever a sorção de água em alimentos e em polímeros naturais, permitindo que obtenhamos um ajuste melhor dos resultados experimentais. Esta observação foi também feita para filmes de gelatina (Carvalho, 1997) e filmes protéicos de soro de leite bovino (Yoshida, 2002), ambos polímeros naturais.

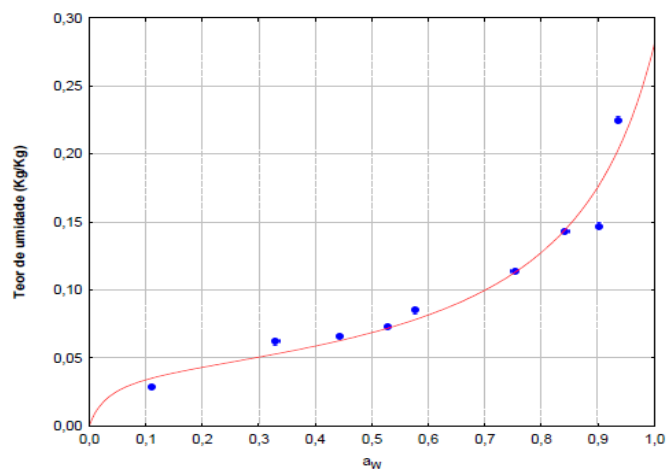


Figura 6. Isotherma de adsorção do sistema KSR ajustada pela equação de GAB.

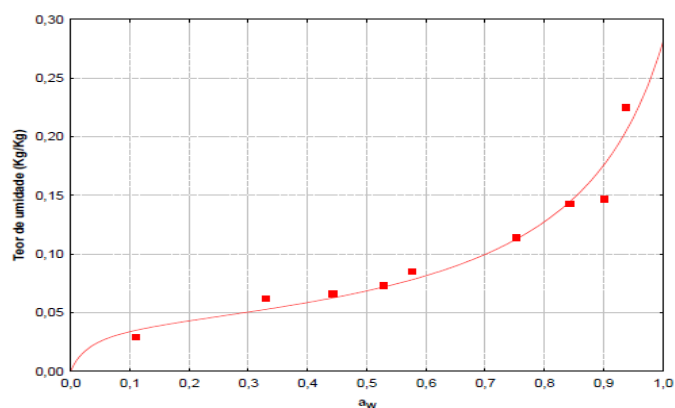


Figura 7. Isotherma de adsorção do sistema KQ ajustada pela equação de GAB.

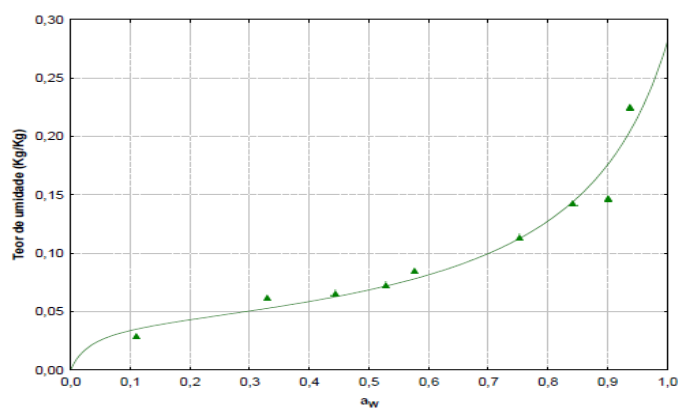


Figura 8. Isotherma de adsorção do sistema KAP ajustada pela equação de GAB.

Todos os sistemas caracterizaram-se por curvas sigmoidal (tipo II), adsorvendo maior quantidade de água na região com atividade de água acima que 0,6 ($a_w > 0,6$). Esta forma sigmoidal foi observada por outros autores em isothermas de adsorção de filme de quitosana (Vargas *et al.*, 2009, Del Nobile *et al.*, 2004; Gocho *et al.*, 2000; Wiles *et al.*, 2000) e também para papel (Chatterjee *et al.*, 1997), da qual é um comportamento esperado para materiais biológicos (isothermas Brunauer tipo II) (Park *et al.*, 2006).

O comportamento das isothermas de adsorção dos sistemas KSR, KQ e KAP não diferiu significativamente entre si em toda a faixa de umidade relativa estudada. O revestimento contribui relativamente pouco na massa total e volume final, apesar de influenciar a dinâmica de adsorção de umidade, geralmente, não apresenta efeito significativo no teor de umidade de equilíbrio final (Park *et al.*, 2006).

Tabela 15: Valores dos coeficientes de correlação (R^2 , X_m , C e K) obtidos através do ajuste dos modelos matemáticos das isothermas de adsorção.

Formulação	R^2	X_m	C	K
KSR	0,9731	0,041	32,4	0,86
KQ	0,9902	0,041	30,7	0,84
KAP	0,9932	0,040	1195551,0	0,85

R^2 – Coeficiente de Regressão

X_m , C e K – Coeficientes do modelo de GAB

Todos os sistemas apresentaram teores de umidade na monocamada (X_m) praticamente iguais, confirmando o comportamento similar de adsorção das três isothermas. Mudanças na distribuição de poros nas folhas de papel são esperadas quando se aplica um

agente de revestimento, mas Newman (1995) não observou variação na X_m ao incorporar breu em polpa Kraft.

A constante C variou bastante em magnitude, considerando que valores acima de 20 indicam que esta constante não apresenta nenhuma influência na forma da isoterma, e que geralmente para materiais biológicos o valor de C encontra-se na faixa de 4 à 40 (Blahovec, 2004). A constante K foi similar para os três sistemas, e este parâmetro tem grande influência na forma da isoterma. Segundo Chirife & Iglesias (1978), K não pode ser maior que 1 e se K for igual a 1, a equação de GAB pode ser simplificada à equação de BET.

Park *et al.* (2006) recomendaram a equação de GAB para representar matematicamente as isotermas de sorção de materiais celulósicos, mas a interpretação das constantes para estes materiais ainda não é clara, devendo ser tratada como uma equação empírica. O efeito da cristalinidade deveria ser incluído no teor de umidade da monocamada.

3.6. CONCLUSÕES

Pela aplicação de um maior teor de sólidos totais e incorporação do lipídio (ácido palmítico) no revestimento aplicado nas folhas de papel Kraft ($8,00\text{g/m}^2$ ao invés de $5,33\text{g/m}^2$), foi possível obter um sistema mais homogêneo, formando um recobrimento mais uniforme nas fibras do papel Kraft, reduzindo na ordem de 70%, a taxa de permeação de vapor d'água e 18%, a capacidade de absorção de água.

O revestimento de filmes de quitosana e filmes emulsionados de quitosana, intitulados como sistema KQ e KAP, respectivamente, melhoraram as propriedades mecânicas, aumentando a força média (9%), o alongamento médio (13 e 11%), a rigidez na direção longitudinal (6%), a resistência ao arrebentamento (13 e 9% na direção interno/externo), (15 e 16% na direção externo/interno) e a resistência a passagem de ar, quando comparado ao papel KSR.

Não se observou diferença estatisticamente significativa nos resultados das propriedades mecânicas entre os diferentes tipos de revestimentos, ou seja, a aplicação de solução de quitosana e solução de quitosana contendo ácido palmítico. Porém a incorporação do lipídio melhorou a barreira a umidade do sistema papel-filme, reduzindo a TPVA na ordem de 59% se comparado com o sistema papel-filme de quitosana, e reduziu em 70%, se comparado com a folha de papel sem revestimento.

As isotermas de adsorção dos sistemas papel-filme e o papel sem revestimento apresentaram comportamentos similares.

Os revestimentos de filme de quitosana e filmes emulsionados de quitosana em folhas de papel Kraft podem ser considerados uma vantajosa tecnologia no setor de embalagens de papel, mantendo propriedades mecânicas e então podendo substituir parcialmente papéis Kraft revestidos comerciais, que aplicam filmes de polímeros sintéticos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fapesp, CNPq, CAPES, pelo suporte financeiro e ao CETEA-ITAL.

3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM D 685-93**- Conditioning paper and paper products for testing, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM E96-00** - Standard test methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM D644-94**- Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM D726-94**- Standard test method for resistance of nonporous paper to passage of air, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM D823-93**- Standard test method for tensile properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM D646-96** - Standard test method for grammage of paper and paperboard (weight per unit area), 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA **ASTM D774-96a**- Standard test method for bursting strength of paper, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM** Standard Test Methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA. **ASTM E96/E 96M-05**.Standard Test Methods for water vapor transmission of materials, 2005.

ANKER, M.; BERNTSEN, J.; HERMANSSON, A-M. & STADING, M. Improved water vapour barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. **Food Science & Emerging Technology**, v.3, p. 81-92, 2002.

ARDITO, E.F.G. Estudo do desempenho de papelão ondulado virgem e reciclado exposto a diferentes condições de umidade relativa. **UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas** - São Paulo - Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2000. Tese (Doutorado).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 1924-2** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Papel e cartão – Determinação das propriedades de tração, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT. NBR 9198**. Embalagem e acondicionamento – Terminologia, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO** Determinação da resistência ao rasgo – Método Elmendorf, 1974.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 2758**. Determinação da resistência ao arrebentamento – Método Mullen, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 2493** – Determinação da resistência à flexão, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT NBR NM-ISO 536** – Determinação da gramatura, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 6738** – Determinação da espessura, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 535** – Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 5636-5** – Determinação da permeância e resistência ao ar – Método Gurley -, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão – **ABNT. NBR NM-ISO 105** – Determinação da umidade – Método por secagem em estufa, 1999.

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v.65, p. 489-495, 2004.

CARVALHO, R. A. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina.

Campinas (São Paulo): UNICAMP, 1997, 128 p. (**Dissertação de mestrado** em Engenharia de Alimentos), 1997.

CASTRO, L.R.; CORTEZ, L.A.B; JORGE, J.T. Influência da embalagem no desenvolvimento de injúrias mecânicas em tomates. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.21, n.1, p. 26-33, 2001.

CHATERJEE, S.G.; RAMARO, B.V.; TIEN, C. Water-vapour sorption equilibria of bleached-Kraft paperboard- a study of the hysteresis region. **Journal of Pulp paper Science**, v.23, n.8, p. 366-373, 1997.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part 1 – a review. **Journal of Food Technology**, v.13, p. 159-174, 1978.

CHITARRA, M.I.F. Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio. **Lavras: ESAL/FAEPE**, 320p, 1990.

D'ALMEIDA, M. H. O.; Celulose e Papel, Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, **SENAI-IPT: São Paulo**, 1981.

DEL NOBILE, M.A.; BUONOCORE, G.G.; CONTE, A. Oscillatory sorption test for determining the water vapour transport properties of chitosan based edible films. **Journal of Food Science**, v.69, n.1, p. 44-49, 2004.

DESPOND, S., ESPUCHE, E., CARTIER, N., DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.98, p.704-710, 2005.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; DOMARD, A. Water sorption and permeation in Chitosan films : Relation between gas and permeation and relative humidity. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.39, p. 3114-3127, 2001.

GÄLLSTEDT, M.; BROTTMAN, A.; HEDENQVIST, M.S. Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. **Packaging Technology and Science**, 18, pp 161-170, 2005.

GALLSTEDT, M.; HEDENQUIST, M.S. Packaging-related mechanical and barrier properties of pulp-fiber-chitosan sheets. **Carbohydrate Polymers**, v.63, p. 46-53, 2006.

GILCHRIST, J.E.; RHEA, U. S.; DICKERSON, R. W.; CAMPBELL, J.E. Helium leak test for micron-sized holes in canned foods. **Journal of Food Protection**, v.48,n.10,p.856-860, 1985.

GOCHO, H.; SHIMUZU, H.; TANIOKA, A.; CHOU, T.-J.; NAKAJIMA, T. Effect of polymer chain end on sorption isotherm of water by chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.41, p.87-90, 2000.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Edible wheat glúten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, n.1, p. 190-199, 1992.

GREENSPAN, L. Humidity points of binary saturated aqueous solutions, **Journal of Research of the National of Standards**, Washington, v. 81A, n.1, p. 92-93, 1977.

HAN, J.H.; KROCHTA, J.M. Physical properties and oil absorption of whey-protein-coated paper. **Journal of Food Science**, v.66, p. 294-299, 2001.

INTERNATIONAL STANDARD METHOD – **ISO 9895,(E)**. Paper and board – Compressive strength – Short Span Test –, 1989.

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERERT, H.F.T.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. Physical properties of foods. London and New York: **Applied Science Publishers**, 1983.

KIM, S-J.; USTUNOL, Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n.9, p. 4388-4391, 2001.

KIRWAN, M.J.; Paper and Paperboard Packaging Technology, **Blackwell Publishing** 2005.

LABUZA, T.P.; KANANE, A.; CHEN, J.Y.; Effect of temperature on the moisture sorption and water activity shift of two dehydrated foods. **Journal of Food Science**, Chicago, v.50, n°4, p. 385-391, 1986.

LIU, X.D.; DU, Y.; XU, Y. Adsorption and complexation of chitosan wet-end additives in papermaking systems. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2642-2648, 2004.

MARCY, J.E. Integrity testing and biotest procedures for heat-sealed containers. In: Blakistone, B. Plastic package integrity testing: assuring seal quality. **Herndon: IoPP**, 1995, 17 p.

MATSUI, K.N.; LOROTONDA, F.D.S.; PAES, S.S.; LUIZ, D.B.; PIRES, A.T.N.; LAURINDO, J.B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p.237-243, 2004.

McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, Chicago, v.58, n.4, p.899-903, 1993

MOURAD, A.L.; VILLANUEVA, N.D.; GARCIA, A.E.; PEDROSO, S.; COIM,M.; DVORAK, M.E.; PEREIRA, J.; MOUSSA, N.; Compression Index of papers evaluated by the RCT and SHORT SPAN Methods. **22nd IAPRI Symposium. P. 1-8**, 2005.

MOURAD, A.L.; GARCIA, A.E.; BORDIN, M.R.; ARDITO, E.F.G.; Embalagens de papel, cartão e papel ondulado, Centro de tecnologia de embalagem - **CETEA-ITAL**, **Campinas**, 1999.

MUCHA, M.; MISKIEWICZ, D. Chitosan blends as fillers for paper. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 3210-3215, 2000.

NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. **US Patent nº 5,869,647**. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films, 1999.

NEWMAN, R.H. Adsorbed and Absorbed Moisture in bleached Kraft pulp. **Industrial Research Ltda.**: Lower Hutt, Nova Zelândia, 1995.

NOREÑA, C.Z.; HUBINGER, M.D.; MENEGALLI, F.C. Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão. **Boletim SBCTA**, v. 30, n.1, p.91-96, 1996.

PARK, M.E.; BRONLUND, J.E.; MAWSON, A.J. Moisture sorption isotherms for paper and paperboard in food chain conditions. **Packaging Technology and Science**, v.19, p. 193-209, 2006.

PHILLIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O.; Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação de Papel. Volume II 2ª ed.. **SENAI**-Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial; **IPT**-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1988.

RHIM, J.W., LEE, J.H., HONG, S.I. Increase Water Resistance Paperboard by Coating with poly(lactide). **Packaging Technology and Science**, v.20, p 393-402, 2007.

ROBERTSON, G.L., Optical and mechanical properties of thermoplastic polymers, In Robertson, G.L. Food Packaging: principles and practice, **Nova Iorque: Marcell Dekker Inc.**, 1994.

SARANTÓPOULOS, C.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C.; Embalagens Plásticas Flexíveis : Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades. **CETEA/ITAL. Campinas-São Paulo /Brasil**, 2002.

SUYATMA, N.E.; COPINET, A.; TIGHZERT, L.; COMA, V. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v.12, n.1, 2004.

TAPPI-TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. **Tappi Test Methods T414om-88**. Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method), 1994.

TAPPI-TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. **Tappi Test Methods T411om-89** – Thickness (caliper) of paper paperboard and combined board., 1994.

TAPPI-TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. **Tappi Test Methods T489 om-92** - Stiffness of paperboard, 1994.

TAPPI-TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, Atlanta. **Tappi Test Methods T 441 om-90**- Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper and paperboard (Cobb test), 1994.

VARGAS, M.; ALBORS, A.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTINEZ, C. Characterization of chitosan-oleic composite films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n.2, p. 536-547, 2009.

YOSHIDA, C.M.P. Aplicação de concentrado protéico de soro de leite bovino na elaboração de filmes comestíveis. **Tese de Doutorado.**, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de alimentos, 2002.

YOSHIDA,C.M.P. ; OLIVEIRA-JUNIOR E.N.; FRANCO, T.T. (2009) Chitosan Tailor-made films: The effects of additives on barrier and mechanical properties. **Packaging Technology Science**,v.22, n.3, p.161-170, 2009.

WILES, J.L.; VERGANO, P.J.; BUNN, J.M.; TESTIN, R.F. Water vapour transmission rates and sorption behaviour of chitosan films. **Journal of Food Science**, v.65, n.7, p. 1175-1179, 2000.

WONG, D.W.S.; GASTINEAU, F.A.; GREGORSKI, S.S.; TILLIN, S.J.; PAVLAJH, A.E. Chitosan-lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v.40, p.540-544, 1992.

CAPÍTULO 4

Este capítulo corresponde ao artigo a ser submetido em periódico indexado.

Arlete B. Reis, Cristiana M.P.Yoshida, Itamar Soares Melo, Telma Teixeira Franco.

Neste artigo é relatado o estudo da biodegradabilidade de folhas de papel Kraft revestidas com filmes de quitosana e folhas de papel Kraft revestidas com filmes emulsionados de quitosana, intitulados como sistema de embalagem papel-filme de quitosana e sistema de embalagem papel-filme emulsionado de quitosana, respectivamente. O estudo da biodegradabilidade foi realizado com base nas análises de Gravimetria, Carbono em Biomassa Microbiana, Respiração do solo, Atividade Enzimática do solo e Avaliação da formação de biofilmes por Microscopia Eletrônica de Varredura.

BIODEGRADABILIDADE DE PAPEL KRAFT REVESTIDO COM FILMES DE QUITOSANA.

Arlete B. Reis^{*1,2}, Cristiana M. P. Yoshida^{1,3}, Elke Simoni Dias Vilela⁴, Rosely dos Santos Nascimento⁴, Itamar Soares de Melo⁴, Telma T. Franco¹.

¹UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas; FEQ – Faculdade de Engenharia Química; LEBBPOR – Laboratório de Bioengenharia, Biorrefinaria e Produtos de Origem Renovável; Cidade Universitária Zeferino Vaz s/nº, CP 6066, CEP 13083-970, Campinas – SP

²UFVJM – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri; ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus II; Rodovia MGT, Km 583, nº 5000, Alta da Jacuba, Diamantina – MG, CEP 39100-000.

³UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo – Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Rua Professor Arthur Ridel, 275, CEP 09972-270, Diadema-SP.

⁴EMBRAPA - Meio Ambiente – Laboratório de Microbiologia ambiental, CP 69, CEP 13820-000 Jaguariúna/SP.

* Autor para correspondência: arlete.reis@ufvjm.edu.br Fone: 55-38-35321214

RESUMO

O uso de polímeros naturais é uma alternativa aos polímeros derivados de petróleo, podendo reduzir o desperdício industrial além de contribuir para a proteção ambiental. Seguindo o mesmo raciocínio, temos as embalagens de papel, já com sua biodegradabilidade conhecida devido à sua origem vir de materiais celulósicos (fibras celulósicas). O intuito desse trabalho foi avaliar o processo de degradação à partir da junção de dois materiais distintos, biopolímero e folhas de papel.

O presente trabalho vem propor o estudo da biodegradabilidade de folhas de papel Kraft, revestidas ou não, em solo. O estudo da biodegradabilidade foi realizado com base nas análises de Gravimetria, Carbono em Biomassa Microbiana, Respiração do solo, Atividade Enzimática do solo e Avaliação da formação de biofilmes por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Palavras-chave: Biodegradabilidade, quitosana, papel Kraft, carbono em biomassa microbiana, respiração do solo, formação de biofilmes.

4.1. INTRODUÇÃO

O constante interesse na elaboração de produtos com mínimo impacto e geração de resíduos ao ambiente tem sido motivo de diversos estudos que visam aumentar a proteção ambiental. As indústrias vêm investindo esforços na obtenção e/ou substituição parcial de matérias-primas de origem fóssil por materiais renováveis.

Como indicativo de tais esforços, encontra-se em evidência a indústria de embalagens que, em constante crescimento no mercado, prima pelo desenvolvimento de novas tecnologias visando atenuar os problemas de reciclagem, poluição ambiental, biodegradação dentre outros. Neste contexto, como alternativa à redução de materiais de origem não-renovável está a substituição de polímeros sintéticos por biopolímeros.

Biopolímeros são polímeros obtidos a partir de fontes naturais renováveis, frequentemente biodegradáveis e menos tóxicos, podendo ser produzidos por sistemas biológicos ou sintetizados com emprego de catalisadores químicos ou enzimáticos (Flieger *et al.*, 2003). Além de se apresentarem como alternativa aos polímeros derivados do petróleo, a maioria deles é degradada em semanas.

A biodegradabilidade de polímeros depende da estrutura química e física, do tamanho da cadeia e a cristalinidade estrutural (Massadier-Nageotte *et al.*, 2006). A biodegradação destes polímeros é em geral iniciada nas regiões menos cristalinas devido a maior mobilidade das cadeias poliméricas permitindo melhor acesso dos microrganismos ao substrato (Zuideveld *et al.*, 2006). Fatores, como, luz, temperatura, umidade, estrutura morfológica da superfície, pH e outros também influenciam a degradação (Shangguan *et al.*, 2006; Ohtake *et al.*, 1998).

Polímeros são considerados biodegradáveis quando a degradação é resultante da atividade microbiana, tais como fungos, bactérias e algas, gerando água, CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos (Melo, 2008). Inúmeros são os polímeros biodegradáveis, um deles é a quitosana, constituída por uma sequência linear de açúcares monoméricos β -(1- β -4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina) e glicosamina proveniente da desacetilação da quitina (Muzzarelli *et al.*, 1996).

A quitosana é capaz de formar filmes resistentes, de difícil rompimento, o que a torna potencial substituto aos polímeros sintéticos em diferentes campos industriais, como por exemplo, no setor de embalagens (John & Thomas, 2008). Esta indústria tem procurado aplicações de importância significativa devido ao seu comportamento catiônico e característica biodegradável (Peter *et al.*, 2000).

O longo período de degradação de materiais de embalagens atualmente utilizados é um grande problema ambiental, incentivando o interesse pelo estudo de aplicação de materiais biodegradáveis (Massadier-Nageotte, 2006). Compostos não-degradáveis adicionados ao processo de obtenção do papel, tais como polímeros sintéticos, resistentes à ação enzimática e microbiana são mundialmente produzidos. A utilização de compostos não degradáveis tem se tornado um problema no qual a busca de soluções baseia-se na exploração de novos materiais de embalagem (Peter *et al.*, 2000).

Como muitas indústrias, a indústria de polpa e papel igualmente foi alvo de grupos ambientais pelo mundo inteiro. A consciência ambiental é óbvia, e os esforços feitos para converter o desperdício em produtos úteis podem ser conseguidos através dos avanços tecnológicos, tais como a substituição de insumos pouco degradáveis pelos mais facilmente degradáveis pela ação microbiana (Van Wyk & Mohulatsi, 2003).

O papel é formado por fibras de celulose interligadas por pontes de hidrogênio. A formação e a quantidade destas ligações na celulose e em seus derivados influenciam as propriedades físicas e químicas destes materiais (Kondo *et al.*, 2008).

Inúmeros trabalhos verificaram a biodegradação de celulose e papel. De acordo com Alvarez *et al.*, (2009) a degradação do papel Kraft sob condições controladas laboratoriais (baseada na medida máxima de CO₂ gerado) não excede 70% em período de 45 dias. Um estudo de Kuo *et al.* (2006) verificou a biodegradabilidade da quitosana por 40 dias de experimento em solo, utilizando análise gravimétrica.

Struszczyk *et al.* (2000), produziram folhas de papel, utilizando polpa de celulose com incorporação de quitosana microcristalina por dois métodos: de introdução direta e precipitação. Através de estudos de biodegradação os pesquisadores concluíram que a taxa de biodecomposição das folhas está correlacionada com o método de adição da quitosana. Segundo Struszczyk *et al.* (2000, o método direto de introdução conduziu a uma degradação mais rápida.

O presente trabalho avaliou a biodegradabilidade de folhas de papel Kraft revestidas com filmes de quitosana, folhas de quitosana revestidas com filmes emulsionados de quitosana, bem como folhas de papel Kraft sem revestimento. Para a avaliação da biodegradabilidade foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, gravimetria, respiração do solo, carbono em biomassa microbiana e atividade enzimática do solo.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Materiais

- Quitosana (Primex ChitoClear®, lote TM 2227, Islândia)
- Ácido Acético (Synth, Brasil)
- Ácido palmítico (Synth, Brasil)
- Folhas de papel Kraft (200g/m²) fornecidas pela empresa RIGESA Celulose Papel e Embalagens Ltda.

4.2.2. Métodos

Solubilização da Quitosana

A solução filmogênica foi obtida pela dispersão de quitosana 4% (m/m) em solução aquosa ácida, sob agitação contínua. A adição de ácido acético foi feita a partir da massa da amostra, considerando o grau de acetilação da quitosana (18%), para evitar o excesso de ácido acético, ou seja, a quantidade de ácido acético adicionada foi calculada estequiometricamente em função dos grupos glucosamina presentes na molécula de quitosana.

Emulsão de Quitosana

A solução filmogênica emulsionada foi obtida após preparo da solução de quitosana (4,0% m/m) com adição de ácido palmítico (2,0% m/m) sob aquecimento a 90°C,

(temperatura acima do ponto de fusão do lipídeo), sob agitação contínua. A solução foi emulsionada em agitador mecânico à 5000rpm por 10 minutos.

Sistemas de Embalagem Papel Kraft-Filme

Após a solubilização total da quitosana, a solução foi distribuída em folhas de papel Kraft com área de aproximadamente $0,045\text{m}^2$, resultando num teor de sólidos equivalente à $5,33\text{g/m}^2$ por folha revestida com solução filmogênica de quitosana e teor de sólidos de $8,0\text{g/m}^2$ por folha revestida com solução filmogênica emulsionada de quitosana. As soluções foram aplicadas às folhas de papel Kraft, utilizando um extensor espiral (TKB Ericksen, Brasil) de $80\mu\text{m}$. E em seguida foram secas por 1 minuto à 200°C .

Preparo das Amostras

Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras KSR, KQ e KAP foram cortadas na dimensão de $0,25\text{cm}^2$ e depositadas em frascos plásticos contendo 10mL de solução de solo comum e água destilada na proporção (100g/1L) respectivamente. Os frascos foram armazenados em temperatura ambiente e as coletas foram realizadas nos tempos: 3, 8, 12 e 72hrs. Após cada coleta as amostras foram submersas em solução fixadora (Karnowsk). Ao final da última coleta, as amostras foram submetidas ao processo de secagem em ‘ponto crítico’ utilizando equipamento CPD 030-Critical Point Dryer (modelo BALZERS), em seguida, utilizando um metalizador Emitech, as amostras receberam deposição em ouro por 3 minutos sob corrente de 25.000A e foram então analisadas quanto à estrutura e formação de biofilmes utilizando o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução modelo Gemini Leo 982 Leica Zeiss do laboratório de Microbiologia Ambiental da Embrapa Meio Ambiente, nas condições: voltagem=10Kv; distância de trabalho= 16mm.

Preparo das Amostras

Análise de carbono em Biomassa Microbiana e Atividade Enzimática do solo.

As amostras de papel Kraft sem revestimento (KSR), papel Kraft revestido com solução filmogênica de quitosana (KQ), papel Kraft revestido com solução emulsionada de quitosana com ácido palmítico (KAP), filmes de quitosana (FQ) e filmes emulsionados de quitosana com ácido palmítico (FAP), foram separadas em massas de: 0,5, 2,5 e 5,0g e armazenadas em *bags* confeccionados em nylon (10cm x 10cm). Os *bags* contendo as amostras, foram enterrados em sulcos (10cm de profundidade) de solo comum (sem tratamento). No solo, os sulcos (Figura 1) foram moldados estabelecendo-se a distância de 40cm entre amostras com concentrações similares e 100cm entre amostras de concentrações diferentes (Figura 2). As coletas foram realizadas nos tempos: 7, 15 e 60 dias para as análises de carbono em biomassa microbiana; 15 e 60 dias para a análise de atividade enzimática do solo. Fotos dos *bags* contendo as dispostas em solo, encontram-se no Apêndice A.

Preparo das Amostras

Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica, conforme norma NBR 10.004 (ABNT, 1987), consiste em armazenar as amostras KSR, KQ e KAP em *bags* confeccionados em nylon. Os mesmos foram preparados contendo aproximadamente 0,80g de amostra seca em estufa a 105°C, em seguida enterrados em sulcos com 10cm de profundidade de solo comum (sem tratamento). No solo, os sulcos foram moldados a distância de 40cm entre as amostras com revestimentos similares e 100cm entre as amostras diferentes (Figura 1). As coletas foram realizadas nos tempos: 1, 3, 7, 15, 30 e 60 dias. A cada coleta, as amostras foram retiradas dos *bags*, secadas em estufa (105°C) e pesadas em balança analítica (marca Scientech, modelo SA 210). Por diferença de peso foi determinada a massa de amostra possivelmente

degradada pelos microrganismos presentes no solo. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em gramas. Fotos dos sulcos moldados em solo e do layout da disposição das amostras em solo encontram-se no Apêndice A.

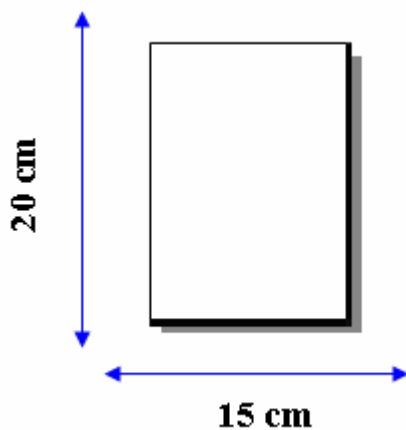


Figura 1 – Área do sulco moldado em solo.



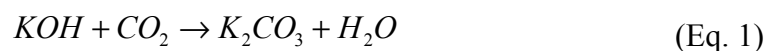
Figura 2 – Layout da disposição das amostras em solo.

Respiração do Solo

A análise de respiração do solo consistiu em armazenar 0,5g de cada uma das amostras: KSR, KQ, KAP, FQ e FAP em frascos de vidro, rosqueados, devidamente vedados, contendo 100g de solo comum (sem tratamento) e acondicioná-las ao abrigo da luz juntamente com frascos de vidro comportando apenas 100g de solo (sem amostras), denominado ‘testemunha’. A medida volumétrica da evolução de CO₂ durante o processo de respiração foi determinada por titulometria (Eq. 1).

Em cada frasco de vidro, foi depositada uma base de placa de petri contendo 10mL de KOH (0,5N), distribuídos com pipeta. Cada frasco de vidro foi devidamente rosqueado e vedado, voltando a ser reaberto à cada intervalo de coleta (7, 15 e 60 dias).

A cada coleta os frascos foram cuidadosamente abertos e a solução de KOH foi quantitativamente transferida para Erlenmeyer, onde foram titulados com HCl(0,1N) utilizando os indicadores: fenolftaleína e alaranjado de metila. As coletas foram realizadas nos tempos: 7, 15 e 60 dias; as análises realizadas em triplicada e os resultados foram expressos em mgCO₂/100g de solo (Eq. 2).



$$\text{mgCO}_2 = [(V_M - V_F)_{\text{amostra}} - (V_M - V_F)_{\text{testemunha}}] \times N_{\text{HCl}} \times 22 \times 2 \times 4/3 \quad (\text{Eq.2})$$

onde:

$(V_M - V_F)_{amostra}$ = diferença de volume das viragens com os dois indicadores na titulação da amostra

$(V_M - V_F)_{testemunha}$ = diferença de volume das viragens com os dois indicadores na titulação da testemunha

N_{HCl} = Normalidade real da solução de HCl

22 = Equivalente-grama do CO_2 (Mol dividido por 2 = $44/2 = 22$)

2 = porque a reação entre o HCl e o carbonato formado reage na proporção de 2 moles de HCl para neutralizar 1 mol do carbonato.

O resultado obtido acima deve ser corrigido com o valor determinado da umidade da amostra para expressá-lo em relação ao peso de solo seco.

Carbono da Biomassa Microbiana

A análise de carbono da biomassa microbiana foi realizada com base no método fumigação-extração (Vance *et al.*, 1987; Wu *et al.*, 1990), no qual a biomassa microbiana é estimada pela diferença de fluxo de CO_2 de amostras de solo fumigadas com clorofórmio (F) e não-fumigadas (NF) (Figura 3).

Nas amostras fumigadas com clorofórmio, o carbono liberado pela eliminação dos microrganismos foi determinado por extração química. As amostras de KSR, KQ, KAP, FQ e FAP, nas massas de 0,5, 2,5 e 5,0g amostras fumigadas e não-fumigadas de 30g de solo foram submetidas à extração com 30mL de K_2SO_4 (0,5M) em agitação rotativa por 30 minutos a 170rpm utilizando mesa agitadora Pendular-Tecnal (modelo TE 240) (Eq. 3) em seguida filtradas. Uma alíquota do extrato (8mL) recebeu, então, 2mL de $K_2Cr_2O_7$ (0,15M), (Eq. 4) na presença de uma mistura 2:1 de H_2SO_4/H_3PO_4 , foram digeridas a 100°C por 30 minutos, para oxidar o carbono, utilizando bloco digestor (marca Sarge–aparelhos científicos).

O excesso de dicromato foi titulado contra $Fe(NH_4)(SO_4)$, (Eq. 5) revelando a quantidade de dicromato utilizado na oxidação e, assim, a quantidade de carbono extraída. As análises foram realizadas em quadruplicata e os resultados expressos em $\mu gC/g$ solo.

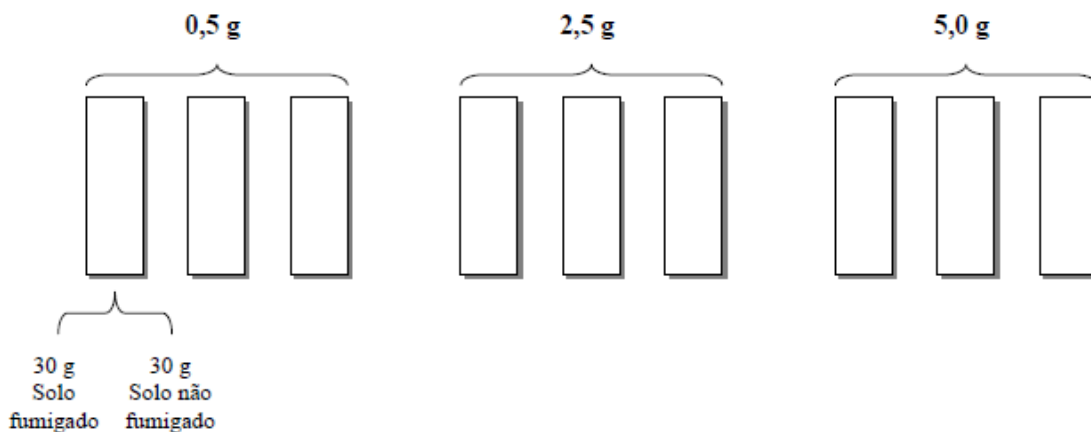


Figura 3 – Disposição das amostras para análise de carbono em biomassa microbiana.

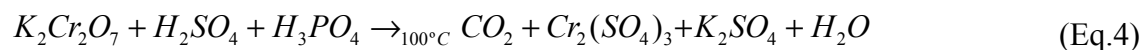
1ª etapa

Extração das moléculas de carbono presentes no solo com solução K_2SO_4 (0,5M).



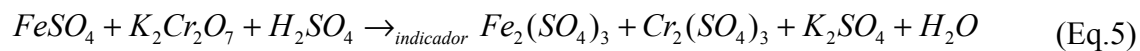
2ª etapa

oxi-redução das macromoléculas de carbono.



3ª etapa

Titulação do carbono extraído.



Carbono da Biomassa Microbiana e Respiração do Solo

De modo geral a biomassa microbiana do solo está diretamente relacionada à quantidade de carbono (substrato) presente no solo (Moreira e Siqueira, 2002). A atividade microbiológica, como toda reação catalisada pelos microrganismos do solo, reflete o estado fisiológico de células ativas, podendo ser dividida em atividade geral e específica. A atividade geral é aquela proveniente de todos ou quase todos os microrganismos do solo, como por exemplo, a respiração (Moreira e Siqueira, 2002).

A respiração do solo é uma das mais antigas variáveis usadas para quantificar a atividade microbiana (Lopes, 2001), sendo positivamente relacionada com o conteúdo de matéria orgânica e com a biomassa microbiana (Alef e Nannipieri, 1995).

A combinação das medidas da biomassa microbiana e respiração do solo fornecem a quantidade de CO₂ evoluída por unidade de biomassa, denominada quociente metabólico ou respiratório (qCO₂). O qCO₂ indica a eficiência da biomassa microbiana em utilizar o carbono disponível para biossíntese (Saviozzi *et al.*, 2002). No presente trabalho foi feito um estudo relacionando as análises de carbono em biomassa microbiana e a respiração do solo, onde as amostras KSR, KQ, KAP, FQ e FAP foram enterradas e armazenadas, respectivamente.

Atividade Enzimática do Solo

A atividade enzimática do solo foi determinada pela quantificação das atividades de β -glucosidase e endoglucanase no solo, associadas ao ciclo do carbono, sendo a primeira relacionada ao final do processo de decomposição da celulose (Matsuoka *et al.*, 2003). A análise de atividade enzimática do solo foi baseada no método de Schinne and Von Mersi (1990), onde 5g de solo peneirado em peneira de 2mm foram incubados em tampão acetato e carboximetilcelulose (0,7% w/w) por 24hrs a 50°C utilizando banho ultra-termostático (marca Cientec, modelo CT-281). Após o período de incubação a suspensão foi filtrada e do filtrado foi retirado 1mL. A alíquota foi distribuída em frascos rosqueados, nos quais foram feitas diluições para 20mL utilizando-se água destilada. Da diluição foi retirado 1mL e adicionados os reagentes A e B. As amostras foram então dispostas em banho-maria a 100°C por 15 minutos e a seguir dispostos em banho de resfriamento a 20°C por exatos 5minutos. A seguir foram adicionados 5mL do reagente C a cada tubo rosqueado e dispostos em repouso por 60 minutos para desenvolvimento da cor. A leitura foi determinada em espectrofotômetro (marca Shimadzu, modelo UV-1601PC) à 690 nm. As

análises foram feitas em triplicata e os cálculos para a determinação da quantidade de glicose por grama de solo seco $\mu\text{g solo}^{-1} \cdot 24\text{h}^{-1}$ foi realizada conforme equação 6.

Reagente A - Foram dissolvidos 16g de carbonato de sódio (anidro) em água destilada e adicionado 0,9g de cianeto de potássio (foi feita diluição para 1000mL com água destilada).

Reagente B - Foram dissolvidos 0,5g de hexacianeto férrico de potássio em água destilada, (foi feita diluição para 1000mL com água destilada) e estocado em frasco âmbar.

Reagente C - Foram dissolvidos 1,5g de sulfato férrico de amônia, juntamente com 1g de dodecil sulfato de sódio e 4,2mL de ácido sulfúrico concentrado em água destilada à 50°C. Foi feita diluição para 1000mL com água destilada.

$$\frac{\mu\text{g.glicose}}{\text{g.solo.secoem}24\text{hrs}} = \frac{C * V * t}{S_w * dwt} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde,

C= medida da concentração de glicose/mL de filtrado (1mL)

V= volume da suspensão teste (no sistema de 30mL)

t = fator de diluição (20mL para solo de agricultura)

S_w = peso de amostra de solo usada (5g de solo)

dwt = tempo de incubação (24h).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O aprofundamento da compreensão sobre a biodegradabilidade do papel Kraft revestido com cobertura de origem natural é bastante necessária, visto existirem poucos dados sobre este tipo de material. As análises por microscopia eletrônica de varredura evidenciaram a superfície de cada amostra, com e sem revestimento, KSR, KQ e KAP, em fotos tiradas em intervalos de tempos crescentes com o propósito de acompanhar a possível formação de filmes pelos microrganismos do solo e visualização de colônias bacterianas (Figura 4). A formação de biofilmes consiste num processo dentro do qual uma comunidade complexa de microrganismos diversos é estabelecida em uma superfície (Gu, 2003). Tais formações são comuns em ambientes terrestres e aquáticos (Caldwell *et al.*, 1997; Fletcher, 1996; Ford *et al.*, 1991; Ford, 1993; Geesey and White, 1990; Gehrke *et al.*, 1998; Neu, 1996) e correspondem a uma condição prévia para a deterioração de substâncias e/ou materiais (Gu and Mitchell, 2001).

A maior evidência de formação de biofilmes foi observada nas amostras KQ (8h), o que pode estar associado ao início do processo de degradação do papel no solo. Foi possível visualizar maior deposição de células bacterianas nas amostras KQ após 72h, indicando que o revestimento com filmes de quitosana atuou como substrato para reprodução celular, também verificado pelo aumento da formação de células bacterianas no decorrer dos tempos de coleta quando comparadas às amostras KSR (tempos: 3, 8, 12 e 72h). As amostras KAP apresentaram comportamento similar às amostras KQ, ilustrando um aumento do número de células com o decorrer do tempo.

Dwyer & Tiedje, (1983) também observaram a formação de biofilmes em culturas de bactérias puras *Flavobacterium sp* e *Pseudomonas sp*, utilizados para auxiliar o processo de degradação de amostras de polietileno glicol, utilizando polímero sintético como fonte

de carbono. Por outro lado, Gross *et al.* (1993), observaram a formação de colônias da bactéria *Pseudomonas paucimobilis* em filmes de acetato de celulose submetidos à um processo de compostagem.

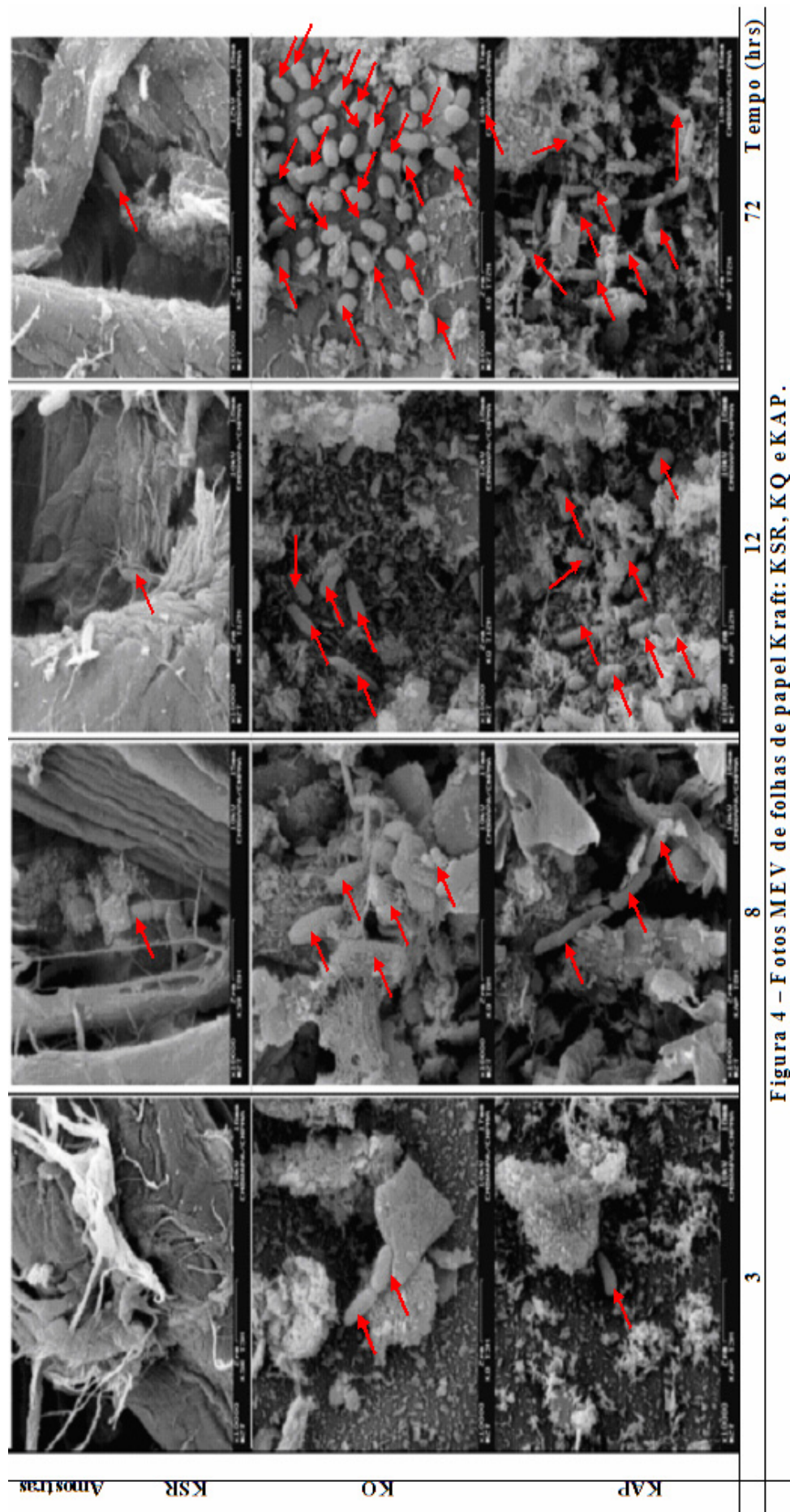


Figura 4 – Fotos MEV de folhas de papel Kraft: KSR, KO e KAP.

4.3.1. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica consistiu na diferença de massas das amostras enterradas em solo (peso inicial) e o peso das amostras após determinado período (peso final). As coletas foram realizadas nos tempos: 1, 3, 7, 15, 30 e 60 dias para amostras de KSR, KQ, KAP, FQ e FAP (Tabela 1).

Em todas as amostras, observou-se redução gradual das massas em relação aos tempos de coleta e de forma mais acentuada no comportamento da degradação referente às amostras FQ e FAP (Figura 5).

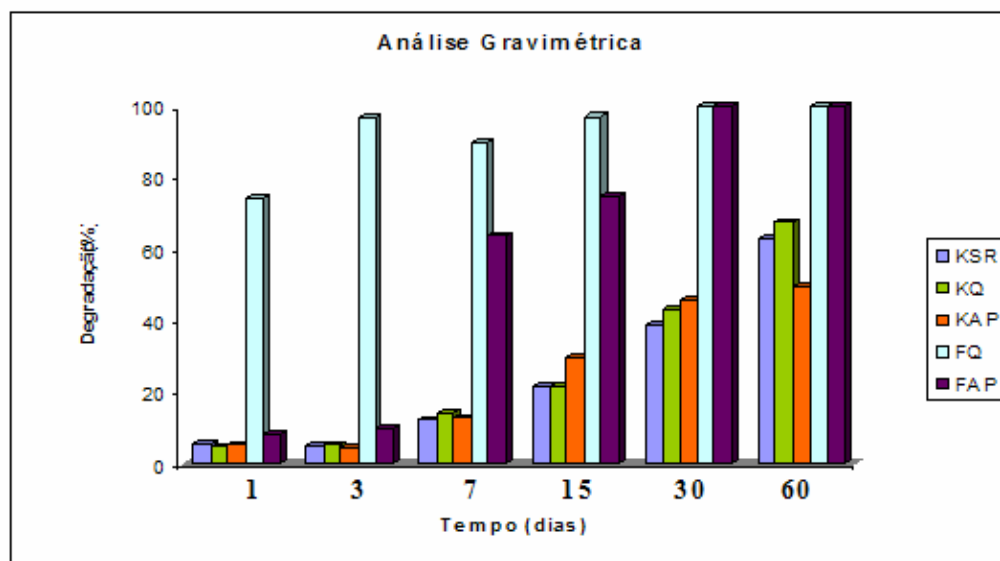


Figura 5 – Gráfico de porcentagem de degradação dos sistemas KSR, KQ, KAP, FQ e FAP submetidos à análise gravimétrica no solo.

A diferença das massas pôde também ser observada pela porcentagem de degradação, onde foi confirmada a maior degradação das amostras FQ e FAP entre os

tempos de 30 e 60 dias. As amostras KSR, KQ e KAP apresentaram percentuais de degradação crescente, na ordem de 38, 42 e 45% no tempo de 30 dias e 62, 67 e 49% no tempo de 60 dias, indicando que as mesmas foram degradadas, porém em tempo inferior às amostras FQ e FAP (Tabela 1).

Tabela 1 – Porcentagem de degradação dos sistemas KSR, KQ, KAP, FQ e FAP submetidos à análise gravimétrica no solo.

% Degradação						
Tempo (dias)	1	3	7	15	30	60
KSR	5,56±0,0023	4,84±0,020	12,1±0,013	21,57±0,008	38,54±0,005	62,7±0,003
KQ	4,72±0,013	4,96±0,013	13,94±0,010	21,52±0,008	42,8±0,006	67,63±0,005
KAP	5,15±0,019	4,24±0,011	12,7±0,010	29,68±0,008	45,62±0,005	49,62±0,002
FQ	74,19±0,010	96,94±0,005	89,6±0,003	97,1±0,002	100±0,001	100±0,001
FAP	8,00±0,011	9,85±0,009	63,76±0,007	74,5±0,005	100±0,001	100±0,001

Observou-se que as amostras FQ e FAP, constituídas por filmes de quitosana e filmes emulsionados de quitosana, os quais tiveram medidas de espessura média equivalente à 0,058mm (FQ) e 0,765mm (FAP), apresentaram redução de peso significativo no período de 7 a 15 dias. Paralelamente, observou-se também que os filmes de quitosana apresentaram perda de peso acentuada desde o primeiro dia de experimento, o que pode estar associado à alta solubilidade dos filmes de quitosana.

Outros autores verificaram que a biodegradação quase total de filmes contendo 1 e 2% de quitosana (em massa), ocorreu em solo num período de 5 a 7 dias e a taxa de biodegradação aumenta significativamente quando a umidade do solo é considerada elevada, em torno de 50% (Vikhoreva *et al.*, 2002).

Xu, *et al.*, (1996), realizaram estudos de degradação com filmes de quitosana em reatores termofílicos aeróbios utilizando filmes de quitosana com espessura média de 0,045mm e observaram redução de peso da ordem de 100% durante 28 dias de experimento.

Kuo *et al.*, (2006), realizaram estudos de biodegradação em filmes contendo 50% de quitosana e 50% de nylon 11, em comparativo à filmes de nylon 11 puro. Observaram que a porcentagem de perda de peso foi 4 vezes maior para os filmes contendo quitosana que para os filmes de nylon 11 puro. Concluíram então, que os filmes que continham uma porcentagem mais elevada de quitosana degradaram mais rápido num período de 10-40 dias. Os pesquisadores concluíram também que a biodegradação maior se deve à absorção mais elevada de água, característica já conhecida dos filmes de quitosana.

Segundo Vikhoreva *et al.*, (2002), quando submetidos à análise de gravimetria, os filmes de quitosana apresentam considerável perda de peso, o que ocorre em consequência

da degradação da quitosana e não simplesmente por causa de sua dissolução em meio úmido.

A exposição em um ambiente úmido natural do solo causa o inchamento rápido dos filmes de quitosana o que propicia uma rápida penetração dos microrganismos na estrutura da matriz filmogênica e consequentemente acelera o processo de degradação (Vikhoreva *et al.*, 2002; Kuo *et al.*, 2006). Estudos comprovam que no solo a água difunde nas amostras de filmes de quitosana causando o inchamento e aceleração da degradação. Fotos das amostras de filmes e papel Kraft, após os tempos de coleta de análise gravimétrica em solo, encontram-se no Apêndice A.

4.3.2. Respiração do Solo

A análise de respiração do solo é usada para avaliar a atividade microbiana do solo através da medida volumétrica da evolução de CO₂ durante o processo da respiração. A respiração do solo, que é a oxidação biológica da matéria orgânica a CO₂ pelos microrganismos aeróbios, ocupa uma posição chave do ciclo do carbono nos ecossistemas terrestres. A avaliação da respiração do solo é a técnica mais freqüente para quantificar a atividade microbiana, sendo positivamente relacionada com o conteúdo de matéria orgânica e com a biomassa microbiana (Alef & Nannipieri, 1995; Araújo & Monteiro, 2007), podendo ser determinada pela produção de CO₂ ou o consumo de O₂ ou ambos casos, em um sistema incluindo manutenção e controle (ASTM, D5271-92; Zachary *et al.*, 1980; Gu *et al.*, 2005), além realizar as análises realizadas em escala laboratorial.

Na análise de respiração microbiana caracterizada pela produção de CO₂ como resultado do metabolismo de bactérias, fungos, algas e protozoários (Aon e Collaneri, 2001), sob circunstâncias aeróbias, os microrganismos presentes no solo usam o oxigênio para oxidar o dióxido de carbono e consequentemente, o consumo de oxigênio (teste de respiração do solo) (Hoffman *et al.*, 1997) é um indicador para a degradação de polímeros e

um dos mais utilizados métodos para medir a biodegradação em escala laboratorial (Shah *et al.*, 2008).

Na análise de respiração do solo; durante o intervalo de 15 dias de incubação de material no solo, conforme ilustra a Figura 6, pode ser observado um aumento da atividade microbiana.

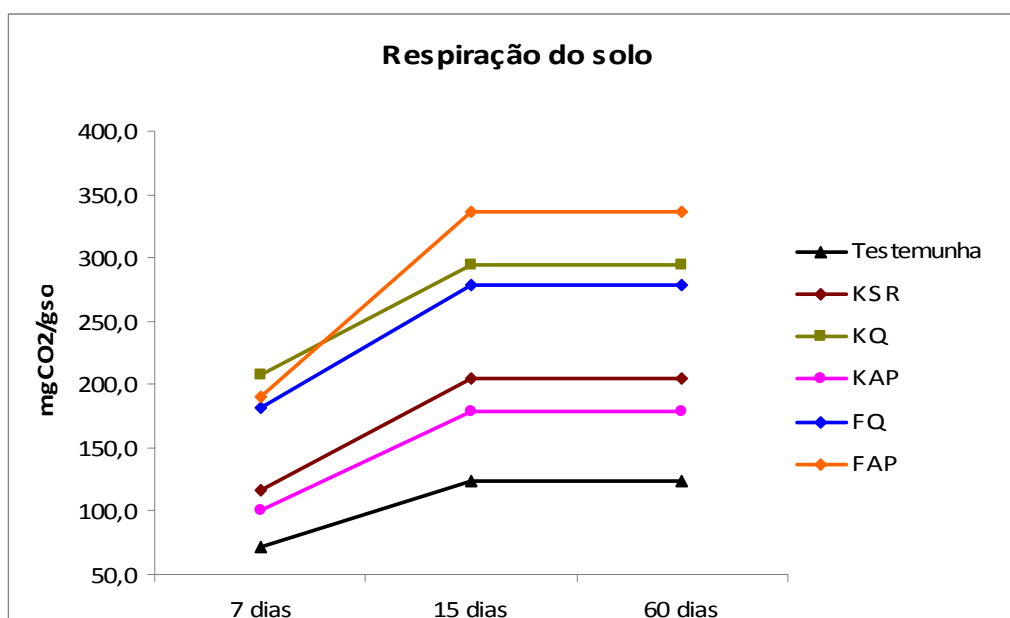


Figura 6: Respiração do solo em função do tempo

Na figura 6, a curva referente à 'testemunha' corresponde ao branco, ponto de referência, portanto aos frascos de vidro que comportavam apenas 100g de solo, sem nenhuma amostra armazenada. Em todos os sistemas houve aumento da atividade respiratória nos primeiros 15 dias. O aumento da atividade respiratória se acentuou para os sistemas FAP e em ordem decrescente para as amostras KQ, FQ, KSR e KAP (Figura 6).

A evolução de CO₂ é um comportamento típico da decomposição de materiais orgânicos que conduzem a 40-60% do carbono que está sendo mineralizada (Van Veen *et al.* 1985; Shen & Bartha, 1996).

Hoyle *et al.* (2008), afirmaram que o percentual restante da glicose não evoluída como carbono deve ser mineralizada pela microflora do solo, como metabólitos microbianos ou incorporados na matéria orgânica do solo.

A quantidade de CO₂ gerada é comparada quantitativamente ao valor alcançado pela celulose, tomada geralmente como controle sob as mesmas condições de análise (Chiellini *et al.*, 2007).

Consequentemente o sistema KSR, conforme o esperado, apresentou considerável dosagem de celulose, aumentou a atividade microbiana, o que é observado pelo aumento de sua respiração quando comparado à ‘testemunha’.

O sistema FAP, apresentou aumento da atividade respiratória na ordem de 173% quando comparado à ‘testemunha’ e 64% quando comparado ao sistema KSR. Embora o sistema FAP tenha apresentado maior atividade respiratória, o mesmo não ocorreu com o sistema KAP, sugerindo que a presença do lipídeo na matriz filmogênica emulsionada promoveu um aumento do metabolismo da comunidade microbiana presente na amostra de solo e em paralelo, pode se concluir que a união do papel Kraft à matriz filmogênica emulsionada estabilizou tal metabolismo.

Os sistemas FQ e KQ apresentaram comportamento similar, evidenciando que a matriz filmogênica de quitosana quando aplicada sob as folhas de papel Kraft apresentam

atividade respiratória similar, promovendo conjuntamente um aumento no metabolismo dos microrganismos presentes na amostra de solo.

Solaro *et al.*, (1998), realizaram análises de respiração do solo em amostras de papel defiltro e filmes de poli (álcool vinílico) (PVA). No experimento, os autores utilizaram mistura de solos agrícola e florestal como inóculo. Obtiveram degradação da ordem de 50% e observaram que a produção cumulativa de CO₂ (mg) apresentou comportamento crescente nas amostras: solo testemunha < Filmes de PVA < papel de filtro.

Segundo Rosa *et al.*, (2009), amostras com elevado índice de lignina induzem a um lento processo de produção de CO₂, o que foi observado com análise de respiração realizadas em compósitos à base do polímero polinil álcool de amido/etileno(EVOH)/glicerol com enchimento de fibras de coco. A análise de respiração foi realizada num período de 200 horas com coletas realizadas em intervalos de 6 horas utilizando um respirômetro programável como indicador de biodegradação. Os pesquisadores concluíram que a presença de fibra de coco não interferiu e/ou causou nenhum impacto na degradação dos compósitos.

Estudos sobre biodegradabilidade aeróbia em diferentes tipos de papel, incluindo papel Kraft com gramatura de 125g/m² foram realizados empregando método similar ao teste de respiração do solo onde as amostras foram incubadas ao abrigo da luz por um período de 45 dias e, em intervalos regulares foram realizadas medições de CO₂ em comparativo com amostras de celulose microcristalina. Ao final do experimento, nenhuma das amostras de papel analisada obteve o mesmo nível de biodegradação que a amostra de celulose microcristalina pois ambos compostos orgânicos (lignina, ácidos graxos, etc.) são constituintes dos diferentes tipos de papel analisados e tais componentes retardam a biodegradação (Alvarez *et al.*, 2009).

Hoyle *et al.* (2008), realizaram experimentos de respiração em solos com baixa fertilidade onde, antes da incubação foi adicionado alíquota de 1mL de solução (30µg de glicose) e em seguida armazenados em recipientes herméticos por um período de 104 dias. Foram realizadas 8 medições que correspondem a 8 trocas de solução de KOH anteriormente distribuídas em placas de Petri, nos recipientes herméticos. O experimento teve duração de 71 dias onde, os autores concluíram que a presença de glicose causou um rápido pico de atividade respiratória durante as primeiras 48 horas e 59% da glicose foi evoluída como CO₂ durante a incubação.

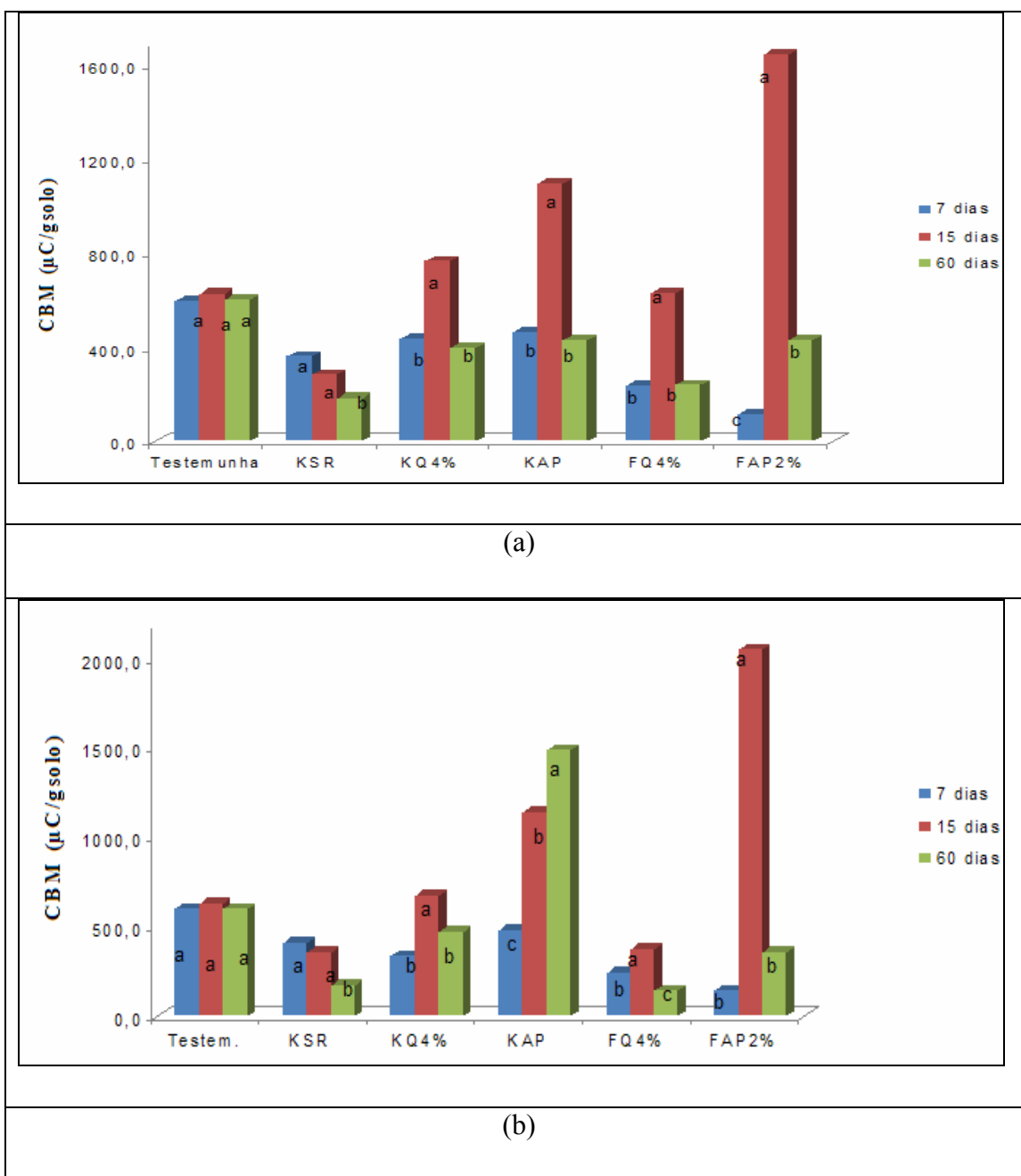
4.3.3. Carbono em Biomassa Microbiana

A biomassa microbiana é um dos componentes que controlam a decomposição e o acúmulo de matéria orgânica no solo. Representa uma reserva considerável de nutrientes que são continuamente assimilados durante os ciclos de crescimento dos diferentes organismos que compõem o ecossistema (Gregorich *et al.*, 1994).

A decomposição da matéria orgânica do solo envolve fracionamento físico, transformações bioquímicas e estabilização biofísica do material orgânico. Microrganismos heterótrofos, que promovem a decomposição primária, utilizam o carbono do material orgânico para seu metabolismo, aproveitando cerca de 95% da energia contida na matéria orgânica do solo (Melo & Azevedo, 1998).

A avaliação do carbono da biomassa microbiana pode ser realizada por métodos diretos e indiretos. Os métodos diretos envolvem a microscopia dos componentes da biomassa microbiana (bactérias e fungos). A microscopia é o método mais antigo e vem sendo substituída por métodos indiretos. Os métodos indiretos são: fumigação-extração e fumigação-incubação (Anderson & Domsch, 1978; Araújo & Monteiro, 2007).

Na análise de Carbono em Biomassa Microbiana (CBM), realizada com as amostras KSR, KQ, KAP, FQ e FAP nas massas de 0,5, 2,5 e 5,0g, foi usado o termo ‘testemunha’ para identificar o branco, ponto de referência e portanto, as amostras de solo onde não foram enterradas nenhuma das amostras analisadas (Figura 7).



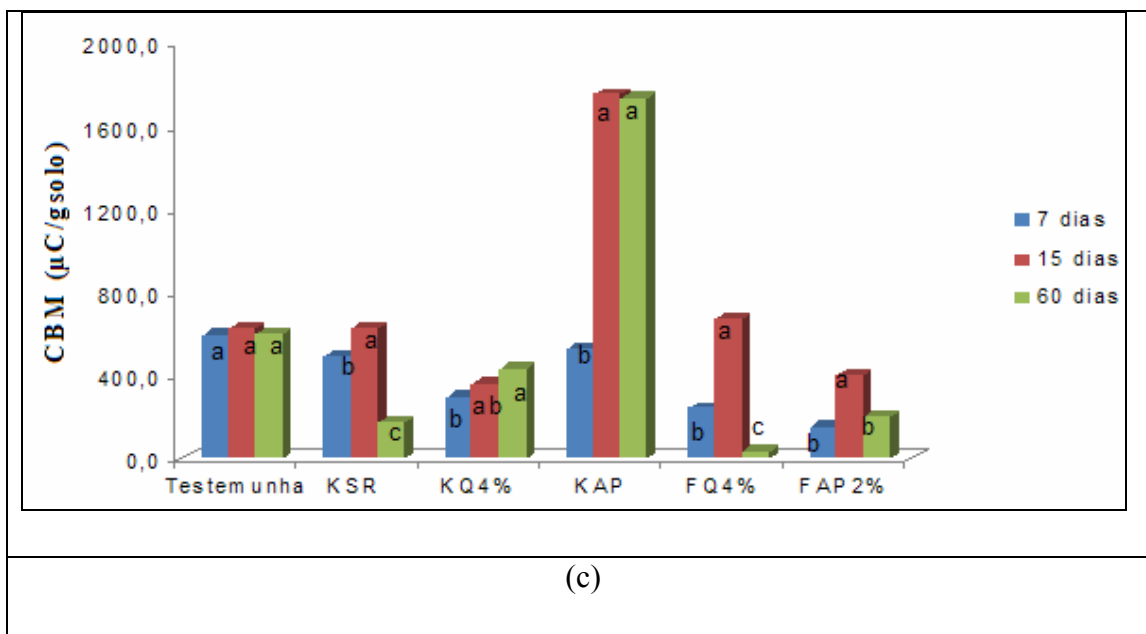


Figura 7: Análise de carbono em biomassa microbiana nas massas de (a) 0,5g , (b) 2,5 e (c) 5,0 g dos sistemas KSR, KQ, FQ, KAP e FAP.

Nas amostras KAP, FAP, KQ e FQ observou-se a inibição da atividade microbiana nos 7 primeiros dias à qual foi restaurada a partir de 15º dia.

As amostras KSR, no tempo de coleta igual a 7 dias, apresentaram aumento do carbono em biomassa microbiana com diferenças estatisticamente significativas entre o solo testemunha e as amostras com massa igual a 0,5; 2,5 e 5,0g, porém sem alterações na microbiota e consequentemente sem alterações no processo de degradação das amostras. No tempo de coleta igual a 15 dias, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre o solo testemunha e a amostra com massa igual a 5,0g indicando que uma a presença de papel Kraft em maior quantidade, em relação às massas de 0,5 e 2,5g, não alterou a microbiota, porém, esta mesma amostra de 5,0g apresentou aumento em relação ao tempo de coleta igual a 7 dias, indicando um aumento no processo de degradação das amostras KSR. No tempo de coleta igual a 60 dias, houveram diferenças estatisticamente significativas entre o solo testemunha e as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g, indicando redução do carbono da biomassa microbiana e conseqüente diminuição de

matéria orgânica, indicando que o período de maior atividade microbiana acontece no período de 15 dias.

Nas amostras KQ, no tempo de coleta igual a 7 dias, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si porém apresentaram diferenças estatisticamente significativas quando comparadas com o solo testemunha, indicando não haver aumento do carbono da biomassa microbiana, logo não houve alteração do processo de degradação das amostras KQ. No tempo de coleta igual a 15 dias, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5 e 2,5g quando comparadas ao solo testemunha, porém houveram diferenças estatisticamente significativas quando comparadas às amostras com massa igual a 5,0g indicando redução da atividade microbiana. No tempo de coleta igual a 60 dias não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si porém quando comparadas ao solo testemunha apresentaram diferenças estatisticamente significativas apenas as amostras com massa igual a 0,5 e 5,0g, as quais apresentaram redução da atividade microbiana, indicando não mais haver matéria orgânica presente no solo em que estavam enterradas, indicando que o período de maior atividade microbiana ocorreu no intervalo de 15 dias.

Na amostras FQ, no tempo de coleta igual a 7 dias não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si, porém quando comparadas ao solo testemunha apresentaram diferenças estatisticamente significativas. No tempo de coleta igual a 15 dias também não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5 e 5,0g quando comparadas ao solo testemunha. No tempo de coleta igual a 60 dias houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si e também quando comparadas ao solo testemunha. Tal diferença se mostrou de forma mais acentuada para a amostra com massa igual a 5,0g, indicando não

mais haver matéria orgânica presente no solo, refletida pela redução do carbono da biomassa microbiana e conseqüente atividade microbiana. A redução da atividade microbiana pode estar associada à redução da degradação do material e/ou à solubilidade natural dos filmes de quitosana.

Nas amostras KAP, no tempo de coleta igual a 7 dias, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si e quando comparadas ao solo testemunha. No tempo de coleta igual a 15 dias, houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si e também quando comparadas ao solo testemunha. Tal diferença se mostrou de forma mais acentuada para a amostra com massa igual a 5g, indicando um aumento do carbono da biomassa, esse aumento corresponde a um aumento também na matéria orgânica presente e conseqüentemente um aumento na degradação das amostras KAP presentes no solo. No tempo de coleta igual a 60 dias, também houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0 quando comparadas entre si e quando comparadas ao solo testemunha. Tal diferença permaneceu de forma mais acentuada para a amostra com massa igual a 5,0, indicando mais uma vez o aumento na degradação das amostras KAP presentes no solo.

Nas amostras FAP, no tempo de coleta igual a 7 dias, não houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0 quando comparadas entre si porém houveram diferenças estatisticamente significativas quando comparadas ao solo testemunha. No tempo de coleta igual a 15 dias também houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 0,5, 2,5 e 5,0 quando comparadas entre si e quando comparadas ao solo testemunha. Tal diferença se mostrou de forma mais acentuada para as amostras com massa igual a 0,5 e 2,5g indicando que nesse tempo de coleta ainda havia matéria orgânica disponível e conseqüente aumento na degradação do material, porém para as amostras com massa igual a 5,0g tal diferença se mostrou com uma redução do carbono da biomassa, indicando não mais haver matéria

orgânica presente e consequentemente inibição da atividade microbiana. No tempo de coleta igual a 60 dias houveram diferenças estatisticamente significativas entre as amostras com massa igual a 2,5 e 5,0g quando comparadas entre si e quando comparadas ao solo testemunha. Tal diferença se mostrou decrescente em relação ao solo testemunha, indicando não mais haver matéria orgânica presente e conseqüente término da degradação do material, indicando que o período com maior atividade microbiana se deu durante o intervalo de coleta igual a 15 dias.

Dentre as amostras estudadas observou-se o aumento do carbono em biomassa microbiana, mostrando um aumento da atividade microbiana do solo nos 15 primeiros dias, de forma mais acentuada com o KAP e FAP. Nas amostras de FAP observou-se o retorno à atividade microbiana inicial após 60 dias, enquanto que com amostras KAP observou-se o retorno à atividade microbiana inicial após 60 dias, enquanto com a amostra KAP observou-se o retorno às dosagens iniciais com 0,5g, sendo uma quantidade degradável em 60 dias e, nas dosagens 2,5 e 5,0 g manteve-se a atividade microbiana ainda elevada.

Segundo Chiellini *et al.* (2007), as características estruturais de compostos orgânicos podem influenciar a taxa de retorno do carbono em biomassa microbiana isto é, a taxa de crescimento e de morte dos microrganismos e, consequentemente a taxa de conversão final de CO₂ do carbono anteriormente armazenado como biomassa.

Shutter e Dick (2001) realizaram experimentos relacionando a dinâmica estrutural da população microbiana do solo em resposta às diferentes adições de substratos de carbono. Os pesquisadores utilizaram análises biológicas e de carbono em biomassa microbiana em amostras de solo incorporados com gelatina, hidroxipropileno, glicose, lignina e celulose, durante um período de 80 dias. Foi observado um aumento de biomassa microbiana para as amostras de solo modificados com glicose, hidroxipropileno e gelatina

quando comparadas ao solo testemunha e às amostras de solo modificadas com lignina e celulose.

Uma vez que o substrato, por exemplo, a glicose é consumida, as células microbianas morrem, causando assim um rápido retorno microbiano de biomassa, acompanhado da liberação do CO₂ adicional, que se deriva do componente celular (Chiellini *et al.*, 2007).

Estudos indicam que existem diferenças consideráveis observados na extensão da mineralização (isto é, produção de dióxido de carbono) e na conversão do carbono do substrato à biomassa estão correlacionados igualmente ao índice de energia livre do substrato adicionado (Shutter e Dick, 2001). Geralmente, em curto prazo, 50% do índice de carbono da maioria dos substratos orgânicos é convertido ao CO₂, porém em baixa quantidade (Chiellini *et al.*, 2007).

4.3.4. Carbono da Biomassa Microbiana e Respiração do Solo

O carbono da biomassa microbiana e a respiração do solo estão interligados, uma vez que um comportamento estável da respiração de determinada amostra de solo corresponde à uma redução do carbono da biomassa (Figura 8).

A análise comparativa percentual das análises de CBM e Respiração do solo, realizada nas amostras KSR, KQ, FQ, KAP e FAP expressa as reduções e aumento relativos em comparação às duas análises (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação entre os percentuais de aumento e redução das análises de carbono em biomassa microbiana e respiração do solo das amostras utilizando 0,5g de material dos sistemas KSR, KQ, KAP, FQ e FAP.

Amostras	CBM ($\mu\text{C/gsolo}$)		Respiração ($\mu\text{CO}_2/100\text{gsolo}$)	
	de 7 a 15 dias	de 15 a 60 dias	De 7 a 15 dias	de 15 a 60 dias
KSR	-22,32%	-34,92%	+76,59%	Estável
KQ	+76,29%	-47,90%	+41,91%	Estável
FQ	+166,64%	-31,80%	+53,70%	Estável
KAP	+135,74%	-60,87%	+78,15%	Estável
FAP	+1444,69	-85,42%	+77,01%	Estável

(+) = aumento; (-) = redução

CBM = carbono em biomassa microbiana

A amostra KSR, no intervalo de coleta de 7 a 15 dias apresentou uma redução da ordem de 22,32% no CBM e aumento de 76,59% na respiração do solo. No intervalo de coleta entre 15 e 60 dias a amostra KSR apresentou redução do CBM da ordem de 34,92% e a análise de respiração, permaneceu estável, indicando que quando não mais havia atividade microbiana, havendo o término da respiração dos microrganismos presentes que indica coerência entre as análises.

A amostra KQ, no intervalo de coleta de no de 7 a 15 dias, apresentou aumento do CBM da ordem de 76,29% e em paralelo apresentou na respiração do solo da ordem de

41,91%. No intervalo de coleta de 15 a 60 dias a amostra KQ apresentou redução do CBM da ordem de 47,90% e a respiração permaneceu estável, indicando que à medida que a respiração estabilizava o CBM também reduzia.

A amostra FQ, no intervalo de coleta de no de 7 a 15 dias, apresentou aumento do CBM da ordem de 166,64% e em paralelo apresentou aumento na respiração do solo na ordem de 53,70%. No intervalo de coleta de 15 a 60 dias a amostra FQ apresentou redução do CBM da ordem de 31,80% e a respiração permaneceu estável, indicando de forma mais expressiva que, à medida que a respiração ia se estabilizando o CBM também ia reduzindo. Tal forma mais expressiva quando comparado ao sistema KQ, indicando que matriz filmogênica de quitosana quando analisada isoladamente apresentou maior característica degradável que quando aplicada nas folhas de papel Kraft, o que não interferiu na degradabilidade do sistema KQ.

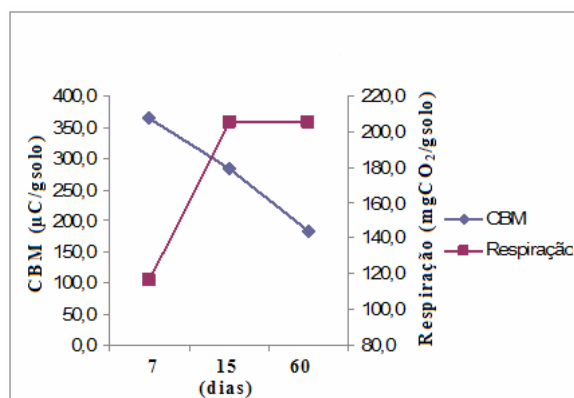
A amostra KAP, no intervalo de coleta de no de 7 a 15 dias, apresentou aumento do CBM da ordem de 135,74% e em paralelo apresentou aumento na respiração do solo na ordem de 78,15%. No intervalo de coleta de 15 a 60 dias a amostra KAP apresentou redução do CBM da ordem de 60,87% e a respiração permaneceu estável, indicando que, à medida que a respiração ia se estabilizou o CBM também reduziu em praticamente 50%.

A amostra FAP, no intervalo de coleta de no de 7 a 15 dias, apresentou aumento do CBM da ordem de 1444,69% e em paralelo apresentou aumento na respiração do solo na ordem de 77,01%. No intervalo de coleta de 15 a 60 dias a amostra FQ apresentou redução do CBM da ordem de 85,42% e a respiração permaneceu estável, indicando de forma mais expressiva que, à medida que a respiração ia se estabilizando o CBM também ia reduzindo. Tal forma mais expressiva quando comparado ao sistema KAP, indicando que matriz filmogênica de emulsionada de quitosana quando analisada isoladamente apresentou maior

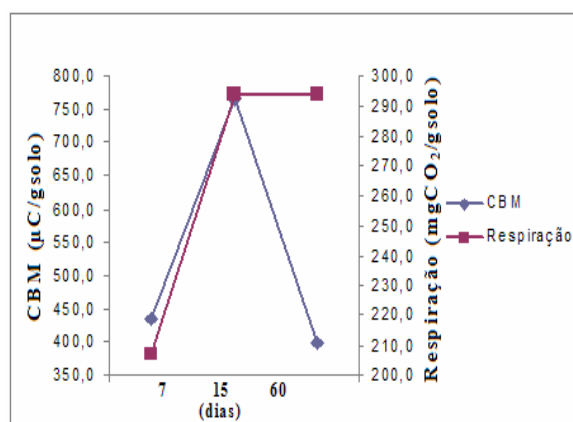
característica degradável que quando aplicada nas folhas de papel Kraft, o que não interferiu na degradação do sistema KQ.

Dentre as amostras estudadas na análise de CBM, no intervalo de coleta de 7 a 15 dias, o sistema FAP apresentou aumento de percentual na ordem de 10 vezes em relação KAP, 8 vezes em relação ao FQ e 18 vezes em relação KQ. No intervalo de 15 a 60 dias, o sistema FAP apresentou maior redução de percentual que as demais amostras analisadas.

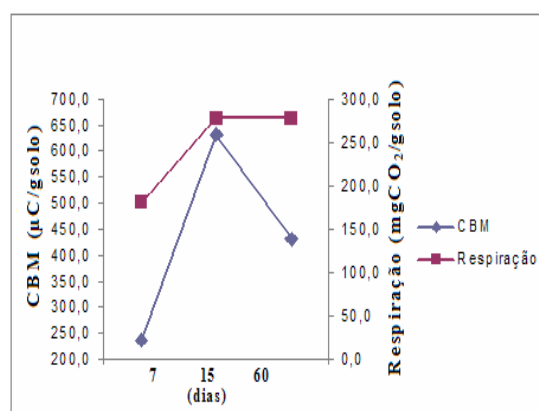
Na Figura 8, as amostras KSR apresentaram redução do carbono em biomassa microbiana da ordem de 22,32% até 15 dias e 34,92% dos 15 aos 60 dias.



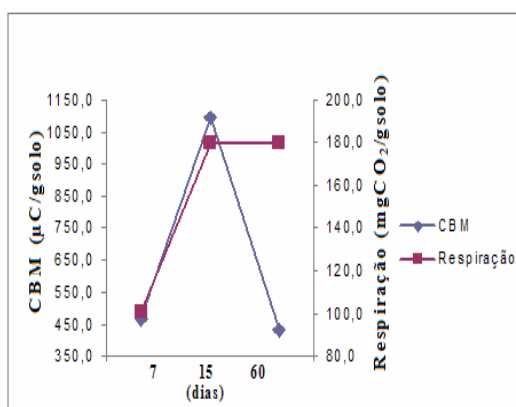
(a)



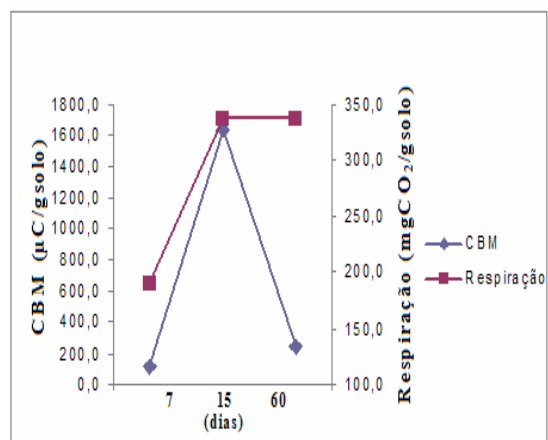
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 8: Respiração do solo e o carbono em biomassa microbiana utilizando 0,5g de material dos sistemas (a) KSR, (b) KQ, (c) FQ, (d) KAP e (e) FAP.

As amostras apresentaram aumento do carbono em biomassa microbiana da ordem: KQ (76,29%), FQ(166,64%), KAP(135,74%) e FAP (1444,69%); porém, as amostras FAP apresentaram aumento de forma mais acentuada que as demais, podendo estar relacionada à presença do lipídeo na composição dos filmes aplicados como revestimento às folhas de papel Kraft.

Na análise de carbono em biomassa microbiana, referente ao intervalo de 15 a 60dias, as amostras apresentaram redução na seguinte ordem: KSR (34,92%), KQ (47,9%), FQ (31,80%), KAP (60,87%) e FAP (85,42%). Sendo comprovado mais uma vez que as amostras FAP apresentaram maior redução que as demais.

Na respiração do solo realizadas no intervalo de 15 dias, todas as amostras apresentaram aumento. Sendo valores similares para KSR, KAP e FAP, da ordem de 76,59%, 78,15% e 77,01%, respectivamente. Houve também um aumento da respiração para as amostras KQ e FQ, da ordem de 41,91% e 53,7%, respectivamente.

4.3.5. Atividade Enzimática do Solo

O solo é um sistema complexo, onde co-habitam seres vivos das mais diferentes espécies, interagindo entre si com as partículas que o constituem. Os seres vivos que habitam o solo mantêm uma troca contínua de substâncias com o meio. Dentre as diferentes substâncias que os organismos liberam para seu ambiente está um grupo muito complexo de proteínas: as enzimas. (Moniz *et al.*, 1988; Melo, 1988).

As enzimas são mediadoras do catabolismo biológico dos componentes orgânico e mineral do solo. A atividade enzimática do solo possui a característica de ser relacionada com a matéria orgânica, com as propriedades físicas, com a atividade e biomassa

microbiana, além de ser um indicador de mudanças na qualidade do solo (Dick, 1997). A atividade enzimática pode ser utilizada como medida de atividade microbiana, produtividade e efeito de poluentes no solo (Araújo & Monteiro, 2007).

O solo é repleto de enzimas que oxidam e hidrolisam a matéria orgânica tornando-a alimento para muitos microrganismos, sendo mediadoras diretas no catabolismo biológico do solo (Primavesi, 1999; Nielsen & Winding, 2002), o que as sugere como potenciais indicadoras da qualidade do solo.

A atividade de microrganismos celulolíticos pode ser usada para o entendimento e o eventual manejo da microbiota do solo (De-Polli & Guerra, 1999). Assim, o estudo da biomassa e da sua atividade, além de auxiliar na avaliação e no estabelecimento de um novo equilíbrio biodinâmico do solo, fornece subsídios para o planejamento do uso do solo (D'Andréa *et al.*, 2002).

A degradabilidade das amostras foi avaliada por meio da atividade enzimática do solo onde foram enterradas amostras KSR, KQ, KAP, FQ e FAP. Os experimentos foram realizados visando a determinação da atividade enzimática da enzima celulase. O aumento da atividade de microrganismos produtores de celulase foi observado de forma mais acentuada nas amostras de solo onde haviam sido enterradas amostras KSR, KQ, FQ e FAP no tempo de 15 dias com massa de 5,0g de amostra (Figura 10).

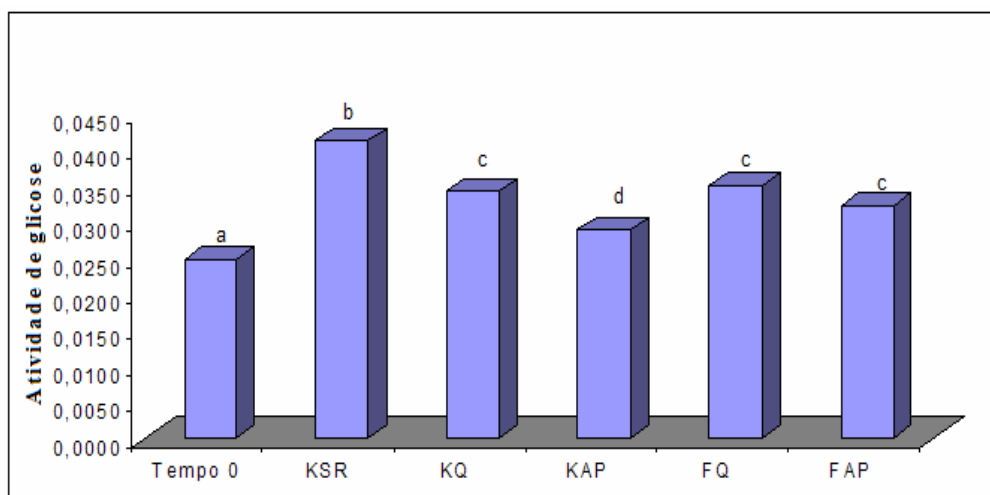


Figura 10 – Atividade enzimática das amostras KSR, KQ, KAP, FQ e FAP

Segundo Kulish *et al.*, (2007) o massa molar da quitosana diminui devido à sua biodegradação durante a preparação de uma solução filmogênica de quitosana.

Estudos comprovam que a degradação enzimática de filmes de quitosana na presença da enzima collagenase ocorre devido à reação de enzimas contaminantes com função da glicosidase na quitosana (Kulish *et al.*, 2007).

Matsuoka *et al.* (2003) realizaram estudos de atividade enzimática da enzima β -glucosidase em solos do Cerrado (MT) e concluíram que tal análise é um indicador sensível para identificar alterações no solo.

Em estudos realizados com diferentes tipos de solo de baixa fertilidade foram feitos experimentos onde foi adicionado solução contendo glicose, nitrogênio e fósforo numa proporção de 1mL de solução para 30 μ gC em solo, o intuito de avaliar a quantidade de glicose convertido em CO₂ durante a incubação. Foi observado ainda conteúdo de 3% de

glicose após 2300 horas, indicando baixa evolução de CO₂, indicando redução da atividade microbiana (Hoyle *et al.*, 2008).

Segundo Paul & Clark, (1989) uma possível explicação para a baixa evolução de CO₂ e conseqüente redução da atividade microbiana em solos de baixa fertilidade se dá a partir da possibilidade de que a glicose, quando adicionada em tais solos, seja capaz de inibir a atividade da β -glucosidade, enzima responsável por catalisar a última reação da atividade de degradação da celulose (Paul & Clark, 1989).

4.4. CONCLUSÕES

Foi possível visualizar por análises de MEV a formação de biofilmes microbianos no tempo de 8h nas amostras KQ e no decorrer dos tempos de coleta (3, 8, 12 e 72h) visualizou-se o crescimento gradual de células bacterianas KQ e KAP quando comparadas às amostras KSR, indicando que os revestimentos à base de filmes quitosana e quitosana emulsionada atuaram como substrato aos microrganismos induzindo-os ao crescimento dos mesmos.

Em todas as amostras, observou-se uma redução de peso gradual em relação aos tempos de coleta e de forma mais acentuada no comportamento da degradação das amostras FQ e FAP. As crescentes amostras KSR, KQ e KAP apresentaram percentuais de degradação, na ordem de 38, 42 e 45% no tempo de 30 dias e 62, 67 e 49% no tempo de 60 dias, indicando que as mesmas foram degradadas, porem em tempo inferior às amostras FQ e FAP.

Em todos os sistemas houve aumento da atividade respiratória nos primeiros 15 dias. O aumento da atividade respiratória se acentuou para os sistemas FAP e em ordem decrescente para as amostras KQ, FQ, KSR e KAP. O sistema FAP, apresentou aumento da atividade respiratória na ordem de 173% quando comparado à ‘testemunha’ e 64% quando comparado ao sistema KSR.

Com relação às amostras KAP, FAP, KQ e FQ observou-se a inibição da atividade microbiana nos 7 primeiros dias à qual foi restaurada a partir de 15º dia. Dentre as amostras estudadas observou-se o aumento do carbono em biomassa microbiana, mostrando um aumento da atividade microbiana do solo nos 15 primeiros dias e de forma mais acentuada com as amostras KAP e FAP. Nas amostras de FAP, observou-se o retorno à atividade microbiana inicial após 60 dias, enquanto que com amostras de KAP, observou-se o retorno às dosagens iniciais com 0,5g, sendo uma quantidade degradável em 60 dias, nas dosagens 2,5 e 5,0 g manteve-se a atividade microbiana ainda elevada.

O aumento da atividade de microrganismos produtores de celulase foi observado de forma mais acentuada nas amostras de solo onde haviam sido enterradas amostras KSR, KQ, FQ e FAP no tempo de 15 dias com dosagens de 5,0g de amostra.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fapesp, CNPq, CAPES, pelo suporte financeiro e a EMBRAPA - Meio Ambiente.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEF, K.; NANNIPIERI, P. Methods in applied soil microbiology and biochemistry. Londres: **Academic Press**, 576p., 1995.

ALVAREZ, J.V.L.; LARRUCEA, M.A.; BERMÚDEZ, P.A.; CHICOTE, B.L. Biodegradation of paper waste under controlled composting conditions. **Waste Management**, v.19, p.1514-1519, 2009.

ANDERSON, J.P.E.; DOMSCH, K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soil. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.10, p. 215-221, 1978.

AON, M.A.; COLANERI, A.C. Temporal and spatial evolution of enzymatic activities and physico-chemical properties in an agricultural soil. **Applied Soil Ecology**, v.18, p. 255-270, 2001.

ARAÚJO, A.S.F.; MONTEIRO, R.T.R. Indicadores biológicos de qualidade do solo. **Bioscience. J.**; **Uberlândia**, v.23, n.3, p.66-75, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10.004** Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, -Classificação de Resíduos Sólidos, 1987.

CALDWELL, D.E.; WOLFAAEDT, G.M.; KORBER, D.R.; LAWRENCE, J.R. Do bacterial communities transcend Darwism? **Advances Microbial Ecology**, v.15, n.105-191, 1997.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BILLINGHAM, N.C. Microbial biomass yield and turnover in soil biodegradation tests: carbon substrate effects. **Journal Polymer Environmental**, v.15, n.169-178, 2007.

D'ANDREA, A.F.D.; SILVA, M.L.N.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; CARNEIRO, M.A. Atributos biológicos indicadores da qualidade do solo com sistemas de manejo na região do cerrado no sul do estado de Goiás. **Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa**, v.26, p. 913-923, 2002.

DE-POLLI, H.; GUERRA, J.G.M. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. C, N e P na biomassa microbiana do solo. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (eds.). **Porto Alegre: Gênese**. p. 389-411, 1999.

DICK, R.P. Soil enzymes activities as integrative indicator of soil health. In: PANKHURST, C.; DOUBE, B.M.; GUPTA, V.V.S.R.(org). **Biological indicators of soil health**. New York: CAB, p.121-155, 1997.

DWEYER, D.; TIEDJE, J.M. Degradation of ethylene glucol and polyethylene glycols by methanogenic consortia. **Applied and Environmental Microbiology**, v.46, p.185-190, 1983.

FLETCHER, M. Bacterial attachment in aquatic environments: a diversity of surfaces and adhesion strategies. In: Fletcher, M. (Ed), Bacterial adhesion molecular and ecological diversity. **Wiley-Liss, New York**, p.1-24, 1996.

FLIEGER, M.; KANTOROVÁ, M.; PRELL, A.; REZANKA, T.; VOTRUBA, J. Biodegradable Plastics from Renewable Sources. **Folia Microbiology**, v.48, n.1, p.27-44, 2003.

FORD, T.; SACCO, E.; BLACK, J.; KELLEY, T.; GOODACRE, R.; BERKLEY, R.C.W.; MITCHELL, R. Characterization of exopolymers of aquatic bacteria pyrolysis-mass spectroscopy. **Applied and Environmental Microbiology**, v.57, p.1595-1601, 1991.

FORD, T.E. The microbial ecology of water distribution and outfall systems. In: Ford, T. E. (Ed), **Aquatic Microbiology: An Ecological Approach**, Blackwell, Boston, MA, p. 455-482, 1993.

GEESEY, G.G.; WHITE, D.C. Determination of bacterial growth and activity at solid-liquid interfaces. **Annual Reviews of Microbiology**, v.44, p.579-602, 1990.

GEHRKE, T.; TELEGDI, J.; THIERRY, D.; SAND, W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. **Applied and Environmental Microbiology**, v.64, p.2743-2747, 1998.

GREGORICH, E.G.; CARTER, M.R.; ANGERS, D.A.; MONREAL, C.M.; ELLERT, B.H. Towards a minimum data set to assess soil organic-matter quality in agricultural soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Montreal, v.74, p.367-385, 1994.

GROSS, R.A.; GU, J-D.; EBERIEL, D.; NELSON, M.,; McCARTY, S.P. Cellulose acetate biodegradability in simulated aerobic composting and anaerobic bioreactors as well as by a bacterial isolate derived from compost. In: Kaplan, D.; Thomas, E.; Ching, C. (Eds), Fundamentals of Biodegradable Materials and Packaging. **Technomic Publishing Co, Lancaster, Pennsylvania**, p.257-279, 1993.

GU, J-D.; MITCHELL, R. Biodeterioration. In: Dworkin, M.; Falkow, S.; Rosenberg, E.; Schleifer, K-H.; Stackebrandt, E. (Eds), The Prokaryotes: An Envolving Electronic Resource for the Microbiological Community. (3rd ed.) **Springer-Verlag, New York**, 2001.

- GU, J-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.52, p.69-91, 2003.

HOFFMANN, J.; REZNICEKOVA, I.; VAN^KOV, KUPEC, J. Manometric determination of biological degradability of substances poorly soluble in aqueous environments. **In Biodet Biodegrad**, v.39, p.327-332, 1997.

HOYLE, F.C.; MURPHY, D.V.; BROOKES, P.C. Microbial response to the addition of glucose in low-fertility soils. **Biol Fertil Soils**, v.44, p.571-579, 2008.

JOHN, M.J.; THOMAS, S.; **Biofibres and biocomposites. Carbohydrate Polymers**, v.71, p.343-364, 2008.

KONDO, T.; KOSCHELLA, A.; HEUBLEIN, B.; KLEMM, D.; HEINZE, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. **Carbohydrate Research**, v.343, p.2600-2604, 2008.

KUO, P.C.; SAHU, D.; YU, H.H. Properties and biodegradability of chitosan/nylon 11 blending films. **Polymer Degradation and Stability**, v.91. p.3097-3102, 2006.

KULISH, E.I.; FATKULLINA, R.R.; VOLODINA, V.P.; KOLESOV, S.V.; MONAKOV, Y.B. Degradation of enzyme-containing chitosan films. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.80, n.7, 2007.

LOPES, E.B.M. Diversidade Metabólica em solo tratado com biossólidos. 2001.65f. **Dissertação de Mestrado** (Agronomia, área de concentração: Solo e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba.

MASSADIER-NAGEOTTE, V., PESTRE, C., CRUARD-PRADET, T., BAYARD, R. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. **Polymer degradation and stability**, v.91, p.620-627, 2006.

MATSUOKA, M.; MENDES, I.C.; LOUREIRO, M.F. Biomassa microbiana e atividade enzimática em solos sob vegetação nativa e sistemas agrícolas anuais e perenes na região de primavera do leste (MT). **R. Brás. Ci. Solo**, v.27, p.425-433, 2003.

MELO, I. S. Microbiologia Ambiental. 2ª ed. – **Embrapa Meio Ambiente** – Jaguariúna/SP, 2008.

MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. Ecologia Microbiana, 488p. Jaguariúna: **Embrapa-CNPMA**, 1998.

MELO, W. J. Enzimas no solo. Trabalho publicado em Moniz, A.C. *et al*(eds). A responsabilidade social da ciência do solo. Campinas, **Sociedade Brasileira de Ciência do solo**, p. 365-378, 1988.

MONIZ, A.C.; FURLANI, A.M.C.; FURLANI, P.R.; FREITAS, S.S. A responsabilidade social da ciência do solo. **Ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/SP**, 526p. 1988.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e bioquímica do solo. **Lavras: UFLA**, 626p., 2002.

MUZZARELLI, R.A.A. Chitosan-based dietary foods. **Carbohydrate Polymers**, v.29,p.309-316, 1996.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e bioquímica do solo. **Lavras: UFLA**, 626p., 2002.

NEU, T. Significance of bacterial surface-active compounds in interaction of bacteria with interfaces. **Microbiological Reviews**, v.60, p.151-166, 1996.

NIELSEN, M.N.; WINDING, A. Microorganisms as indicators of soil health. Denmark, National Environmental Research Institute (**Technical Report**, 388). 84p, 2002.

OHTAKE, Y.; KABAYASHI, T., ASABE, H., MURAKAMI, M. Studies of biodegradation of LDPE – observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil. **Polymer degradation and stability**, v.60, p.79-84, 1998.

PAUL, E.A.; CLARK, F.E. Soil microbiology & biochemistry. Academic, **San Diego, CA**, 1989.

PRIMAVESI, A. Manejo ecológico do solo. São Paulo: **Editora Nobel**, 549 p. 1999.

ROSA, M.F.; CHOU, B-S.; MEDEIROS, E.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; IMAN, S.H. Biodegradable composites base don starch/EVOH/glycerol blends and coconut fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.111, p.612-618, 2009.

SAVIOZZI, A.; BUFALINO, P.; LEVI-MINZI, R.; RIFFALD, R. Biochemical activities in a degraded soil restored by two amendments: a laboratory study. **Biology & Fertility of Soils, Berlim**, v.35, p.96-101, 2002.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v.26, p.246-265, 2008.

SHANGGUAN, Y-Y, WANG, Y-W, WU, Q., CHEN, G-Q The mechanical properties and in vitro biodegradation and biocompatibility of UV-treated poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). **Biomaterials**, v.27, p.2349-2357, 2006.

SHEN, J.; BARTHA, R. Priming effect of substrate addition in soil-based biodegradation tests. **Applied Environmental Microbiology**, v.62, p.1428-1430, 1996.

SOLARO, R.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. A new respirometric test simulating soil burial conditions for the evaluation of polymer biodegradation. **Journal of Environmental Degradation**, v.6, n.4, 1998.

STRUSZCZYK, M. H.; LOTH, F.; PETER, M.G. Advances in Chitin Science, vol IV 'Preparation of paper sheets containing microcrystalline chitosan'. **EUCHIS'99**. The European Chitin Society. Univerität Potsdam-Germany, 2000.

VANCE, E.D.; ROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.19, p.703-707, 1987.

VAN VEEN, J.A.; LADD, J.N.; AMATO, M. Turnover of carbon nitrogen through the microbial biomass in a sandy loam and a clay soil incubated with [$^{14}\text{C}(\text{U})$] glucose and [^{15}N](NH_4) $_2\text{SO}_4$ under different moisture regimes. **Soil Biology & Biochemistry**, v.17, p.747-756, 1985.

VAN WYK, J.P.H.; MOHULATSI, M. Biodegradation of waste cellulose. **Journal of Polymers and the Environmental**, v.11, n.1, 2003.

VIKHOREVA, G.A.; KIL'DEEVA, N.R.; USTINOV, M.Y.; NOCHEVKINA, Y.N. Fabrication and study of the degradation of chitosan films. **Fibre Chemistry**, v.34, n.6, 2002.

XU, J.;McCARTHY, S.P.; GROSS, R.A. Chitosan film acylation and effects on biodegradability. **Macromolecules**, v.29, p.3436-3440, 1996.

WU, J.; JOERGENSEN, R.G.; POMMERENING, B.; CHAUSSOD, R.; BROOKES, P.C. Measurement of soil microbial biomass C by fumigation-extraction-an automated procedure. **Soil Biology Biochemistry**, 22, 1167-1169, 1990.

ZUIDEVELD, M., GOTTSCHALK, C., KROPFINGER, H., THOMANN, R., RUSU, M., FREY, H. Miscibility and properties of linear poly(L-lactide)/branched poly(L-lactide) copolyester blends. **Polymer**, v.47, n.11, p.3740-3746, 2006.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Devido à sustentabilidade já conhecida do papel, a aplicação de revestimentos à base de polímeros naturais apresenta-se como uma alternativa à substituição de polímeros sintéticos. O revestimento à base de quitosana pode ser considerado como alternativa vantajosa para substituição de revestimentos sintéticos em embalagens celulósicas.

Os revestimentos de filme de quitosana e filmes emulsionados de quitosana em folhas de papel kraft podem ser considerados uma nova e vantajosa tecnologia no setor de embalagens de papel, podendo substituir parcialmente os papéis kraft revestidos comerciais, que aplicam filmes de polímeros sintéticos.

Pela aplicação de um maior teor de sólidos totais e incorporação do lipídeo (ácido palmítico) no revestimento aplicado nas folhas de papel Kraft (8,00g/m² ao invés de 5,33g/m²), foi possível obter um sistema mais homogêneo, formando um recobrimento mais uniforme nas fibras do papel kraft, reduzindo a taxa de permeação de vapor d'água e aumentando a capacidade de absorção de água.

O revestimento de filmes de quitosana e filmes emulsionados de quitosana, intitulados como sistema de embalagem KQ e KAP respectivamente, melhoraram as

propriedades mecânicas, aumentando a força média, o alongamento médio, a rigidez na direção longitudinal, a resistência ao arrebentamento e a resistência a passagem de ar, quando comparado ao sistema de embalagem KSR.

Não se observou diferença estatisticamente significativa nos resultados das propriedades mecânicas entre os diferentes tipos de revestimentos, ou seja, a aplicação de solução de quitosana e solução de quitosana contendo ácido palmítico. Porém a incorporação do lipídeo melhorou a barreira a umidade do sistema de embalagem papel-filme, reduzindo a TPVA na ordem de 59% se comparado com o sistema papel-filme de quitosana, e reduziu em 70%, se comparado com a folha de papel sem revestimento.

As isotermas de adsorção dos sistemas de embalagem apresentaram comportamento similares.

Nas análises de MEV foi possível visualizar a formação de biofilmes no tempo de 8h nas amostras KQ e no decorrer dos tempos de coleta (3, 8, 12 e 72h) foi possível visualizar o crescimento gradual de células bacterianas KQ e KAP quando comparadas às amostras KSR, indicando que os revestimentos à base de filmes quitosana e quitosana emulsionada atuaram como substrato aos microrganismos presentes induzindo ao crescimento dos mesmos.

Em todas as amostras, observou-se uma redução de peso gradual em relação aos tempos de coleta e de forma mais acentuada no comportamento da degradação referente às amostras FQ e FAP. As amostras KSR, KQ e KAP apresentaram percentuais de degradação crescente, na ordem de 38, 42 e 45% no tempo de 30 dias e 62, 67 e 49% no tempo de 60 dias, indicando que as mesmas foram degradadas, porém em tempo inferior às amostras FQ e FAP

Em todos os sistemas houve aumento da atividade respiratória nos primeiros 15 dias. O aumento da atividade respiratória se acentuou para os sistemas FAP e em ordem decrescente para as amostras KQ, FQ, KSR e KAP. O sistema FAP, apresentou aumento da atividade respiratória na ordem de 173% quando comparado à ‘testemunha’ e 64% quando comparado ao sistema KSR.

Nas amostras KAP, FAP, KQ e FQ observou-se a inibição da atividade microbiana nos 7 primeiros dias à qual foi restaurada a partir de 15º dia. Dentre as amostras estudadas observou-se o aumento do carbono em biomassa microbiana, mostrando um aumento da atividade microbiana do solo nos 15 primeiros dias, de forma mais acentuada com o KAP e FAP. Nas amostras de FAP observou-se o retorno à atividade microbiana inicial após 60 dias, enquanto que com amostras KAP observou-se o retorno à atividade microbiana inicial após 60 dias, enquanto com a amostra KAP observou-se o retorno às dosagens iniciais com 0,5g, sendo uma quantidade degradável em 60 dias e, nas dosagens 2,5 e 5,0 g manteve-se a atividade microbiana ainda elevada.

O aumento da atividade de microrganismos produtores de celulase foi observado de forma mais acentuada nas amostras de solo onde haviam sido enterradas amostras KSR, KQ, FQ e FAP no tempo de 15 dias com dosagens de 5,0g de amostra.

O aumento da atividade de microrganismos produtores de celulase foi observado de forma mais acentuada nas amostras de solo onde haviam sido enterradas amostras KSR, KQ, FQ e FAP no tempo de 15 dias com massa de 5,0g de amostra.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetir os testes de biodegradabilidade utilizando papel revestido com diferentes ácidos graxos, para então avaliar o porque da alteração no tempo de degradação.
- Realizar análises de carbono em biomassa microbiana e gravimetria em solo cuja identificação dos microrganismos.
- Realizar isolamento de microrganismos a fim de obter o conhecimento de quais microrganismos estão presentes no solo onde as amostras são enterradas e, por conseguinte, estariam alterando a respiração e o carbono microbiano.
- Realizar teste de atividade enzimática com diferentes enzimas.
- Realizar teste de atividade enzimática com a enzima celulase em menores intervalos de coleta.
- Aplicar o revestimento à base de quitosana em papéis mais nobres.

APÊNDICE A

- Fotos dos acessórios e equipamentos utilizados para realização dos testes de tração.



Figura A.1 - Guilhotina pneumática modelo 2G-15 (Regmed, Brasil).



Figura A.2 - Dinamômetro D-21 (Regmed, Brasil)

- Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização dos testes de resistência ao rasgo – Método Elmendor.



Figura A.3 - Elmendorf (Regmed, Brasil)



Figura A.4 - Guilhotina dimensões de (50,0 X 76,0 mm).

- Fotos dos acessórios e equipamentos utilizados para realização dos testes resistência à flexão – Rigidez Taber.



Figura A.5 - Medidor de Rigidez (Regmed, Brasil)



Figura A.6 - Guilhotina dimensões de (50,0 X 76,0 mm).

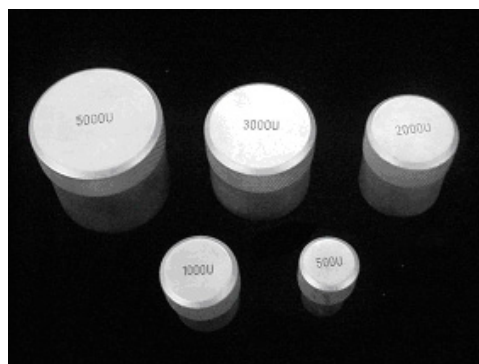


Figura A.7 - Pesos para calibração do equipamento

- Fotos dos acessórios e equipamentos utilizados para realização dos testes de taxa de permeabilidade ao vapor d'água - TPVA.



Figura A.9 - Aparelho de TPVA (Regmed, Brasil)



Figura A.10 - Cápsula de alumínio

- Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização das análises de capacidade de absorção d'água – Método COBB.



Figura A.11 - Molde padronizado (dimensões (125 x 125 mm)



Figura A.12 – Cuba vazada

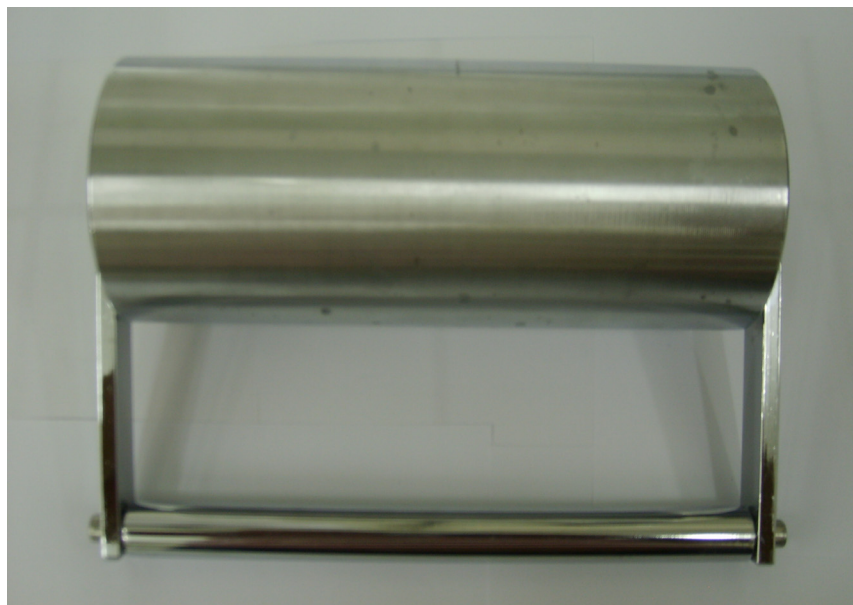


Figura A.14 - Rolo cilíndrico

- Fotos dos acessórios e equipamento utilizados para realização das análises de resistência à passagem de ar – Método Gurley.



Figura A.14 – Porosímetro Gurley

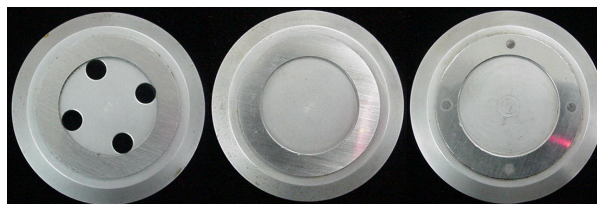


Figura A.15 - Discos de encaixe para análises: lisura, permeação ao ar e rugosidade

- Filmes utilizados como revestimento nas folhas de papel Kraft

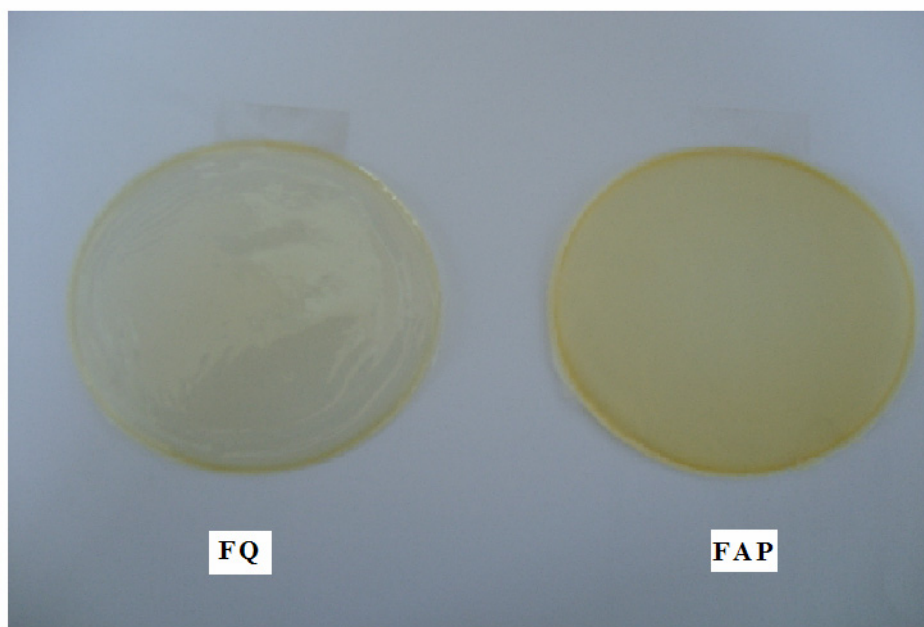


Figura A.16 - Filmes produzidos em placas de petri

FQ = Filme de quitosana 4%

FAP = Filme emulsionado de quitosana com ácidopalmítico

- Equipamentos e acessórios utilizados no revestimento das folhas de papel Kraft



Figura A.17 - Extensores de 40, 60 e 80 micras



Figura A.18 - Agitador mecânico

- Acessórios utilizados nas análises de biodegradabilidade em solo



Figura A.19 – Bags de nylon



Figura A.20 – Bags dispostos em solo

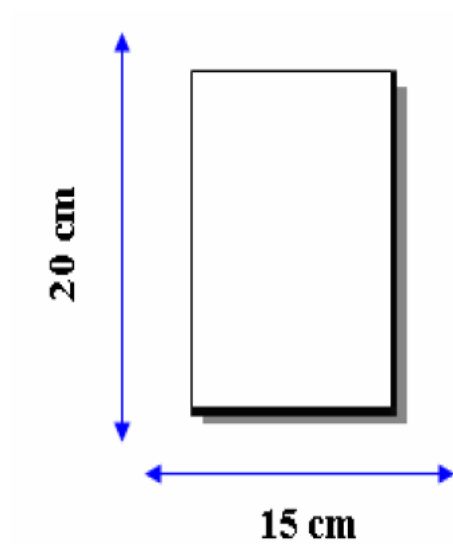


Figura A.21 – Medidas para o molde utilizado

- Amostras utilizadas nos testes de gravimetria – Análises em solo

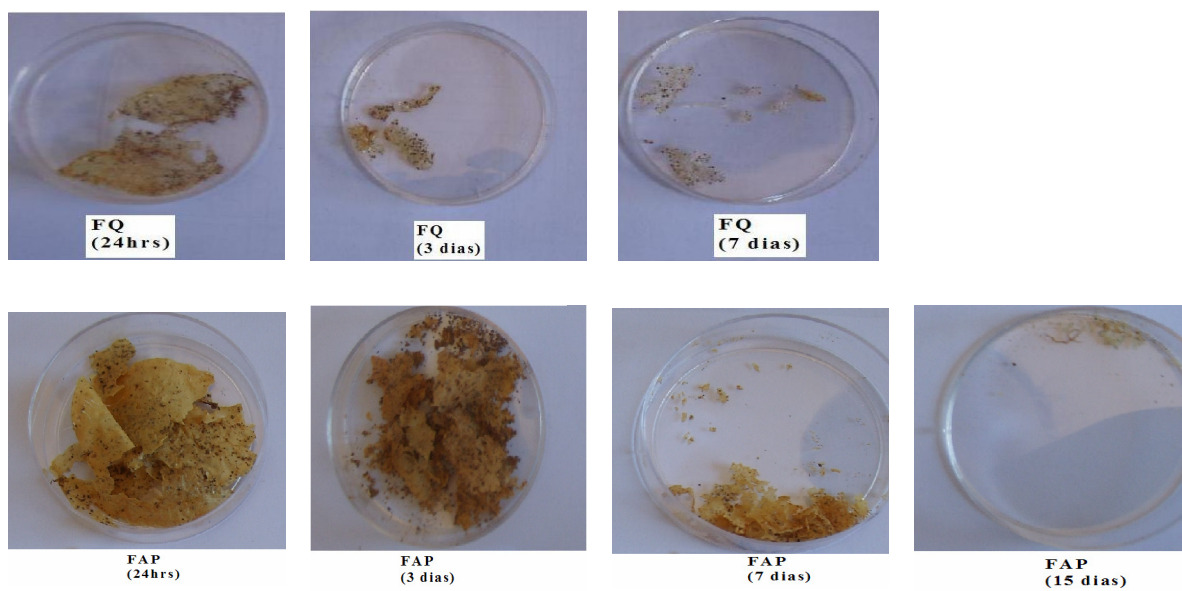


Figura A.22 – Amostras coletadas de filmes nos períodos de cada coleta no teste de gravimetria

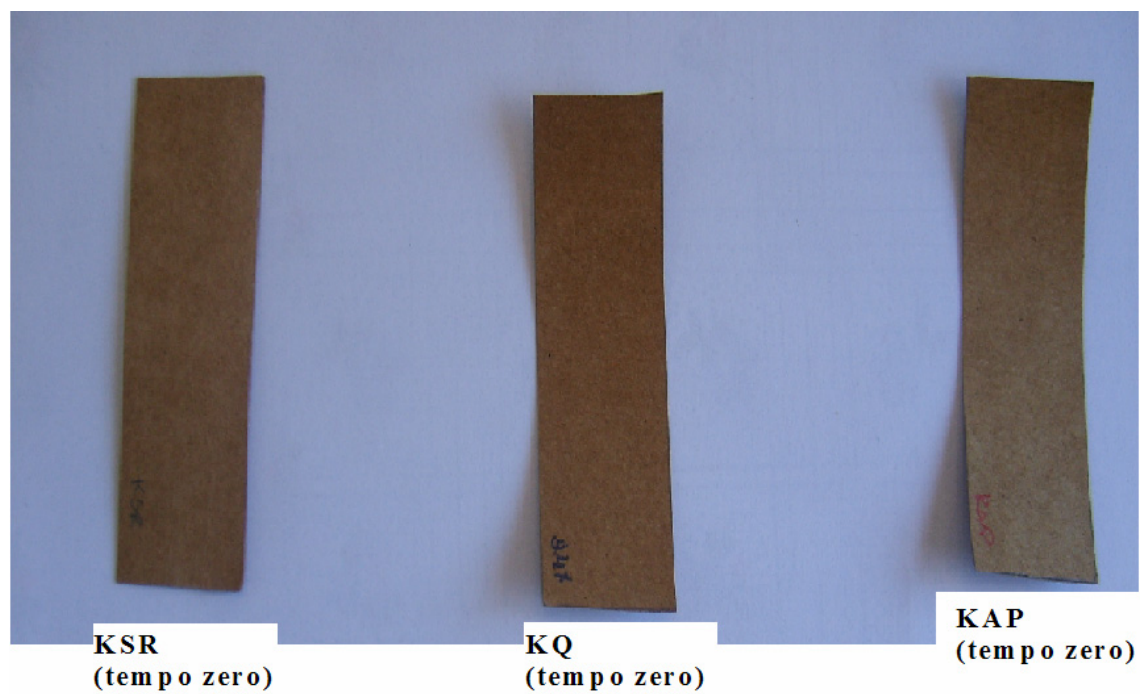


Figura A.23 – Amostras coletadas de papel Kraft no tempo zero



Figura A.25 – Layout das amostras depositas em solo

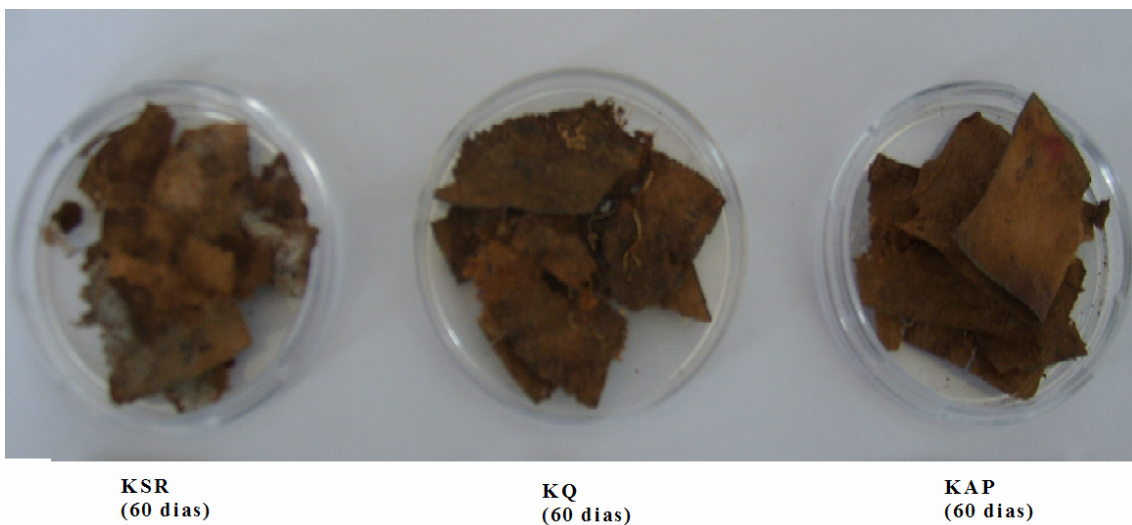


Figura A.26 - Amostras coletadas de papel Kraft no teste de gravimetria

ANEXO A

**EFFECTS OF CHITOSAN COATING ON THE PROPERTIES OF
KRAFT PAPER**

Journal:	<i>Packaging Technology and Science</i>
Manuscript ID:	PTS-10-0004
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Date Submitted by the Author:	20-Jan-2010
Complete List of Authors:	Reis, Arlete; Federal University of Vale do Jequitinhonha and Mucuri, Institute of Science and Technology Yoshida, Cristiana; Federal UNiversity of São Paulo, Department of Exact and Earth Science Franco, Telma; UNICAMP- State University of Campinas, Chemical Engineering School
Keywords:	chitosan film, Kraft paper, lipid, mechanical properties, moisture barrier



We are very thankful to the editor for his suggestions and comments.

Some explanations and comments are listed here concerning the revision of the manuscript.

Editor comments	Explanations
1- You have failed to cite a number of previous and significant works dealing with Chitosan coated paper materials, not least of which is "Packaging-related properties of protein- and Chitosan-coated paper; Packaging Technology and Science Volume 18, Issue 4, Mikael Gällstedt, Angela Brottman, Mikael S. Hedenqvist".	<i>References of natural polymers coating paper were included in our paper.</i>
2-The above mentioned paper shows that the coating weight is influenced by the solution viscosity and paper absorbency and is not linearly related to the coating bar height. My understanding is you have calculated coating weights from wet film thickness. For your work to be meaningful the coated films, coating solutions and kraft material should be better characterised.	<i>The weight coatings were calculated in wet basis considering the area and total solids of chitosan solution applied. The objective of this study was to verify the lipid effect on the final properties of chitosan-Kraft paper systems. The viscosities of chitosan and chitosan emulsified solutions were very similar.</i> <i>At dry basis, grammage was determined in both Kraft coated systems (chitosan and chitosan emulsified film). There was not a statistically difference in grammage of the Kraft –chitosan film and Kraft chitosan emulsified film.</i> <i>The grammage was determined in 20 samples and the results was analyzed using Tukey's Test.</i>
3- My interpretation of your work is that the key barrier properties you report are strongly influenced by pinholes in the coating. It follows that the improvements achieved in water vapour transmission rate and surface integrity are relatively small. This leaves the question of what (if any) packaging applications could be addressed by such improvements and whether greater	<i>The chitosan emulsion coating on Kraft paper improved the water barrier properties as compared to uncoated Kraft paper that could be considered an interesting ecofriendly alternative. In comparison with synthetic polymers coated Kraft paper (as polyethylene), the biobased</i>

improvement could be achieved by alternative more cost effective bio coatings. These are interesting and valid conclusions but not critically considered in your manuscript	<i>coated package properties were lower but could provide an efficient barrier against gases. Based on these characteristics, it was possible to apply chitosan emulsified-Kraft paper in products that a selective gas and moisture barriers are required (e.g, fresh foods such as vegetables and fruits).</i>
---	--

For Peer Review

EFFECTS OF CHITOSAN COATING ON THE PROPERTIES OF KRAFT PAPER

Chitosan – Kraft paper

Arlete B. Reis^{1,4}, Cristiana M. P. Yoshida^{1,3}, Ana Paula Correia Reis², Telma T. Franco^{1*}

¹ School of Chemical Engineering – State University of Campinas ,UNICAMP, – P.O. Box 6066, 13083-970, Campinas – SP, Brazil

² ITAL – Institute of Food Technology – CETEA – Packaging Technology Center, Av. Brasil, 2880, Jd. Brasil, PO Box 139, 13070-178, Campinas – SP, Brazil.

³Federal University of São Paulo – Department of exact and Earth Science, Av. Prof.ArturRiedel, 275, Diadema-SP- Brazil

⁴Federal University of Vale do Jequitinhonha and Mucuri – Institute of Science and Technology, Diamantina-MG, Brazil

* Author for correspondence: franco@feq.unicamp.br Phone: 55-19-35213966, Fax: 55-19-35213965

EFFECTS OF CHITOSAN FILM COATING ON KRAFT PAPER PROPERTIES

Abstract

The effects of chitosan-lipid coating on Kraft paper were studied. Different chitosan concentrations and lipid additions were evaluated for moisture barrier and mechanical and structure properties of chitosan-Kraft paper systems. The novelty of this paper is the formation of its packaging system, which combines a biodegradable polymer (chitosan) and a hydrophobic compound (palmitic acid and stearic acid) with a widely used packaging paper (Kraft paper). Chitosan is a natural polymer characterized by its biodegradability and capacity to form resistant, elastic, flexible films. Chitosan solutions (3.0% and 4.0% w/w) were obtained and were applied as a coating on Kraft paper sheets with and without lipids (palmitic acid and stearic acid, 0.25, 1.0, and 2% w/w) in the filmogenic matrix. Vapor barrier rate, mechanical properties, air resistance, and microstructure were determined. The presence of lipids reduced the water vapor permeability rate by 48% and the water absorption capacity by 40% as compared to those of uncoated Kraft paper. The mechanical properties of packaging materials such as tensile strength, stiffness and tear strength were also determined.

Keywords: chitosan film, Kraft paper, lipid, coated paper, mechanical properties, moisture barrier

INTRODUCTION

The packaging sector contributes significantly to the world economy and is growing rapidly in some European countries, such as France and Italy, with sales of about €20 billion and a workforce of 120,000¹. There will always be specialized and unavoidable needs, but it should be routine for designers and marketers to consider packaging at an early stage to minimize costs and environmental impacts². According to Bramklev³, in order to avoid misunderstanding, the word “packaging” is usually used as a synonym for “package” and for the process associated with “package”. “Packaging” is defined by this author as a man-made physical product is which an artifact that can be used to protect, to contain, to handle, and to inform. Industries related to this field are always seeking new materials to improve the efficiency and functionality of packaging systems. Chitosan is an abundant, natural polysaccharide obtained from fishing industry waste. It comprises a linear sequence of monomeric sugars β -(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose (N-acetyl glucosamine-GlcNAc) and glucosamine derived from chitin deacetylation. Chitosan is a good candidate for partial replacement of synthetic polymers due to its renewable source and biodegradability, capacity to form resistant, elastic and flexible films⁴. Chitosan films also provide an efficient oxygen barrier; however, they are a poor water vapor barrier, which can be improved by incorporation of a hydrophobic compound (i.e. lipid), forming an emulsified film. Lipids, stearic, oleic, linoleic and palmitic acids in chitosan films reduces the matrix affinity for water molecules^{5,6,7,8,9,10}.

Paper is a biodegradable material widely applied on packaging sector³³. Paper is essentially comprises spontaneous crosslinks between cellulose fibers by hydrogen bondings. The formation of hydrogen bonds in cellulose and cellulose derivatives is considered to be one of the most important factors influencing their physical and chemical properties¹¹. Paper is manufactured from a slurry generally composed of 99% water and 1% pulp fiber¹²; the pulp fiber is produced from wood chips by acid or alkaline hydrolysis, in which lignin in wood pulp is dissolved and removed by washing to leave only cellulose fibers¹³. Cellulose is the organic material that can be regrown most quickly and has outstanding properties and useful applications¹⁴; cellulose fibers for papermaking are microporous with a pore size range from 0.1 to 3 Å. The structure of the fiber and the morphology of the fibrous matrix are generally modified during the paper manufacturing process, i.e. porosity of the cellulose matrix is changed¹⁵. Kraft paper is widely used in packaging applications but its porous structure makes it highly permeable to gases¹⁶ and it is formed of a structural matrix that connects cellulose and non cellulose

chains (hemicellulose and lignin) by H-bondings. Its low cost favors its application in the packaging sector (electronics, food, pharmaceuticals, etc.). It is still necessary to search for solutions to improve mechanical properties, moisture, gas barrier and water absorption capacity. These properties directly influence the integrity and quality of packed products. The water vapor barrier and water resistance properties may be improved by changing the wettability of paper surface with sizing agents or through coating with hydrophobic materials such as paraffin wax, polyethylene (PE), polyethylene terephthalate (PET) and polybutylene terephthalate (PBT)^{25, 37}. Therefore, proteins (whey protein, calcium caseinate, wheat gluten) and polysaccharides (cassava starch, corn starch, chitosan) based films can potentially act as an alternative to reduce the synthetic polymers for coating cellulose based packaging providing an environmentally friendly package system^{27, 29, 33, 36, 37}.

The application of chitosan as a coating on Kraft paper sheets could be an alternative to bilayer commercial systems that often use synthetic polymers as coating. Advantages are its biodegradability and recyclability, which could reduce the amount of waste^{5, 7, 8}, and is readily compatible with paper matrix. The combination of chitosan with paper is not new. It has been used as an additive of papermaking and for surface treatments improving the paper properties. Chitosan coating (0-30g/m²) adhered well to Kraft paper (342g/m²) and reduced the oxygen permeability³⁷. The chitosan incorporation in the stock solution of paper making process resulted in a better paper consistency and provided good mechanical and gas barrier properties³⁴. Generally, the origin of natural polymers became biobased coatings typically hydrophilic and have limited liquid-water and water vapour barrier properties.⁴¹ This could be improved incorporating hydrophobic substances such as natural waxes, fatty acids, surfactants and resins. The impermeability has been improved in this way in various composite films made from protein or polysaccharides: for example, in whey protein films, by incorporating acetylated monoglyceride³⁸, palmitic and stearic acids³⁹, and in chitosan films, with lauric acid, palmitic acid, octanoic acid, butyric acid, methyl laurate, acetylated monoglycerides and propylene glycol monoesters.⁴⁰ It was not found in the literature a report that combines an emulsified chitosan coating with Kraft paper.

The aim of this work was to develop a biodegradable packaging material combining chitosan emulsified film and Kraft paper and to analyze the effects of chitosan concentration and lipid concentration on bilayer packaging properties (coating homogeneity, mechanical properties, moisture barrier properties, and water absorption capacity).

MATERIALS AND METHODS

Materials

Chitosan (Primex, ChitoClear®, lot TM 2227, Iceland), acetic acid (Synth, Brazil), stearic acid (Synth, Brazil), palmitic acid (Synth, Brazil) and Kraft paper sheet having a grammage of 200g/m² (Klabin, Brazil) were used.

Methods

Chitosan solubilization

The chitosan filmogenic suspensions were prepared by dispersing 3.0% and 4.0% chitosan (w/w) in aqueous acetic acid under continuous agitation. The stoichiometric amount of acetic acid was calculated from the weight of the sample, taking account of the degree of acetylation of the chitosan (DA=18%), to achieve protonation of all the NH₂ sites. The dispersion was stirred until the chitosan was fully dissolved.

Chitosan emulsion

The emulsified filmogenic suspension of 4% chitosan (w/w) was obtained by adding palmitic acid (PA) at different concentrations (0.25, 1.00, and 2.00% w/w) under continuous agitation. Lipids were liquefied by heating to temperatures above their melting points (temperature of solution was 90°C). The solution was emulsified in a power stirrer (Fisaton Mod.713D, São Paulo, Brazil) at 5,000 rpm for 10 minutes. Then, the same procedure was adopted for the addition of stearic acid (SA) a 2.0% (w/w) concentration.

Kraft Paper/Film Packaging Systems

Sheets of Kraft paper (0.045m²) were coated with filmogenic suspensions of chitosan equivalent to 2.6 or 3.5g/m² (each coated sheet) using a 40µm wire bar coater (TKB Erichsen, Brazil). The coated paper sheets were dried at over T=200°C for 1 minute.

Scanning Electron Microscopy

Kraft paper sheets, both uncoated and coated with 2.6 and 3.5g/m² chitosan, were cut and the microstructure was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) with LEO equipment, model LEO 440i, under the following conditions: tension = 15KV, distance = 25mm, current = 200pA and vacuum = 1,10⁻⁵ torr.

Coating Evaluation – Colored Solution Penetration

Uncoated and coated Kraft paper was cut in a 10x10 cm sheets 0.5% of rhodamine in isopropanol solution was applied to the whole coated paper sheet, using a cotton swab held by metallic tweezers. The sample was maintained in a vertical position and dried in an oven at 50°C overnight. The uniformity of coating was evaluated by the presence of reddish spots on the opposite surface, indicating leak or capillary penetration of the solution.

Pre-conditioning

The uncoated and coated Kraft paper sheets were previously conditioned at $23\pm1^{\circ}\text{C}$ and $50\pm2\%$ relative humidity had been before analysis, in accordance with ASTM D 685-93 standard method¹⁷.

Water Vapor Permeability Rate (WVPR)

WVPR was determined based on standard gravimetric method E96-05¹⁸. The coated paper sheets were fixed on the top of an aluminum capsule containing a hygroscopic salt (calcium carbonate). These capsules were weighed and placed in a chamber at 23°C and 75% relative humidity. The effective permeation area was 50 cm^2 . The test was performed by periodical weighing. The results were expressed in $\text{gH}_2\text{O}/(\text{m}^2\text{ day})$. There were at least five replicates per experiment and one control.

Water Absorption – Cobb Test

Water absorption capacity was determined in accordance with standard T 441 om-90¹⁹. The weight gain was measured in Mettler AE 163 analytical scales. The results were expressed in g/m^2 . There were at least ten replicates per experiment.

Paper Moisture Content

The moisture content of the uncoated and coated Kraft paper sheets was determined by standard method ASTM D644-94²⁰. A test specimen of approximately 2g had been previously weighed and placed in the oven at $(105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C})$ until constant weight was attained. The sample dry weight was determined and the moisture content was expressed in percentage (%) of water loss in relation to the initial sample weight. Analyses were performed in triplicate. Results were expressed in $(\text{gH}_2\text{O}/100\text{ g paper})$.

Air Resistance– The Gurley Method

Air resistance was determined based on standard method ASTM D726-94²¹. The sample was cut, fixed in the porosimeter, and submitted to air pressure. The time required for the passage of 100mL of air through the paper surface was measured in a Gurley-type (Mod. PGH-T, Regmed, Brazil). The results were expressed in seconds/100mL. There were at least ten replicates per experiment.

Tensile Properties

The tensile properties were determined as specified in ASTM D823-93²². Uncoated and coated Kraft paper were cut into sheets with a width of 15.0 ± 0.1 mm and a length of 180.0 ± 0.1 mm, machine direction (MD) and cross direction (CD), using a guillotine (Regmed, Brazil). Tensile properties were measured by a dynamometer (Mod. D-21, Regmed, Brazil) using a 500N load cell and a speed of 20mm/min. Tensile initial grip separation was set at 180 mm. The tensile strength was expressed in kgf/15mm and elongation was calculated from the difference in distance between grips holding the samples before and after break. There were at least ten replicates per experiment.

Taber Stiffness

Taber stiffness was determined by standard method T489 om-92²³. Uncoated and coated Kraft paper were cut into sheets 38 x 70 mm in the machine direction (MD) and the cross direction (CD) using a guillotine (Regmed, Brazil). Taber stiffness was measured at an angle of 15° using Taber stiffness equipment (Mod. RI 5000, Regmed, Brazil). Results were expressed in mN. There were at least ten replicates per experiment.

Tear Strength – The Elmendorf Method

Tear strength was determined in accordance with standard T414om-88²⁴. Test specimens were cut to a size of 50.0 a 76.0 mm in the machine direction (MD) and the cross direction (CD) by using a duly calibrated mold. Then tear strength was evaluated using an Elmendorf device (Mod. Ed 1600, Regmed, Brazil). There were at least ten replicates per experiment. The results were expressed in (mN).

Statistical analysis

Statistical analysis was carried out with the Statistic version 5.0 program (Statisc Inc., USA) and differences between the means were detected by multiple comparison Tukey's test.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Commercial Kraft paper sheets (200g/m^2) were used to prepare the chitosan film-Kraft paper bilayer packaging systems. The surfaces of the paper sheets were coated with chitosan films that were found to be continuously homogeneous and of low thickness. The formulation variables studied were concentration of chitosan (3.0% and 4.0% w/w) and concentration and type of lipid (palmitic acid and stearic acid, 0.25, 1.00, and 2.00% w/w) in the original coating suspension. Table 1 describes the formulations used to coat the Kraft paper sheets in this work.

Microstructure

Image analysis by SEM was initially employed to observe the surface of uncoated and coated Kraft paper sheets. The effect of chitosan coating on Kraft paper was clearly observed through the SEM image analysis (Figure 1). Chitosan was deposited on the heterogeneous surface of the original uncoated Kraft paper sheet, characterized by a cellulose fiber interlacement (Kraft CF, Figure 1a, Kraft C3 Figure 1b and Kraft C4 Figure 1c). Figure 1 shows that chitosan chains were able to modify the surface of uncoated Kraft paper (CF), filling the interfibrillary cellulose spaces and forming smooth surfaces. Figure 2 shows different views (surface, horizontal fracture, and vertical fracture) of the coated and the uncoated control Kraft paper. However, the increase in the concentration of chitosan suspension from 3 to 4% led to a higher solids concentration on the paper (from 2.6 to 3.5g/m^2 (wet basis), Kraft C3 to Kraft C4, respectively). The paper coated with 3.5g/m^2 shows a more uniform and homogeneous surface (Figure 1c). By applying another biopolymer, Rhim *et al.*²⁵ observed a smoother and more homogeneous surface on polylactic acid-coated paperboard, which was also associated with the covered and filled pores of the fibrous structure of the paperboard. Han and Krochta³⁶ also demonstrated using SEM images that whey protein isolate coating produced a more homogeneous and smooth coating surface than uncoated paper and the smoothness of paper increased as higher weight coating was applied.

The cross-sectional view of the Kraft paper (Figure 2) confirms that chitosan impregnated the cellulose fibers of cellulose on Kraft Q4; besides forming a continuous film on the paper surface, the coating agent also filled the internal porous space of the Kraft paper. It was not possible to measure the

thickness of chitosan coating due to low chitosan grammage and the high penetration into cellulose matrix. Bordenave *et al.*²⁶ had previously observed with the use of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy, that with the application of 1.6g/m^2 on paper the chitosan deeply penetrated into the paper, embedding the cellulose fibers instead of a layer. Gastaldi *et al.*²⁷ studied the coating of paper with wheat gluten, calcium caseinate, and corn starch, showing that impregnation of the paper fibers would vary from 4.8 to 63.3% depending on the polymer coating.

Coating Evaluation

Amongst the desired properties of paper, one of the most important is the controlled capacity for penetration of aqueous solutions. Therefore, the homogeneity and uniformity of chitosan coating on the Kraft paper surface were investigated by evaluating the permeation of the paper of the colored solution of rhodamine B. A larger number of colored spots was observed on the back of the surface of Kraft C3 than on the back surface of the Kraft C4 (Figure 3), since after one contained a higher load of chitosan 3.5g/m^2 than Kraft C3. Chitosan films applied on Kraft papers improved paper surface properties²⁸.

Water Vapor Permeability Rate

Coating with plain chitosan was able to reduce the WVPR from $1073\text{ gH}_2\text{O/m}^2\text{ day}$ for the uncoated Kraft paper to $710\text{ gH}_2\text{O/m}^2\text{ day}$ for the Kraft C3 and $606\text{ gH}_2\text{O/m}^2\text{ day}$ for the Kraft C4, representing a 34% and a 44% reduction, respectively (Table 2). The WVPR analyses were performed at 23°C and 75%rh. First, the concentration of chitosan was evaluated for the Kraft CF, Kraft C3 (2.6g/m^2), and Kraft C4 (3.5g/m^2) (Table 2). This effect could be explained by the microstructure of the coated papers and the pores filled with chitosan. The total solid per unit of area influenced the WVPR of chitosan films⁸. Similar value was obtained by Vartiainen *et al.*⁴¹ that applying 1.5g/m^2 of chitosan solution on a 80g/m^2 of copy paper, the WVTR was $681\text{ gH}_2\text{O/m}^2\text{ day}$ determined at typical storage conditions for apples and kiwis (3.5°C and 95%rh)

In PLA coated paperboard, it was found similar results, in which WVPR values were two orders of magnitude lower than that of uncoated paperboard²⁵.

Here, the lowest value of WVPR was found for the Kraft C4, which was the formulation chosen for the subsequent experiments including fatty acids in the 4% chitosan suspension. Initially the lowest

concentration (0.2 g/m^2) of stearic acid (SA) and palmitic acid (PA) was incorporated into chitosan filmogenic solution in order to compare the fatty acids. WVPR values of 659.91 ± 31.79 and 527.36 ± 31.15 ($\text{gH}_2\text{O/m}^2\text{day}$), respectively, were measured (Table 2), indicating a 51% and a 39% reduction for the Kraft C4+PA 0.2 and the Kraft C4+SA 0.2. Increases in the concentration of palmitic acid to 0.9 g/m^2 and 1.8 g/m^2 did not significantly further improve the WVPR values (627.57 ± 32.10 and 553.18 ± 32.15 $\text{gH}_2\text{O/m}^2\text{ day}$, respectively). Coated paper sheets (80 g/m^2) using hydrophobic substances (beeswax or stearic acid) incorporated in hydropropyl methylcellulose (HPMC) matrix reduced significantly the WVPR as compared to uncoated paper³⁴. The same results were found applying a sodium caseinate and carnauba wax on paper sheets³⁵. It is very important to improve the WVP property of cellulose based package that could be used as corrugated boxes to transport fresh produce being exposed to high moisture conditions²⁵.

Water Absorption – The Cobb Method and Moisture Content

In cellulosic materials, water absorption depends on either the type of cellulose when used the applied coating. The water absorption indicates the water resistance of coated paper when it directly contacts with water. Cobb tests were performed on the Kraft CF and the coated Kraft C3, Kraft C4, Kraft C4+SA 0.2, Kraft C4+PA 0.2, Kraft C4+PA 0.9 and Kraft C4+PA 1.8 (Table 2). Chitosan coating was able to reduce water capacity up to 35%, when using 2.6 g/m^2 for Kraft paper. These results were three-fold higher than the water absorption obtained by PLA-coated paper²⁵ that could be associated to the hydrophilicity characteristic of chitosan molecules.

Good results were obtained by Matsui *et al.*²⁹ by impregnating recycled Kraft paper with starch acetate with a fourfold improvement in the water absorption rate. Here in our work, the incorporation of both lipids, stearic and palmitic acids, into the formulation did not statistically reduce water absorption values.

The moisture content was measured to evaluate possible changes in the physical and mechanical properties of the proposed packaging material. The moisture content was lower for the samples of coated Kraft paper than for the samples of Kraft CF however; there was no statistical difference between the moisture content values for the Kraft C4 and the Kraft C4+PA1.8.

Air Resistance – The Gurley Method

The resistance to air flow is proportional to thickness and grammage, and it is also related to the porosity of the paper. It usually refers to the relation between the area that is formed by the material pores and the total superficial area. Air resistance was measured as the time required for a fixed volume of air to pass through a test specimen. Resistance to air flow is employed to assess the formation of the coating and to forecast the absorption rate of paints and adhesives. Analyses of the Kraft CF, Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8 were performed, as shown in Figure 4.

Chitosan and emulsified chitosan coatings increased the air resistance of the Kraft paper. These results are a good indication that chitosan molecules really fill the pores of the cellulose fiber network as well as that the coating behaves as a continuous film over the surface. Also, this might be associated with the property of chitosan films to provide an efficient barrier against gases^{9,30}.

Mechanical Properties

The mechanical properties of bilayer Kraft paper were analyzed by elongation and maximum force at break, stiffness, and tear strength. The tensile tests were performed on the Kraft CF, Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8 samples, as show in Table 3.

Tensile strength (TS) is an important property of packaging materials that measures the ability of cellulose based package resist before break under tension. Statistically significant differences in tensile strength were not seen in either the machine direction or the cross direction. Statistically significant differences in elongation were not seen in the machine direction (MD) of the fiber of fabrication. Unlike in the cross direction (CD) elongation was 13.3% lower in the coated Kraft Q4+PA1.8 than in the uncoated Kraft paper. The decrease could be associated to the lower strength between fiber-fiber interactions on paper matrix, which may be partially due to the coated material impregnated into cellulose structure. The mechanical properties of chitosan-Kraft paper systems were still controlled by the cellulose fiber matrix which is dependent on the strength of fibers, their surface area and length and the bonding strength between them²⁵.

Similar results were obtained by Bordenave *et al.*²⁶ and Kjellgren *et al.*³¹, who found that the mechanical properties of chitosan-coated paper remained almost unchanged or slightly reduced the Young modulus. Matsui *et al.*²⁹ did not observe significant differences in the mechanical properties of uncoated and coated acetate starch-Kraft paper.

Stiffness

Stiffness tests were performed for the uncoated Kraft paper and the Kraft paper coated with chitosan and chitosan emulsion films (Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8, as illustrated in Table 4.

In the machine direction, the statistical differences between the samples of Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8 were not significant, and moreover, both had a lower stiffness than the to uncoated Kraft paper. In the cross direction, the coatings provided a higher in stiffness than the uncoated Kraft CF. Chitosan could act as a plasticizer in the coated paper system due to the introduction of a positive charge introduction between the potentially negatively charged cellulose fibers, perturbing their interactions and their cohesion²⁶. According to the literature, values in the machine direction are always higher those in than the cross direction due to fiber alignment³².

Tear Strength

Tear strength is the force required to tear a test specimen after the cutting has already been started³². Tear strength of the samples of Kraft CF, Kraft Q4, and Kraft Q4+PA1.8, was determined as shown in Table 4.

In the machine direction, there were no statically significant differences in tear strength between the uncoated Kraft CF and Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8. Except in the transversal direction, the coated paper had a lower tear strength than the Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8, with a reduction in level similar (12%) that of the to Kraft CF. Gällstedt *et al.* observed that increasing the chitosan coat weight (0 to 30g/m²) on Kraft paper (342g/m²), higher mechanical properties (fracture stress, fracture strain and tear resistance) were achieved.

CONCLUSIONS

A chitosan emulsion film-Kraft paper bilayer packaging system was described in detail and characterized here for the first time. The application of chitosan coating (3.5g/m², wet basis) on Kraft paper sheets provided a significantly lower WVPR (on the order of 43%) and water absorption capacity (on the order of 35%) as compared to uncoated Kraft paper. The water and moisture barrier was associated with the coated polymer. The incorporation of PA into the chitosan film solutions at 1.8g/m² improved the properties of Kraft paper even more by further reducing the WVPR and water absorption capacity by 51% and 41%, respectively. The moisture contents of the coated and uncoated paper were

similar. For the Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8 samples, the air resistance of the coated Kraft systems was lower than it was for the Kraft CF eight and eleven fold respectively, which could be associated with the chitosan films acting as gas barrier and as a coat agent that fills the pores between cellulose fibers. In relation to mechanical properties, the coating did not significantly change the properties of elongation and tensile strength of the Kraft paper sheets. Therefore, the chitosan emulsion coating on Kraft paper improved the water barrier properties as compared to uncoated Kraft paper that could be considered an interesting ecofriendly alternative. In comparison with synthetic polymers coated Kraft paper (as polyethylene), the biobased coated package properties were lower but could provide an efficient barrier against gases. Based on these characteristics, it was possible to apply chitosan emulsified-Kraft paper in products that a selective gas and moisture barriers are required (e.g, fresh foods such as vegetables and fruits).

ACKNOWLEDGMENTS

We are be grateful to Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and the Alpha POLYLIFE for funding the research expenses. We also express our gratitude to CETEA/ITAL, Campinas, SP, Brazil.

REFERENCES

1. World Packaging *The Packaging Sector: A heavyweight in the French industry, dynamic and innovate*. The World Packaging Exhibition – Emballage Paris-Nord Villepinte, 2006.
2. Grundy P. The economies (or not) of packaging: Common sense dictates it's time we disposed of the oversized box. *Circuits Assembly*. 2007, 1, pp. 1-18.
3. Bramklev, C. On a proposal for a generic package development process. *Packaging Technology Science* 2009, 22, pp. 171-186.
4. John, M.J., Thomas, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymer*, 71, pp.343-364.
5. Signini, R., Desbrières, J., Campana Filho, S.P. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous solutions. *Carbohydrate Polymer* 2008, 43(4), pp. 351-357.

6. Barraza, H.P., Burboa, M.G., Vázquez, M.S., Juárez, J., Goycoolea, F.M., Valdez, M.A. Chitosan cholesterol and chitosan-stearic acid interactions at the air-water interface. *Biomacromolecule* 2005, 6, pp. 2416-2426.
7. Cárdenas, G., Amaya, P., Plessing, C., Rojas, C., Sepúlveda, J. Chitosan composite films. Biomedical applications. *Journal of Material Science: Materials Medical* 2008, 19, pp. 2397-2405.
8. Yoshida, C.M.P., Oliveira-Junior, E.N., Franco, T.T. Chitosan Tailor-made films: The effects of additives on barrier and mechanical properties. *Packaging Technology Science* 2009, 22 (3), pp 161-170.
9. Wong, D.W.S., Gastineau, F.A., Gregorski, K.S., Tillin, S.J., Paulath, A.E. Chitosan lipid films: Microstructure and surface energy. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 1992, 40(4), pp 540-544.
10. Domard, A., Espuche, E., Despond, S., Cartier, N. *Support covered with chitosan-based coating and method for the production*. Patent Application Publication Unit States US 2005/0084677 A1, 2005.
11. Kondo, T., Koschella, A., Heublein, B., Klemm, D., Heinze, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. *Carbohydrate Research* 2008, 343, pp 2600-2604.
12. Haslach, H.W.Jr. The moisture and rate-dependent mechanical properties of paper: A review. *Mechanical Time-Dependent Material* 2000, 4, pp 169-210.
13. Fellows, P. In P. Fellows (Ed.), *Food Processing Technology. Principles and Practice* (2nd ed), CRC Press, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 2000, pp 462-510.
14. Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J., Ganster, J., Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions. *Progress in Polymer Science* 2001, 26, pp1473-1524.
15. Häggkvist, M., Tie-Qiang, L., Ödberg, L. Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by ¹H and ²HNMR relaxation. *Cellulose* 1998, 5, pp 33-49.
16. Despond, S., Espuche, E., Cartier, N., Domard, A., Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 98, pp 704-710.
17. ASTM D 685-93- Conditioning paper and paper products for testing, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
18. ASTM E96-00 - Standard test methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1995.

19. Tappi Test Methods T 441 om-90- Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper and paperboard (Cobb test), *Tappi-Technical Association of The Pulp And Paper Industry*, Atlanta, 1994.
20. ASTM D644-94- Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
21. ASTM D726-94- Standard test method for resistance of nonporous paper to passage of air, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
22. ASTM D823-93- Standard test method for tensile properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus, *ASTM Book of Standards*, Philadelphia, PA, 1997.
23. Tappi Test Methods T489 om-92 - Stiffness of paperboard. *Tappi -Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, Atlanta, 1994.
24. Tappi Test Methods T414om-88 - Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). *Tappi-Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, Atlanta, 1994.
25. Rhim, J.W., Lee, J.H., Hong, S.I. Increase Water Resistance Paperboard by Coating with poly(lactide). *Packaging Technology and Science* 2007, 20, pp 393-402.
26. Bordenave, N., Grelier, S., Pichavent, F., Coma, V. Water and moisture susceptibility of chitosan and paper-based materials: Structure-property relationships. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 2007. 55(23), pp 9479-9488.
27. Gastaldi, E., Chalier, P., Guillemain, A., Gontard, N. Microstructure of protein-coated paper as affected by physico-chemical properties of coating solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 2007, 301, pp 301-310.
28. Ashori A, Raverty W.D, Vanderhoek N, Ward JV (2008) Surface topography of kenaf (Hibiscus cannabinus) sized papers. *Bioresearch Technology* 2008, 99, pp 404–410.
29. Matsui, K.N., Lorotonda, F.D.S., Paes, S.S., Luiz, D.B., Pires, A.T.N., Laurindo, J.B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: Analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. *Carbohydrate Polymers* 2004, 55, pp 237-243.
30. Butler BL, Vergano PJ, Testin RF, Bunn JM, Wiles JL Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science* 1996, 61(5), pp 953-955.
31. Kjellgren, H., Gällstedt, M., Engström, G., Järnström, L. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydrate Polymer* 2006, 65, pp 453-460.

32. Kirwan, M.J. *Paper and Paperboard Packaging Technology*. Ed. Blackwell Publishing London, 2005, pp. 39-41.
33. Sothornovit, R. Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. *Food Research International* 2009, 42, pp 307-311.
34. Gällstedt, M., Hendenqvist, M.S. Packaging related mechanical and barrier properties of pulp-fiber-chitosan sheets. *Carbohydrate Polymers* 2006, 63, pp 46-53.
35. Khwaldia, K.; Linder, M.; Banon, S; Desobry, S. Effects of mica, carnaúba wax, glycerol, and sodium caseinate concentrations on water vapor barrier and mechanical properties of coated paper. *Journal of Food Science* (2005), 70(3), pp 192-197.
36. Han, J.H.; Krochta, J.M. Physical properties and oil absorption of whey-protein-coated paper. *Journal of Food Science* 2001, 66, pp 294-299.
37. Gällstedt, M.; Brottman, A.; Hedenqvist, M.S. Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. *Packaging Technology and Science* 2005, 18, pp 161-170.
38. Wong, D.W.S.; Gastineau, F.A.; Gastineau, F.A.; Gregorski, K.S.; Tillin, S.J. & Paulath, A.E. Chitosan lipid films: microstructure and surface energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1992; 40(4), pp. 540-544.
39. Anker, M.; Berntsen, J.; Hermansson, A-M. & Stading, M. Improved water vapour barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Food Science & Emerging Technology* 2002; 3, pp. 81-92.
40. Yoshida, C.M.P. & Antunes, A.J. Characterization of whey protein emulsion films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2004; 21(2), pp. 247-252.
41. Vartiainen, J.; Motion, R.; Kulonen, H.; Ratto, M.; Skytta, E.; Ahvenainen, R. Chitosan-Coated Paper: Effects of Nisin and Different Acids on the Antimicrobial Activity. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 94, pp. 986–993.

Table 1: Different concentrations of film-Kraft paper systems in (g/m²).

Original formulation for coating	Concentration of solids on paper surface (g/ m ²)		Nomenclature
	Chitosan	Lipid	
Uncoated Kraft	---	---	Kraft CF
3% chitosan	2.6	---	Kraft C3
4% chitosan	3.5	---	Kraft C4
4% chitosan + 0.2SA	3.5	0.2 SA	Kraft C4+SA 0.2
4% chitosan + 0.2PA		0.2 PA	Kraft C4+PA 0.2
4% chitosan + 0.9PA		0.9 PA	Kraft C4+PA 0.9
4% chitosan + 1.8PA		1.8 PA	Kraft C4+PA 1.8
Stearic acid, PA – Palmitic acid			

Table 2: WVPR and water absorption of coated and uncoated Kraft paper packaging systems.

Paper Samples	WVPR (gH ₂ O/m ² day)	Water absorption (g/m ²)
Kraft CF	1074.32 ± 51.09 ^a	38.98 ± 4.06 ^a
Kraft C3	710.14 ± 70.09 ^b	24.67 ± 3.37 ^b
Kraft C4	606.03 ± 31.82 ^c	30.06 ± 5.05 ^c
Kraft C4+SA 0.2	658.91 ± 31.79 ^{bc}	27.07 ± 1.97 ^c
Kraft C4+PA 0.2	527.36 ± 31.15 ^c	26.24 ± 3.45 ^c
Kraft C4+PA 0.9	627.57 ± 32.10 ^{bc}	25.59 ± 1.29 ^c
Kraft C4+PA 1.8	553.18 ± 32.15 ^c	23.01 ± 1.63 ^d

^{a-d} Means in the same column with different superscripts differ significantly

(p ≤ 0.05) according to Tukey's test.

Table 3: Moisture content, maximum force and elongation at break of uncoated Kraft and coated Kraft paper sheets in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

Samples	Moisture content	Force (Kgf/15mm)		Elongation (mm)	
	paper (gH ₂ O/100g)	(MD)	(CD)	(MD)	(CD)
Kraft CF	7.39±0.03 ^a	27.04 ± 1.00 ^{ab}	11.24 ± 0.48 ^{ab}	4.73 ± 0.23 ^a	6.97 ± 0.55 ^a
Kraft C4	6.90±0.04 ^b	28.03 ± 1.25 ^a	11.61 ± 0.61 ^a	4.97 ± 0.73 ^a	7.00 ± 1.06 ^a
Kraft C4+PA 1.8	6.88±0.13 ^b	26.84 ± 1.59 ^b	10.68 ± 0.66 ^b	4.67 ± 0.40 ^a	6.04 ± 0.82 ^b

^{a-b} Means in the same column with different superscripts differ significantly ($p \leq 0.05$)

according to Tukey's test.

Table 4: Stiffness and tear strength of uncoated Kraft CF and coated Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8 in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

Samples	Stiffness (mN)		Tear strength (gf)	
	(MD)	(CD)	(MD)	(CD)
Kraft CF	122.06 ± 14.24 ^a	109.84 ± 12.42 ^a	28 ± 2.5 ^a	43 ± 3.0 ^a
Kraft Q4	150.09 ± 13.59 ^b	73.39 ± 5.58 ^b	26 ± 2.8 ^a	37 ± 1.7 ^b
Kraft Q4+PA 1.8	141.56 ± 30.23 ^{ab}	84.28 ± 14.43 ^b	28 ± 2.2 ^a	39 ± 3.7 ^b

^{a-d} Means in the same column with different superscripts differ significantly ($p \leq 0.05$)

according to Tukey's test.

Table Captions

Table 1: Different concentrations of film-Kraft paper systems in (g/m²).

Table 2: WVPR and water absorption of coated and uncoated Kraft paper packaging systems.

Table 3: Moisture content, maximum force and elongation at break of uncoated Kraft and coated Kraft paper sheets in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

Table 4: Stiffness and tear strength of uncoated Kraft CF and coated Kraft Q4 and Kraft Q4+PA1.8 in the machine (MD) and cross directions (CD) of paper manufacturing.

For Peer Review

Figure Captions

Figure 1 - Micrographic images of Kraft paper surface (a) Kraft CF, (b) Kraft C3, (c) Kraft C4.

Figure 2 – Micrographic images of Kraft paper packaging systems: series a, b, c – uncoated paper; series d, e, f – coated Kraft C4.

Figure 3: Kraft paper sheets coated with chitosan: (a) Kraft C3, (b) Kraft C4.

Figure 4 – Air resistance of uncoated Kraft paper (Kraft CF), coated Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8.

For Peer Review

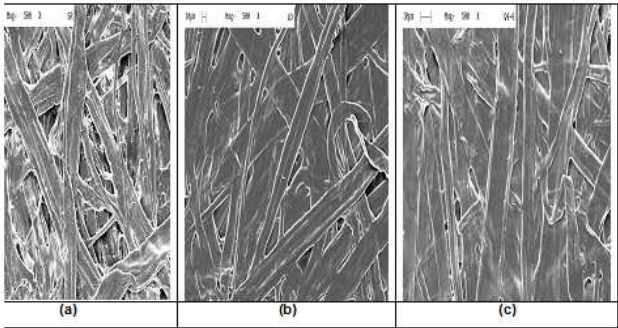


Figure 1

Micrographic images of Kraft paper surface (a) Kraft CF, (b) Kraft C3, (c) Kraft C4.
203x127mm (96 x 96 DPI)

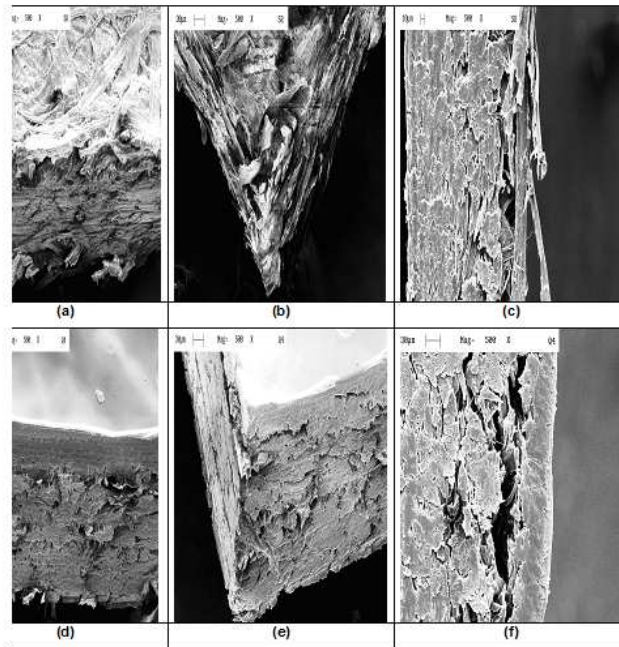


Figure 2

Micrographic images of Kraft paper packaging systems: series a, b, c – uncoated paper; series d, e, f – coated Kraft C4.
203x141mm (96 x 96 DPI)

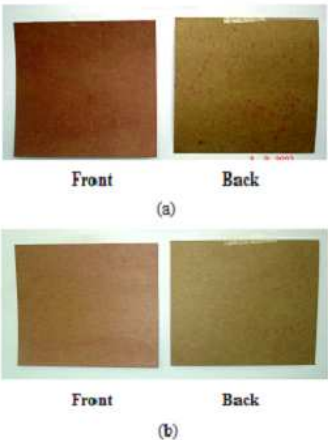


Figure 3

Kraft paper sheets coated with chitosan: (a) Kraft C3, (b) Kraft C4.
203x127mm (96 x 96 DPI)

Review

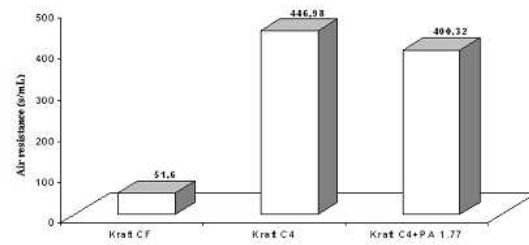


Figure 4

Air resistance of uncoated Kraft paper (Kraft CF), coated Kraft C4 and Kraft C4+PA1.8.
203x127mm (96 x 96 DPI)

O papel consiste em uma matriz de fibras de celulose interligadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas nas fibras adjacentes. O tamanho e espessura das fibras variam em função da matéria-prima, do processo de polpeamento e do objetivo da aplicação (embalagem ou papel). A matriz celulósica apresenta porosidade, geralmente reduzida pela incorporação de minerais (Johnston *et al.*, 2005). Em virtude da elevada higroscopicidade, o papel absorve umidade do ambiente, podendo causar perda das propriedades mecânicas originais. Para minimizar este problema, diversas técnicas vêm sendo desenvolvidas com foco na impregnação de materiais não-higroscópicos e biodegradáveis (Narayan *et al.*, 1999). O desenvolvimento de materiais compostos, papel-polímero, pode combinar suas propriedades distintas (Johnston *et al.*, 2005)

A produção de embalagens de papelão ondulado mostrou um rápido crescimento, acompanhando a revolução industrial e respondendo à elevação da demanda por mais embalagens de transporte, caminhando paralelamente às atividades econômicas. O papelão ondulado é produzido comercialmente em chapas, confeccionadas com papel Kraft, formando uma espécie de sanduíche, constituído de uma capa externa, capa interna e miolo (Figura 2).

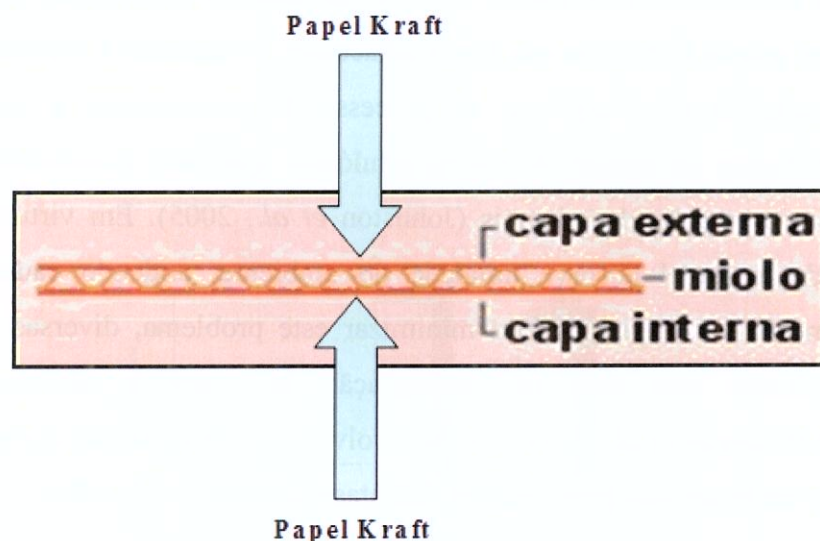


Figura 2 - Chapas de papelão ondulado composta por folhas de papel Kraft

A embalagem de papelão ondulado protege o produto durante a movimentação, transporte, armazenagem e possibilita a exposição em sua própria embalagem de transporte. Dentro da produção anual de papel ondulado (35,9% do total, a maior fatia do mercado, é direcionada aos produtos alimentícios, obrigando o setor a investir em tecnologia e qualidade. No setor alimentício as embalagens são fundamentais em sua modernização pelas vantagens sanitárias, proteção aos produtos, redução de custos e facilidades de transporte. Embalagens adequadas agregam valor aos produtos, ampliam a segurança alimentar e beneficiam produtores, atacadistas, varejistas e consumidores, que recebem produtos de maior qualidade (Peres, 2004). Outro fator de considerável importância é o custo da embalagem, deve-se evidenciar a diferença entre o preço da embalagem e o custo total do sistema em que está sendo usada.

O papel Kraft, por exemplo, é usado como material de embalagem devido ao baixo custo, elevada resistência mecânica ao rasgo e às forças de tensão, propriedades estas explicadas pelas fibras longas da celulose (Barroti, 1988). O processo de produção da polpa de papel Kraft está representado na Figura 3.