

**UNICAMP – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FEQ – FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
LEB – LABORATÓRIO DE ENGENHARIA BIOQUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES E COBERTURAS DE  
QUITOSANA APLICADOS EM PAPELÃO ONDULADO**

**Autora : Eng<sup>a</sup>. Arlete Barbosa dos Reis  
Orientadora : Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Telma Teixeira Franco  
Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Cristiana Maria Pedroso Yoshida**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-  
Graduação da Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de  
Campinas, para a obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Campinas, outubro de 2005.**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	R277c
V	EX
TOMBO BC/	69696
PROC.	16.P.00123-06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	23/09/06
Nº CPD	

385148

BIB ID

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

R277c

Reis, Arlete Barbosa dos

Caracterização de filmes e cobertura de quitosana aplicados em papelão ondulado / Arlete Barabosa dos Reis. - Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Telma Teixeira Franco, Cristina Maria Pedroso Yoshida

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Quitosana. 2. Filmes finos. 3. Papelão. 4. Embalagens. 5. Biopolímeros. 6. Permeabilidade. 7. Polímeros – propriedade mecânica. I. Franco, Telma Teixeira. II. Yoshida, Cristina Maria Pedroso. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: "Chitosan film: Characterization and coating application on paperboard card"

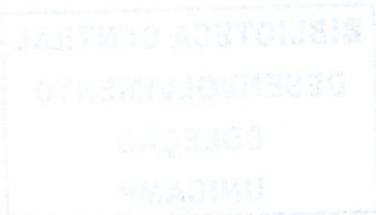
Palavras-chave em Inglês: Chitosana, Films thin, Paperboard, Packaging active, Biopolymers, Permeability, Properties of mechanical polymers

Área de concentração: Engenharia Bioquímica

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Theo Guenter Kieckbusch, Carlos Alberto Rodrigues dos Anjos

Data da defesa: 06/10/2005



## **BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Telma Teixeira Franco  
Orientadora

---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
Membro

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues dos Anjos  
Membro

---

Dr. Cristiana Maria Pedroso Yoshida  
Co-Orientadora

# DEDICATÓRIA

À minha mãe e meu irmão.

Pelo amor, dedicação e carinho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me dar a oportunidade de viver essa experiência

À Prof<sup>a</sup> Dra. Telma Teixeira Franco, pela orientação, compreensão, tolerância. Muito obrigada pela confiança!

À Dra. Cristiana Maria Pedroso Yoshida, pela co-orientação, compreensão e sobretudo “paciência”, por ter-me dado vasto alicerce a fim de que pudéssemos realizar este trabalho, bem como ampliar meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. José de Assis Faria por disponibilizar o Laboratório de Embalagens, colaborando com a realização deste trabalho e, um agradecimento especial ao Laboratório de Embalagens da FEA – Faculdade de Engenharia de Alimentos que permitiu o desenvolvimento de algumas análises.

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

À minha mãe Alice e meu irmão Diogo, por todo amor, compreensão e confiança; por sempre torcerem por mim, por me proporcionarem momentos de plena paz. Agradeço por saber que tenho vocês em minha vida!!

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

Aos amigos do LEB: Eden, Junko, Lúcio, Paula, Enio e Juliana, que de uma maneira ou de outra contribuíram para meu aprimoramento e fizeram parte do meu dia-a-dia.

Agradeço também aos funcionários da FEQ que sempre estiveram prontos a me auxiliar com pequenos favores que muito me ajudaram: Alexandre (manutenção), Ana (limpeza), Silvana (secretária), Rosa Moretti (secretária), ao pessoal da CPG: Márcia, Alexandre, Aline e Evandro.

Às amigas Kity, Chel Wells e Tani, por partilharem momentos “realmente” difíceis durante a conclusão desse trabalho.

Às meninas da E6-A: Aninha, Talita e Mariam, por toda paciência que tiveram ao suportar meus vários momentos de stress dos últimos tempos.

Quero agradecer também às amigas Ivone, Valéria, Cristina, Márcia, Meire, Miriam Lee; obrigada por me amparar em mesmo à distância, todo esse carinho me revigora!! Muito obrigada!!!

Aos amigos Agremis, Ana Paula Pinho, Érika D. Vieira, Pleycienne, Lia, pela disponibilidade em me ajudar “sempre” e pelos momentos maravilhosos que vivemos!! Obrigada.

E também ao “Dindo” Cassius e a Rodrigo pelos vários momentos divertidos que vivemos.

Às amigadas que conquistei na Moradia Estudantil.

Ao Dr. Alcy, pela assistência médica e toda atenção que tanto me ajudou na conclusão deste trabalho. Muito obrigada!!!

Aos amigos Cláudia, Alcy, Rachel, Cleyton, Luciano, Eliziane, Madson, Hayda, Cadu, Ana Maria, Rodrigo, Rodrigo Rozirido, Taniele, Leonardo, Cristiane, Josenilson, Mariana, obrigada por sempre estarem me ajudando, me mostrando um leque de oportunidades e possibilidades de ser feliz. MUITO OBRIGADA!!! É muito bom saber que tenho pessoas como vocês ao meu lado.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Arlete

“As pessoas mais felizes não são as que têm as melhores coisas  
e sim aquelas que sabem fazer o melhor das oportunidades que  
aparecem em seus caminhos”  
(Clarice Lispector)

# ÍNDICE GERAL

<b>BANCA EXAMINADORA</b>	<b>ii</b>
<b>DEDICATÓRIA</b>	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE GERAL</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xii</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xiii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xi</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>xiii</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xiv</b>
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
1 – Introdução	1
1.1 – Objetivos	3
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>4</b>
2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Quitina e Quitosana	4
2.1.1 – Coberturas para alimentos	6
2.1.2 - Coberturas de Quitosana	7
2.1.3 - Aplicação de coberturas em embalagens para alimentos	8
2.2 – Embalagens ativas	9
2.2.1 – Agentes Antioxidantes	10
2.2.2 – Agentes Absorvedores de Umidade	10
2.3 – Isotermas de sorção	11
2.4 – Embalagem de papelão	13
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>15</b>
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 - Matéria-prima	15
3.2 - Filmes de Quitosana	15
3.3 - Filmes ativos	16
3.3.1 - Filmes ativos – agente absorvedor de umidade (Filme Sílica)	16
3.3.2 - Filmes ativos - Filme-cítrico	17

3.4 - Sistemas de embalagem: papelão- filme	17
3.5 – Caracterização da cobertura	18
3.5.1 – Propriedades de Barreira	18
3.5.1.1 – Permeabilidade ao vapor d’água	18
3.5.1.2 - Permeabilidade ao oxigênio	19
3.5.1.3 - Isotermas de Sorção	21
3.6 - Caracterização dos Sistemas Embalagem – Papelão	22
3.6.1 – Permeabilidade ao vapor d’água	22
3.6.2 – Isotermas de sorção	22
3.6.3 – Propriedades Mecânicas	23
3.6.3.1 – Resistência ao esmagamento	23
3.6.3.2 – Resistência à compressão da coluna	27
3.6.3.3 – Capacidade de absorção de água	28
3.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura	29
3.7.1 – Avaliação da Espessura	29
3.7.2 – Avaliação da Estrutura	29
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>30</b>
4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	30
4.1 – Adaptação da formulação	30
4.1.1 – Obtenção dos filmes ativos	31
4.1.2 – Filmes ativos - Contendo agente absorvedor de umidade : filme-sílica	31
4.1.2 – Filmes ativos – contendo agente antioxidante filme-cítrico	32
4.1.4 – Seleção da solução aquosa ácida	33
4.2 – Caracterização das propriedades de barreira	35
4.2.1 – Filmes de quitosana	35
4.2.1.1- Permeabilidade ao vapor d’água	35
4.2.1.2- Permeabilidade ao oxigênio	36
4.2.1.3 – Isotermas de sorção	37
4.3 – Sistema embalagem-papelão	41
4.3.1 – Permeabilidade ao vapor d’água	42
4.3.2 – Isotermas de sorção do sistema embalagem-papelão	43
4.4 – Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Sistemas de Embalagem-Papelão	49
4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura	52
4.5.1 – Avaliação da Espessura	52
4.5.1.2 – Avaliação da Superfície	52
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>56</b>
5- Conclusões Gerais	56
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>58</b>
6- Sugestões para trabalhos futuros	58
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>59</b>
7 - Referência bibliográfica	59

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> : VARIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÁGUA DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA (GREENSPAN, 1997; NOREÑA ET AL., 1996; GONTARD,1992, LABUZA ET AL., 1985).	28
<b>TABELA 2</b> : PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA) DOS FILMES.	35
<b>TABELA 3</b> : VALORES DA PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO (PO <sub>2</sub> ) DE FILMES DE QUITOSANA E FILMES ATIVOS CONTENDO AGENTE ANTIOXIDANTE.	37
<b>TABELA 4</b> : TEORES DE UMIDADE (X) OBSERVADOS NOS FILMES DE QUITOSANA ARMAZENADOS EM AMBIENTES COM DIFERENTES ATIVIDADES DE ÁGUA	38
<b>TABELA 5</b> : VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R <sup>2</sup> ) E PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE GAB OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTEDO MODELO MATEMÁTICO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.	41
<b>TABELA 6</b> : PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM PAPELÃO-FILME.	42
<b>TABELA 7</b> : TEOR DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO (X) DOS SISTEMAS EMBALAGEM-PAPELÃO SOB DIFERENTES VALORES DE UMIDADE RELATIVA.	44
<b>TABELA 8</b> : VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R <sup>2</sup> ) E OS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE GAB OBTIDOS ATRAVÉS DO AJUSTEDOS MODELOS MATEMÁTICOS DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.	45
<b>TABELA 9</b> : COMPARAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS (RESISTÊNCIA AO ESMAGAMENTO, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO NA COLUNA E CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA) DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM PAPELÃO – FILME (T=25° E UR=65%).	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> PROCESSO DE DESACETILAÇÃO DA QUITINA. _____	4
<b>FIGURA 2:</b> FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DA OBTENÇÃO DE QUITINA, QUITOSANA, SEUS OLIGÔMEROS E MONÔMEROS (SHAHIDI ET AL., 1999). _____	5
<b>FIGURA 3:</b> ESQUEMA DO DISPOSITIVO UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE AO VA POR D'ÁGUA _____	19
<b>FIGURA 4:</b> ILUSTRAÇÃO DO FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO OX-TRAN 2/20 _____	20
<b>FIGURA 5:</b> FOTO ILUSTRATIVA DO EQUIPAMENTO (PRENSA CRUSH-TESTER) UTILIZADA EM ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO ESMAGAMENTO. _____	25
<b>FIGURA 6:</b> FIGURA ILUSTRATIVA DO EQUIPAMENTO PRENSA CRUSH-TESTER _____	26
<b>FIGURA 7:</b> FIGURA ILUSTRATIVA DO DISPOSITIVO CT -CC: _____	27
<b>FIGURA 8:</b> FOTO ILUSTRATIVA DA CUBA METÁLICA, UTILIZADA EM ANÁLISE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉT ODO COBB TESTER _____	28
<b>FIGURA 9:</b> FOTO ILUSTRATIVA DO FILME PADRÃO, FILME CONTENDO SÍLICA, _____	32
<b>FIGURA 10:</b> FORMULAÇÕES UTILIZANDO SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO ACÉTICO (0,17M) E 1,0% E QUITOSANA (EM MASSA) _____	33
<b>FIGURA 11:</b> FORMULAÇÕES UTILIZANDO SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO LÁTICO 0,15M E 1,0% E QUITOSANA (EM MASSA). _____	34
<b>FIGURA 12:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO FILME PADRÃO AJUSTA DA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	39
<b>FIGURA 13:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO FILME-SÍLICA AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	39
<b>FIGURA 14:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO FILME-CÍTRICO AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	40
<b>FIGURA 15:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO PAPELÃO-CONTROLE AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	46
<b>FIGURA 16:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO PAPELÃO-PADRÃO AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	46
<b>FIGURA 17:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO PAPELÃO-SÍLICA AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	47
<b>FIGURA 18:</b> ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO PAPELÃO-CÍTRICO AJUSTADA PELA EQUAÇÃO DE GAB _____	47
<b>FIGURA 19:</b> A)VISTA LATERAL , B)INTERFACE DO SISTEMA DE EMBALAGEM PAPELÃO-SÍLICA _____	53

**FIGURA 20:** VISTA LATERAL DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM (A) PAPELÃO-CONTROLE, (B) PAPELÃO-PADRÃO (C) PAPELÃO-CÍTRICO, (D) PAPELÃO-SÍLICA \_\_\_\_\_ 54

**FIGURA 21:** VISTA PLANA DOS SISTEMAS DE EMBALAGEM (A) PAPELÃO-CONTROLE, (B) PAPELÃO-PADRÃO (C) PAPELÃO-CÍTRICO, (D) PAPELÃO-SÍLICA \_\_\_\_\_ 55

## RESUMO

Um novo conceito de embalagens para alimentos vem sendo estudado, conhecido como embalagem ativa, combinando áreas da tecnologia de alimentos, biotecnologia, embalagem e ciência dos materiais. Estes sistemas consistem na incorporação de aditivos tais como, agentes antimicrobiano, antioxidantes, antiulectantes, microrganismos antagonistas, bactericidas, antibióticos, enzimas e outros, na embalagem ao invés de serem adicionados diretamente nos alimentos. Os filmes de quitosana vem sendo estudados para aplicação como embalagem ativa devido às suas propriedades antimicrobianas, elasticidade, flexibilidade, biodegradabilidade e por fornecerem uma boa barreira ao oxigênio. O objetivo deste trabalho foi agregar valor ao filme de quitosana incorporando aditivos e, a partir de então, a aplicação deste em coberturas de papelão, formando uma embalagem bioativa. De acordo com a atuação esperada, diferentes aditivos foram incorporados à matriz padrão (filme de quitosana). Com o intuito de reduzir a passagem de umidade para o interior das embalagens foi incorporado o agente sequestrante de umidade, sílica micronizada Siloyd FP244 (filme-sílica) e para atuar na oxidação no interior das embalagens foi incorporado ácido cítrico, um agente antioxidante. Após a obtenção dos filmes bioativos, estes foram aplicados em coberturas de papelão, dando origem ao sistema embalagem papelão-filme, o qual foi caracterizado quanto às propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor d'água, permeabilidade ao oxigênio e isoterma de sorção) e quanto às propriedades mecânicas (esmagamento de onda, compressão na coluna e absorção de água). A incorporação de sílica nos filmes de quitosana e consequente aplicação em coberturas de papelão reduziu a passagem de umidade através das coberturas de papelão, absorvendo a umidade. As propriedades mecânicas do sistema embalagem papelão filme-sílica demonstraram um decréscimo no esmagamento, quando comparado aos outros sistemas de embalagem, mas apresentou uma maior capacidade de absorção de água. O sistema embalagem papelão filme-cítrico atuou reduzindo a passagem de oxigênio através das coberturas de papelão e promoveu uma melhoria nas propriedades mecânicas, devido à maior rigidez do papelão.

## SUMMARY

Active packaging can be defined as a kind of packaging where package, product the environment interact to increase shelf life, maintaining the final quality. It combines advances in food technology, biotechnology, packaging and material science. These packaging systems are based on additives incorporation directly into polymeric matrix, such as antimicrobial agents, antioxidants, antitumectants, antagonists, bactericides, antibiotics, enzymes, etc. Chitosan is natural polymer derived by deacetylation of chitin. Chitosan presents a good film-form properties and has studied as a potential polymers of food packaging. This natural polymers are biodegradable, easily decomposable and environmentally friendly. This work studied a new package system formed by a bilayer of paperboard card and chitosan films containing different additives and moisture-absorbing agent (silica siloyd FP 244) were incorporated into chitosan matrix films. The barrier properties (water vapor and oxygen permeabilities) and mechanical properties were characterized. WVP reduced as silica was incorporated into chitosan films. The water absorbing capacity increased, indicating that the silic acted as a moisture absorbing agent. The mechanical properties of active moisture package systems decreases in comparisom of paperboard cards without coating. The active package systems containing citric acid reduced the oxygen permeability and increase the rigidity.

## NOMENCLATURA

$\Delta p$ = diferença de pressão	(kPa)
A = área do corpo de prova	(cm <sup>2</sup> )
ABPO = Associação Brasileira de Papelão Ondulado	
$a_w$ = atividade de água	
C = concentração mássica de umidade	(cte)
CAP = embalagem com atmosfera controlada	
DA = grau de acetilação	
DD = grau de desacetilação	
DP = desvio padrão	
E = resistência ao esmagamento (kpa)	
F = força	(kgf)
$F_A$ = fração molar de N-acetilglucosamina	
K = constante da equação	(cte)
m/m = massa dividido por massa	
MAP = embalagem com atmosfera modificada	
$PO_2$ = permeabilidade ao oxigênio	(cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> dia kpa)
R = coeficiente de regressão	
$R^2$ = coeficiente de correlação	
T = temperatura	(°C)
T $PO_2$ = taxa de transmissão de oxigênio	(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia)
UR = umidade relativa	(%)
v/v = volume/volume	
W = massa	(g)

WVP = permeabilidade ao vapor d'água

$Xb_s$  = teor de umidade (kg/kg)

$Xm$  = umidade da monocamada

# CAPÍTULO 1

## 1 – Introdução

Existem vários fatores intrínsecos e externos que influenciam o processo de armazenagem e o tempo de vida útil de um produto acabado armazenado: oxidação (devido a alta concentração de oxigênio e presença de metais em contato com o produto), atmosfera interna gasosa, umidade relativa alta, deterioração microbológica, aceleração do processo de senescência, dentre outros. As embalagens geralmente não oferecem ao produto total segurança e garantia durante o seu percurso até o destino final, e muitas vezes devido ao longo tempo de armazenagem em condições adversas os produtos poderão deteriorar-se, a menos que intervenções sejam aplicadas, como por exemplo embalagens com atmosfera controlada (CAP) ou embalagem com atmosfera modificada (MAP), afim de retardar o processo de decomposição.

Para fornecer garantia e ajudar a melhorar o desempenho da embalagem, sistemas inovadores estão sendo desenvolvidos e aplicados em vários países; pode-se citar as embalagens inteligentes que envolvem interações desejáveis entre o produto embalado, o material de revestimento e a atmosfera gasosa interna (Labuza et al.,1986). Tais embalagens utilizam-se da formação de coberturas, definidas como camadas finas que envolvem e protegem o produto.

Os filmes podem ser produzidos a partir de polímeros sintéticos, polímeros naturais (como polissacarídeos e proteínas) e outros. A utilização de filmes, ou seja filmes flexíveis elaborados à base de macromoléculas biológicas, caracterizam-se por serem biodegradáveis e/ou comestíveis dependendo dos aditivos, e vem sendo pesquisados

durante os últimos anos principalmente por serem originários de fonte renovável (Shahidi et al., 1999).

Dentre as diversas aplicações de polímeros naturais podemos citar os filmes formados a partir de quitosana, a qual é obtida pela desacetilação da quitina. Esta é abundante e obtida do descarte da indústria pesqueira. Devido à sua biodegradabilidade, não é acumulada na natureza.

Os filmes de quitosana são resistentes, elásticos, flexíveis, de difícil rompimento e oferecem barreiras extremamente boas para o oxigênio mas possuem baixa barreira ao vapor d'água (Butler et al., 1996). Kittur et al. (1998) afirmaram que os filmes de quitosana podem ser utilizados como embalagem para produtos alimentícios, pois transmitem quantidade moderada de vapor d'água aos alimentos e possuem baixa permeabilidade ao oxigênio, além de sua característica antimicrobiana.

Numerosas aplicações de quitosana foram sugeridas, sendo que, os tópicos mais estudados são: remoção de proteínas, remoção de íons metálicos, tratamento de efluentes e aplicações na indústria têxtil e de papel (Peter, 2002), podendo também ser usado como filme protetor na aplicação de embalagens (Kittur et al., 1998).

Estudos atuais são focalizados na redução de custos, tendo como alvo principal a diminuição de perdas dos produtos durante o período de armazenagem e transporte. Segundo Wieczorek & Mucha (1997), o polímero quitosana pode tornar-se uma opção significativa no mercado de embalagens, por criar películas atóxicas.

Em se tratando de transporte e armazenagem de produtos, a utilização de embalagens de papelão está bem consolidada e vem crescendo em diversos setores industriais, tais como o alimentício, farmacêutico, eletrônico e outros. Embora, venha se tornando parte integrante do produto, as embalagens de papelão por si só não apresentam considerável barreira a umidades e gases. A presença de oxigênio e umidade no interior das

embalagens é a grande causadora das perdas por descarte e conseqüente prejuízo. Nas aplicações de embalagens em geral, barreiras contra a presença de umidade e oxigênio são necessárias.

A umidade modifica propriedades mecânicas da embalagem tornando-a vulnerável a alterações de umidade relativa nos ambientes circunvizinhos. Gupta & Chatterjee (2003) afirmaram que a umidade pode migrar no papel pelo mecanismo de transporte de difusão da fase vapor. Logo, o controle da umidade pode ser conseguido promovendo uma barreira ao vapor d'água. A adição de agente absorvedor de umidade pode atuar retendo o vapor d'água que atravessa as paredes da embalagem, reduzindo a umidade relativa ao redor produto, e conseqüentemente diminuindo o desenvolvimento de microrganismos.

O nível de oxigênio residual segundo Guynot et al. (2003) é resultante da permeabilidade ao oxigênio do material empacotado, da capacidade do alimento aprisionar o ar, do escapamento do ar através de emendas mal seladas, entre outros. Com o objetivo de reduzir este problema, a incorporação de antioxidantes nas embalagens poderia ser uma alternativa interessante. Podendo inibir o crescimento microbiano, evitar ou retardar a mudança na coloração, odor, sabor devido à oxidação dos produtos embalados ou revestidos, aumentando o tempo de aceitação do produto no mercado.

## **1.1 – Objetivos**

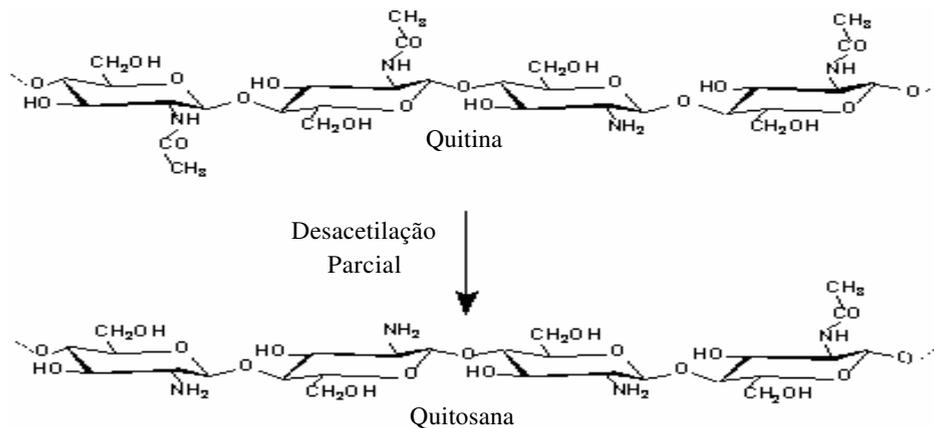
O objetivo deste trabalho foi produzir diferentes filmes de quitosana visando posterior aplicação em coberturas de papelão, formando os sistemas de embalagem papelão-filme bem como caracterizá-los quanto à permeabilidade ao vapor d'água e a oxigênio, e quanto às propriedades mecânicas (resistência ao esmagamento, resistência à compressão na coluna e capacidade de absorção de água).

# CAPÍTULO 2

## 2 – Revisão Bibliográfica

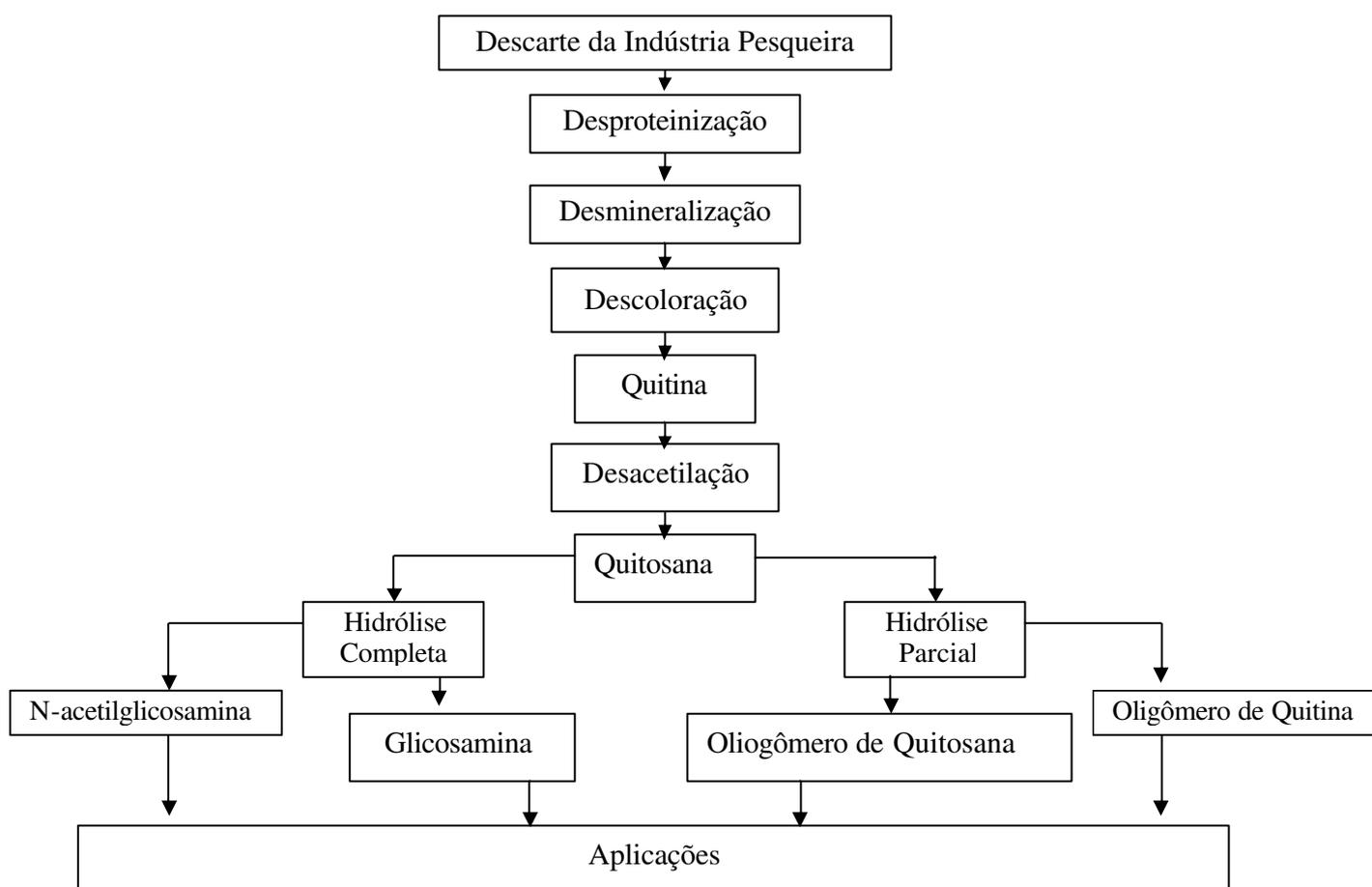
### 2.1 - Quitina e Quitosana

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  $\beta$ -(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” (Figura 1). Para diferenciar os dois biopolímeros, costuma-se definir como quitosana o polímero que é solúvel em solução de ácido acético 1% e 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), e a quitosana pertence ao grupo Glucosamina (GlcN), porém não acetilada.



**Figura 1:** Processo de desacetilação da quitina.

Outros termos às vezes também são confundidos na literatura, tais como o grau de acetilação (DA), grau de desacetilação (DD ou DDA) e fração residual acetilada ( $F_A$ ), por sua solubilidade em solução aquosa de ácido acético (1%). Assim, se o polímero contém GlcNAc em valores até 40% ou seja,  $F_A=0,4$ , é solúvel em ácido acético 1% (v/v), logo, é denominado “quitosana”, ao passo que, a quitina retirada da cutícula de insetos pode ser acetilada em até 100% ou  $F_A=1,0$ . A quitosana é produzida seguindo uma seqüência de processos tais como: desproteínização, desmineralização e desacetilação. Seu peso molar depende das condições do processo de desacetilação (Peter, 2002). A Figura 2 representa o fluxograma simplificado da obtenção de quitina, quitosana, seus oligômeros e monômeros (Shahidi et al., 1999).



**Figura 2:** Fluxograma simplificado da obtenção de quitina, quitosana, seus oligômeros e monômeros (Shahidi et al., 1999).

A quitosana é um polissacarídeo que exhibe 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 biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividade (Peter, 2002). A importância da quitosana consiste em suas propriedades antimicrobianas, inibição do desenvolvimento de alguns fungos, leveduras e bactérias, na característica catiônica e a capacidade de formar filmes ou coberturas (Bégin & Calsteren, 1999).

Atualmente, existem diversas patentes ou aplicações de patentes, além de um grande número de artigos científicos abordando o assunto, demonstrando que esses biopolímeros podem substituir outros polímeros sintéticos ou naturais representando considerável viabilidade econômica (Kurita, 1997)

### **2.1.1 – Coberturas para alimentos**

As coberturas podem ser produzidas a partir de polímeros sintéticos, polímeros naturais (polissacarídeos, lipídios, proteínas) e outros. Filmes ou coberturas são classificados como uma camada fina ou película que envolve o produto com a finalidade de protegê-lo contra agentes agressores. As coberturas de material plástico transformaram-se em uma parte integrante do cotidiano devido às inúmeras vantagens. Embora sejam práticos e flexíveis, devido a praticidade e flexibilidade no entanto, devido a sua baixa biodegradabilidade, as coberturas plásticas se acumulam na natureza a uma taxa de 25 milhões de toneladas/ano e são depositados em aterros sanitários municipais contabilizando um desperdício contínuo, tendo por resultado sérios problemas ambientais. Assim, o estudo de coberturas formadas por biopolímeros aumentou na última década por não causarem problemas ambientais, uma vez que são facilmente degradados pelos microrganismos (Srinivasa et al., 2002).

De um modo geral, as coberturas devem manter a integridade do produto durante o manuseio, embalagem e transporte, sendo necessário que apresentem resistência mecânica e

capacidade de deformação. As principais propriedades mecânicas das coberturas são a tensão na ruptura, estabilidade a mudanças de temperatura, resistência em diferentes condições ambiente e em situações com aplicação de força física (Debeaufort et al., 1998; Guilbert, 1986).

Coberturas compostas por celulose, amido, quitosana e proteínas (zeína do milho, proteínas do soro de leite, colágeno e outros) visam estender a vida útil e melhorar a qualidade de alimentos congelados e fabricados, além de serem úteis como alternativa às coberturas de polímeros sintéticos (Srinivasa et al., 2002).

### **2.1.2 - Coberturas de Quitosana**

Soluções aquosas ácidas de quitina formam filmes ou coberturas de quitosana, podendo ser usado para revestimento de superfícies (Muzzarelli, 2001). A formação das coberturas de quitosana é influenciada pelo pH, força iônica, tipo de solvente (ácido), adição de plastificante, sendo estas, variáveis controladas de acordo com as propriedades mecânicas e porosidade desejadas (Arvanitoyannis et al., 1998).

As coberturas de quitosana possuem boas propriedades mecânicas, entre as quais se destacam elasticidade, flexibilidade e difícil rompimento (Butler et al., 1996). Alguns autores as classificaram como antimicrobianas considerando-as como embalagens ativas por protegerem a superfície do produto (Chen et al., 1996). A presença de água neste polímero influencia no mecanismo de difusão. Despond et al., 2001), destacando sua baixa barreira ao vapor d'água, resultado de sua natureza hidrofílica (Yang & Paulson, 2000).

Uma das propriedades interessantes do polímero quitosana é a capacidade de formar películas. Estudos comprovam que as películas de quitosana são excelentes barreiras ao O<sub>2</sub>, quando comparadas com polímeros comerciais (Agulló et al, 2004).

Kittur et al. (1998) estudaram a permeabilidade ao vapor d'água de coberturas de quitosana e concluíram que os valores moderados podiam ser explorados para aumentar o tempo de armazenagem de produtos alimentícios frescos com valores mais elevados de atividade de água ( $a_w$ ). A propriedade de barreira ao vapor d'água pode ser aumentada quando outros compostos são adicionados à solução filmogênica do polímero quitosana. Suyama et al. (2004) estudaram a permeabilidade ao vapor d'água de coberturas de quitosana, aos quais foram adicionados PLA (ácido polilático) em concentração de 10% (em massa) obtendo uma redução da ordem de 20-30% na permeabilidade ao vapor d'água.

Wieczorek & Mucha (1997) estudaram a aplicação de filmes de quitosana em papel de gramatura igual a 130g/n<sup>2</sup> (Canson Co., França), observando que, quase todas as propriedades mecânicas, alongação, resistência ao estouro ou força de rasgamento do papel revestido foram melhoradas comparando-se àquelas de papel não revestido com filmes de quitosana. Kamel et al. (2004) afirmaram que o tratamento da folha de papel do tipo Rakta com filmes de quitosana promoveram a formação de folhas de papel mais resistentes (melhores propriedades mecânicas).

### **2.1.3 - Aplicação de coberturas em embalagens para alimentos**

O uso de filmes e revestimentos prolongam a vida útil e podem melhorar a qualidade de alimentos frescos, congelados e fabricados. Tais materiais apresentam vantagens, podendo ser comestíveis, reduzir a transferência de aroma e gás, contribuir com a redução da poluição ambiental e minimizar o desperdício contínuo (Kittur et al., 1998). Estas coberturas externas podem controlar mudanças fisiológicas, morfológicas e físico-químicas nos produtos alimentícios (Despond et al., 2001).

Existem diversos mecanismos envolvidos na estabilidade de alimentos revestidos por películas tais como: transferência controlada da umidade entre o alimento e o ambiente circunvizinho, liberação controlada de agentes químicos como substâncias antimicrobianas e antioxidantes, redução da pressão parcial do oxigênio, dentre outros (Shahidi et al, 1999).

As alterações nas características sensoriais, nutricionais e de segurança muitas vezes ocorrem devido às condições de armazenamento e transporte a que são submetidos os produtos, ocasionando grande perda.

## **2.2 – Embalagens ativas**

O novo conceito de embalagem ativa para alimentos vem sendo estudado, combinando áreas da tecnologia de alimentos, biotecnologia, embalagem e ciência dos materiais (Buonocore et al., 2005; Scannell et al, 2000). Estes sistemas consistem na incorporação de aditivos, tais como, agentes antimicrobiano, antioxidantes, antiemectantes, microrganismos antagonistas, bactericidas, antibióticos, enzimas e outros, na embalagem ao invés de serem adicionados diretamente nos alimentos (Tovar et al., 2005).

Scannell et al. (2000) incorporaram bactericidas em embalagens de papel visando aumentar a eficácia da preservação de alimentos, mantendo nos mesmos as características de minimamente processados e frescos. Segundo Buonocore et al. (2005) e Quintavala & Vicini (2002), embalagens ativas capazes de liberar compostos antimicrobianos em sistemas alimentícios podem reduzir ou inibir o desenvolvimento bacteriano durante o armazenamento.

Reações de oxidação são consideradas problemáticas no armazenamento de alguns tipos de alimentos. Tovar et al. (2005) desenvolveram um sistema de embalagem ativa antioxidante, a partir de embalagens plásticas de polipropileno ou polietileno immobilizando

agentes antioxidantes naturais. Desta forma, a embalagem atuava como antioxidante e protegia o alimento dentro da embalagem.

As substâncias ativas utilizadas nos sistemas de embalagem podem ser considerados aditivos, com a finalidade de criar novas funções como por exemplo, na área agrícola: filmes contendo fungicidas; no setor farmacêutico: filmes contendo antibióticos e enzimas; no setor alimentício: filmes contendo ácidos orgânicos e seus sais (Han, 2000).

### **2.2.1 – Agentes Antioxidantes**

A presença de  $O_2$  em um alimento acondicionado é um dos fatores-chave que limitam a vida útil do produto. A maioria dos alimentos tem sua qualidade e segurança deterioradas durante o transporte e armazenagem devido à reações oxidativas (Tovar et al., 2005). A oxidação pode provocar alterações no sabor, cor e aroma dos produtos alimentícios, assim como destrói nutrientes e facilita o crescimento de bactérias aeróbicas, conseqüentemente, a remoção de  $O_2$  nas embalagens é extremamente benéfico para o aumento da vida útil dos produtos acondicionados.

O ácido cítrico é classificado como um agente antioxidante e sua ação não se limita à gorduras e óleos ou à emulsões gordurosas, sendo também exercida em alimentos não gordurosos como frutas, vegetais e bebidas. É muito utilizado na indústria de alimentos, em misturas de antioxidantes que contém galatos. O ácido cítrico evita a descoloração do alimento causada pela interação entre galatos e ferro, onde exercendo sua ação antioxidante sobre o metal evita a interação deste com o antioxidante (Antunes, 1983). Outros exemplos são as tinturas reativas e o ácido ascórbico que podem ser incorporados ao filme (Rooney, 1981).

## 2.2.2 – Agentes Absorvedores de Umidade

Outro fator importante e crítico na qualidade e segurança dos produtos consiste no controle da umidade dos produtos. As características consideradas são estabilidade microbiana, propriedades sensoriais e a taxa das mudanças químicas que conduzem à perda do produto (Labuza et al., 1998). Segundo Han (2001), o índice de umidade relaciona-se à atividade de água e afeta à taxa de crescimento microbiano. A umidade pode promover condensação no interior do produto, causando a rejeição do mesmo e pode ser gerada por diversas fontes, como por exemplo, a respiração no produto hortigranjeiros e frutigranjeiros, derretimento do gelo, alterações de temperatura e redução de cor dos tecidos de carnes e outros fatiados (Rooney, 1995). A minimização desses problemas pelas embalagens pode ser alcançada pela absorção ou retenção da água ou pelo “buffering” líquido da umidade. A finalidade principal seria a redução da umidade ao redor do produto e assim a minimização do crescimento microbiano nos mesmos (Vermeiren et al., 1999). Agentes absorvedores de umidade, também conhecidos como “saquinhos de dessecante”, são utilizados em equipamentos eletrônicos e outros produtos sensíveis à umidade afim de evitar a oxidação (ferrugem) (Labuza,1994).

## 2.3 – Isotermas de sorção

O controle do teor de umidade é um ponto crítico na qualidade dos produtos. A migração de umidade ocorre devido à necessidade de alcançar o equilíbrio de atividade de água (termodinâmico) e ao processo de transferência de massa (difusão) (Labuza & Hyman, 1998). A atividade de água ( $a_w$ ) é definida como a razão da pressão parcial da água ( $p$ ) em equilíbrio com o alimento na pressão parcial da água pura ( $p_o$ ), sob a mesma temperatura (Eq. 1).

$$a_w = \frac{p}{p_o} \quad (\text{Eq.1})$$

A atividade de água associada à temperatura e ao pH são parâmetros determinantes quando se estudam taxas de alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas em produtos alimentícios (Fox & McSweeney, 1998). Segundo Coupland et al. (2000), as isotermas de sorção fornecem boa indicação da estabilidade durante a estocagem e descrevem a relação entre a umidade relativa de equilíbrio de um produto em função do seu teor de umidade a uma dada temperatura, ou seja, podem predizer a capacidade do produto adsorver ou desorver água.

A temperatura, por afetar a mobilidade das moléculas de água e o equilíbrio dinâmico entre o vapor e a fase adsorvida, deve ser mantida constante ao se determinar isotermas. Para um valor de atividade de água constante, o aumento na temperatura provoca uma redução na quantidade de água adsorvida. Assim, o aumento na temperatura promove maior atividade de água, reduzindo a qualidade do produto (Kapsalis, 1987).

As isotermas de sorção estimam o conteúdo de umidade de equilíbrio necessário para predizer as propriedades das coberturas em diferentes ambientes nas diferentes condições a que são submetidos (Jangchud & Chinnan, 1999).

Dentre as inúmeras equações utilizadas para representar as curvas de sorção de alimentos, pode-se citar o modelo GAB (Guggenheim-Andersom-De Bôer) que abrange uma faixa de atividade de água entre 0,1-0,9 (Rizvi, 1995), além de fornecer um bom ajuste para descrever sorção em polímeros naturais (Despond et al.,2001). É expressa da seguinte forma:

$$X = \frac{X_m C_G K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad (\text{Eq.2})$$

onde,  $C_G$  é a constante de Guggenheim:

$$C_G = c \exp\left(\frac{(H_m - H_n)}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$H_m$  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:

$$K = k \exp\left(\frac{(H_1 - H_n)}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

$H_1$  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).

Gennadios & Weller (1994) obtiveram bons resultados utilizando a equação de GAB para ajustar as isotermas de zeína de milho, glúten de trigo e filme protéico zeína-glúten. Despond et al.(2001) estudaram os fenômenos de sorção de água em coberturas de quitosana e concluíram que a equação de GAB permitiu a obtenção do melhor ajuste dos resultados experimentais em toda faixa de umidade relativa.

O conceito de teor de umidade da monocamada ( $X_m$ ) consiste na quantidade de água requerida para cobrir todos os sítios ativos primários, sendo bastante estudado, devido à sua relação com a estabilidade química e física (Coupland et al., 2000).

## **2.4 – Embalagem de papelão**

O papelão ondulado é composto por camadas de papel e miolo com cruzamento entre as fibras de celulose. A produção de embalagens de papelão ondulado mostrou um rápido crescimento, acompanhando a revolução industrial e respondendo à pronta entrega por mais embalagens de transporte, caminhando paralelamente às atividades econômicas. A

embalagem de papelão ondulado é o elemento que protege o produto durante a movimentação, transporte, armazenagem e possibilita a exposição em sua própria embalagem de transporte. Em sua produção anual (35,9%), a maior fatia do mercado, é direcionado aos produtos alimentícios, o que obriga o setor a investir em tecnologia e qualidade (Peres, 2005).

No setor alimentício as embalagens são fundamentais neste processo de modernização do atacado, pelas suas vantagens sanitárias, proteção aos produtos, redução de custos e facilidades de transporte. Embalagens adequadas agregam valor aos produtos, ampliam a segurança alimentar e beneficiam a todos; produtores, atacadistas, varejistas e consumidores, que recebem produtos de maior qualidade (Peres, 2005).

Alguns autores realizaram trabalhos visando aumentar a resistência deste material, como por exemplo, Kamel et al. (2004), avaliaram o efeito da adição de polímeros naturais às folhas de papel, concluindo que o polímero quitosana além de ser compatível com a fibra de celulose também contém grupos funcionais capazes de formar ligações iônicas ou hidrofóbicas com a superfície da fibra do papel.

Existem estudos visando ampliação do tempo de vida útil dos produtos alimentícios, onde os pesquisadores avaliam a das interações entre polímeros naturais e a embalagem de papelão, tendo como prioridade a garantia das qualidade sensorial dos produtos acondicionados. Scrivasa et al compararam a vida útil de mangas embaladas em caixas de papelão revestidas na superfície com filme de quitosana e filme de PEBD (Polietileno de baixa Densidade). Os sistemas foram mantidos à 27°C e UR=65%. Após 9 dias de armazenamento, as mangas embaladas com as caixas de papelão revestidos com filme de quitosana aumentaram a vida útil em até 18 dias sem nenhum crescimento de microrganismos.

## **CAPÍTULO 3**

### **3 - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 - Matéria-prima**

Foi utilizada quitosana da empresa Polymar Ind Com. Importação e Exportação Ltda, situada no Parque de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal do Ceará – Padetec (lote 067) com grau de acetilação de 14 %; Ácido Cítrico, Glicerol, Ácido Acético e Ácido Ascórbico (Labsynth-produtos para laboratório da cidade de Diadema/SP), sílica micronizada Siloyd® 244 FP (amorfa de 5 a 6 micras segundo laudo técnico), da empresa Grace do Brasil Ltda, Papelão ondulado da empresa P. E M. Indústria e Comércio (ondulação simples, de gramatura 5g/m<sup>2</sup> e de espessura=3mm).

#### **3.2 - FILMES DE QUITOSANA**

O preparo da solução filmogênica foi feito a partir da dispersão de 1g de quitosana em 100 mL solução de ácido acético 1% (v/v). Esta solução foi mantida sob aquecimento à 60 °C e agitação contínua por 60 minutos. Em seguida a solução foi filtrada à vácuo para retirar possíveis impurezas insolúveis. Posteriormente o filtrado foi distribuído de maneira uniforme em placas de Petri (25 mL por placa) para secagem em temperatura ambiente.

### **3.3 - Filmes ativos**

A partir da solução padrão foram obtidas outras duas soluções para preparo dos filmes ativos, uma solução contendo agente absorvedor de umidade e outra solução contendo agente antioxidante.

#### **3.3.1 - Filmes ativos – agente absorvedor de umidade**

##### **(Filme Sílica)**

De acordo com o fornecedor, a sílica micronizada Siloyd® 244 FP, absorve até duas vezes o seu peso em líquido, apresentando melhores rendimentos em condições de ambiente com umidade relativa acima de 50% sendo costumeiramente utilizada como pó para absorver umidade. Dois métodos de adição da sílica foram testados:

- **Pulverização**

A sílica foi aplicada por pulverização na quantidade referente a 2mg por placa de Petri contendo 25mL de solução filmogênica padrão. A solução filmogênica foi depositado com pipeta sobre as placas de Petri e em seguida 2mg de sílica foram pulverizadas com borrifador plástico sobre cada filme úmido. Em seguida os filmes foram secados em condições ambiente.

- **Incorporação**

Neste método, 200 mg de sílica foram adicionadas diretamente à 100 mL de solução filmogênica e esta foi homogeneizada sob agitação contínua por 20 minutos à temperatura de 60°C. Em seguida, a solução foi distribuída com pipeta nas placas de Petri (25mL por placa) para posterior secagem em condições ambiente.

### **3.3.2 - Filmes ativos - Filme-cítrico**

O ácido cítrico foi adicionado ao filtrado da solução filmogênica padrão na proporção de 200 mg por 100 mL de solução. Simultaneamente, foi adicionado à esta solução 0,001% (v/v) do plastificante glicerol, agitada por 10 minutos sob temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi distribuída nas placas de Petri, com pipeta (25 mL por placa) para posterior secagem em condições ambiente.

### **3.3.3 – Espessura**

Para a análise de espessura foi utilizado um micrômetro Modelo MDC-25M (Mitutoyo, Japão). Foram feitas cinco medidas aleatórias utilizando a média dos valores.

## **3.4 - Sistemas de embalagem: papelão- filme**

As placas de papelão foram previamente cortadas em tamanhos adequados para cada tipo de análise, e em seguida separadas para a aplicação das soluções filmogênicas, formando as embalagens em bicamadas. Diferentes soluções filmogênicas foram aplicadas:

- **Filme padrão (Sistema embalagem papelão filme-padrão)**

Para a aplicação no sistema embalagem papelão-padrão a solução filmogênica padrão foi uniformemente distribuída com pipeta na superfície do papelão e a seguir o sistema foi seco em temperatura ambiente.

- **Agente absorvedor de umidade (Sistema embalagem papelão filme-sílica)**

Para a aplicação no sistema embalagem-papelão a solução filmogênica contendo o agente absorvedor de umidade (sílica micronizada) foi mantida sob aquecimento a 60 °C

por 20 minutos. A seguir a solução filmogênica foi uniformemente distribuída com pipeta na superfície do papelão, o qual foi seco em temperatura ambiente.

- **Sistema embalagem papelão filme-cítrico**

Para a aplicação no sistema embalagem-papelão a solução filmogênica contendo agente antioxidante (ácido cítrico) foi mantida sob aquecimento brando por 20 minutos, passado esse período a solução filmogênica foi uniformemente distribuída utilizando uma pipeta nas coberturas de papelão e, as mesmas foram submetidas à secagem em temperatura ambiente.

### **3.5 – Caracterização da cobertura**

As coberturas de quitosana foram caracterizadas quanto às propriedades de barreira: permeabilidade ao vapor d'água, permeabilidade ao oxigênio e isothermas de sorção.

#### **3.5.1 – Propriedades de Barreira**

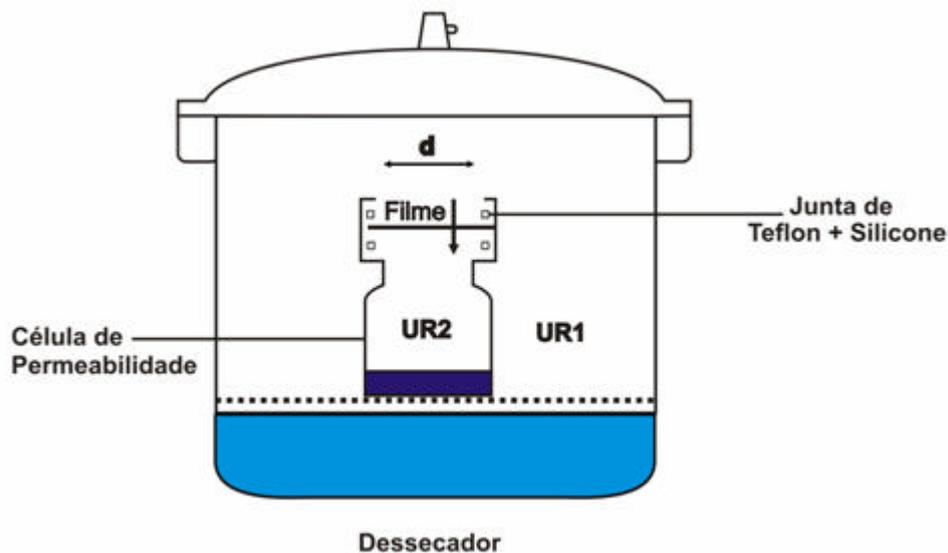
##### **3.5.1.1 – Permeabilidade ao vapor d'água**

A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada pelo método ASTM E96-95 (1995), que corresponde a técnica gravimétrica, onde as amostras de filme e dos sistemas de embalagem filme-papelão com e sem cobertura foram afixadas na parte superior de um recipiente que continha o dessecante (sílica gel azul). Os cinco sistemas foram acondicionados num dessecador 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 (WVP) foi obtida através da equação:

$$WVP = \frac{W \times \text{espessura}_{\text{filme}}}{\text{Área}_{\text{superfície}_{\text{amostra}}} \times \text{tempo} \times \Delta p}$$

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



**Figura 3** Esquema do dispositivo utilizado para a determinação da permeabilidade ao vapor d'água.

### 3.5.1.2 - Permeabilidade ao oxigênio

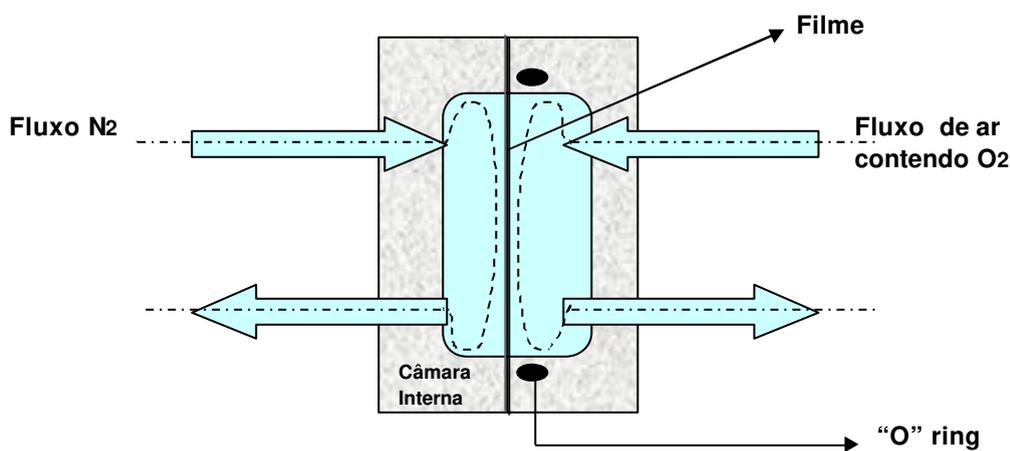
A taxa de permeabilidade ao oxigênio foi determinada segundo a metodologia D3985 (ASTM, 1995), que define a quantidade de oxigênio que atravessa uma unidade de área, paralelamente à superfície de um filme ou chapa plástica, por unidade de tempo, sob as condições de ensaio. O corpo de prova foi fixado entre duas câmaras à pressão atmosférica ambiente, deixando uma área superficial de contato correspondente a  $5\text{cm}^2$ .

Numa das câmaras havia um fluxo contínuo de nitrogênio (gás de arraste), enquanto na outra câmara havia um fluxo de ar contendo oxigênio. À medida que o oxigênio permeava o material de embalagem, ele era carregado pelo gás de arraste para um detector coulométrico, onde produzia uma corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à quantidade de oxigênio que chega ao detector por unidade de tempo, conforme ilustrado na Figura 4. (Oliveira et al., 1996).

A determinação da permeabilidade a oxigênio (OP) foi realizada utilizando o equipamento OX-TRAN 2/20 MOCON Control System, do Laboratório de Embalagem do Departamento de Tecnologia de Alimentos – DTA, da Faculdade de Engenharia de Alimentos - UNICAMP. Utilizando-se a equação abaixo:

$$OP = \frac{J \times L}{\Delta p}$$

onde, J é a taxa de transmissão de oxigênio (mL/m<sup>2</sup> dia); L é a espessura do filme e  $\Delta p$ , a diferença de pressão parcial de oxigênio através do filme (Pa).



**Figura 4:** Ilustração do funcionamento do equipamento OX-TRAN 2/20

### 3.5.1.3 - Isotermas de Sorção

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

- **Filme - padrão** – Filmes de solução padrão
- **Filme - sílica pulverizada** – Filmes de solução padrão com adição de sílica pulverizada
- **Filme - sílica incorporada** – Filmes de solução padrão com adição de sílica em solução
- **Filme - cítrico** - Filmes de solução padrão com adição de ácido cítrico

Preparo das amostras: as amostras (filmes e sistemas embalagem papelão-filme) foram cortadas em quadrados (aproximadamente  $0,50 \text{ cm}^2$ ) e pré-acondicionadas em dessecador contendo sílica por 7 dias a fim de garantir um mínimo teor de umidade. As amostras foram acondicionadas em placas de Petri e distribuídas em oito potes plásticos com tampa, sob diferentes UR (soluções salinas saturadas) pesando em média 1 a 2g (por placa). Os potes foram acondicionados à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . 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 ( $110^\circ\text{C}$  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 utilizando o programa computacional Statística versão 5.0. 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,  $25^\circ\text{C}$  estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1** : Valores de atividade de água de soluções salinas saturadas a 25 °C (Greenspan, 1997; Noreña et al., 1996; Gontard,1992, Labuza et al., 1985).

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

### **3.6 - Caracterização dos Sistemas Embalagem – Papelão**

#### **3.6.1 – Permeabilidade ao vapor d'água**

A determinação da permeabilidade dos sistemas de embalagem papelão-filme foi feito segundo metodologia descrita no Item 3.5.1.1. O papelão com e sem revestimento foram previamente cortados em círculos para serem acoplados ao sistema utilizado na análise.

### 3.6.2 – Isotermas de sorção

A metodologia para a obtenção das curvas das isotermas de adsorção dos sistemas de embalagem papelão-filme segue a mesma descrição descrita anteriormente no item 3.5.1.3.

No caso dos sistemas de embalagem papelão-filme foram obtidas quatro isotermas:

- **Papelão - controle** – Amostras de papelão sem revestimento.
- **Papelão filme -padrão** – Amostras de papelão revestidas com solução padrão.
- **Papelão filme -sílica** – Amostras de papelão revestidas com solução padrão + agente absorvedor de umidade.
- **Papelão filme -cítrico** – Amostras de papelão revestidas com solução padrão + antioxidante.

### 3.6.3 – Propriedades Mecânicas

O sistema embalagem-papelão foi caracterizado quanto às propriedades mecânicas no Laboratório de Embalagens do DTA – Departamento de Tecnologia de Alimentos da FEA - Faculdade de Engenharia de Alimentos. As análises realizadas foram: resistência ao esmagamento, resistência à compressão da coluna e capacidade de absorção de água.

#### 3.6.3.1 – Resistência ao esmagamento

O ensaio de resistência ao esmagamento foi baseado no método padronizado pela NBR 6733. Foram utilizadas 10 amostras acondicionadas em câmaras contendo solução salina saturada de iodeto de potássio a 20 °C, (UR igual a 65%) por 48 horas. Utilizou-se a Prensa Crush Tester (Figuras 5 e 6), fabricada por REGMED – Indústria Técnica de Precisão Ltda.

O corpo de prova foi colocado entre as placas planas e paralelas do aparelho de compressão de forma que, as faces externas das capas ficaram em total contato com a superfície da placa. Em seguida foi medida a resistência ao esmagamento onde, cada amostra foi comprimida até o colapso total das ondas.

A resistência ao esmagamento foi determinada por (E [KPa] ) dada pela equação:

$$E = \frac{98,067}{A}$$

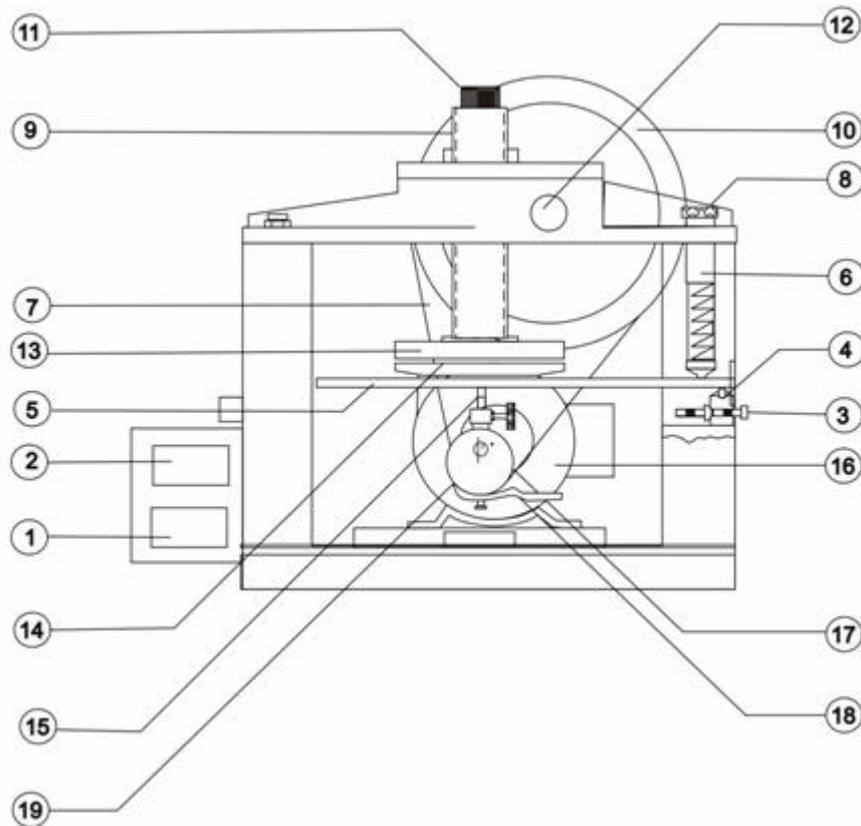
onde: F = força no momento do colapso (Kgf)

A = área do corpo de prova (cm<sup>2</sup>)



**Figura 5:** Foto ilustrativa do equipamento (Prensa Crush-Tester) utilizada em análise de resistência ao esmagamento.

A prensa consiste em duas placas planas de compressão de 125mm x 125mm. A placa superior (13) é movida verticalmente pelo motor (16). A placa inferior (14) corresponde ao suporte do corpo de prova e possui dois roletes em sua base que se apoiam perfeitamente sobre a lâmina de força (5) e encaixa-se na mesma por meio de dois pinos. As superfícies das placas são jateadas com areia, formando uma superfície suficientemente áspera que evita o deslizamento dos corpos de prova. As placas são horizontais e paralelas e o jogo lateral não excede 0,05mm. A altura livre máxima entre as placas de compressão é de 80mm. A largura útil é de 240mm.

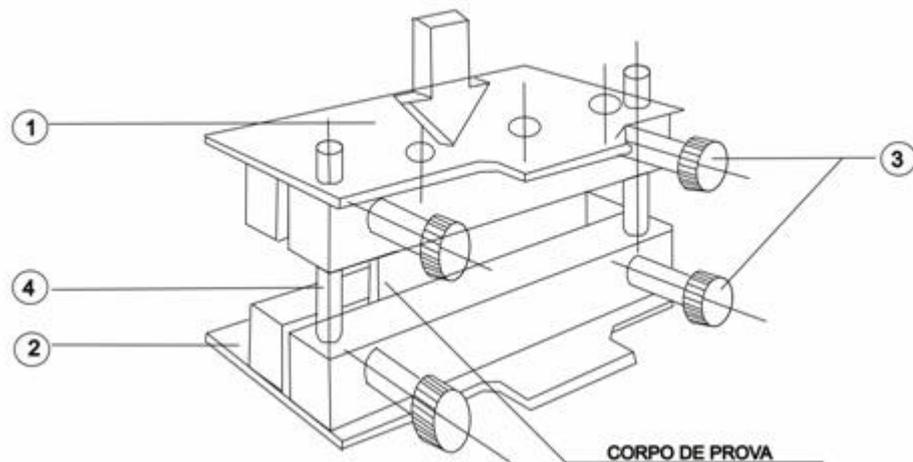


**Figura 6:** Figura ilustrativa do equipamento prensa Crush-Tester

1. Botão de acionamento; 2. Botão de retorno; 3. Parafusos Allen de ajuste 4. Prismas suporte; 5. Lâmina de força; 6. Ponteiros de fixação; 7. Correia; 8. Pinos de fixação; 9. Fuso; 10. Polia; 11. Pino de fixação do fuso; 12. Sem-fim; 13. Placa superior; 14. Placa inferior; 15. Ponta sensível do relógio comparador; 16. Motor; 17. Relógio comparador; 18. Alavanca de retorno; 19. Parafuso ajuste fino de zero.

### 3.6.3.2 – Resistência à compressão da coluna

O ensaio de resistência à compressão da coluna foi realizado de acordo com o método padronizado pela NBR 6733. As amostras foram acondicionadas em câmaras contendo solução salina saturada de iodeto de potássio com temperatura igual a 20 °C (UR igual a 65%) controladas por um período de 48 horas. A compressão da coluna foi medida onde cada amostra comprimida até o colapso total. O corpo de prova foi fixado por um dispositivo para determinação de resistência à compressão de coluna, modelo CT-CC, conforme Figura 7, composto de uma base superior móvel (1) para fixação do corpo de prova e dotada de rolamentos, uma base inferior fixa (2) para fixação do corpo de prova, parafusos (3) para fixar o corpo de prova nas bases e colunas (4) onde corre a base superior. Foram utilizados 10 corpos de prova retangular, com largura de 63mm e comprimento de 100mm.



**Figura 7:** Figura ilustrativa do dispositivo CT-CC: 1.Base superior móvel; 2.Base inferior fixa; 3.Parafusos de fixação; 4.Colunas

### 3.6.3.3 – Capacidade de absorção de água

O ensaio de capacidade de absorção de água foi realizado de acordo com o método padronizado pela NBR 6733. Foram acondicionadas 10 amostras em câmaras contendo solução salina saturada de iodeto de potássio com temperatura igual a 20 °C (UR igual a 65%) controladas por um período de 48 horas. Foi utilizado o método Cobb Teste, onde cada corpo de prova foi cortado com dimensão superior ao anel (125 mm x 125 mm), e pesado em balança analítica, e fixado no dispositivo (Figura 8), deixando a face a ser testada para cima. A cada corpo de prova afixado foi depositado 100ml de água destilada que ficava em contato com a cobertura revestida dentro do anel e cronometrado o tempo de 120 segundos. Cada corpo de prova foi novamente pesado e com estes dados foi calculada a absorção de água em  $g/m^2$ , que corresponde a quantidade de água absorvida pela amostra em  $g/m^2$ .



**Figura 8:** Foto ilustrativa da Cuba Metálica, utilizada em análise de absorção de água método Cobb Tester

### **3.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Instituto de Geociências da UNICAMP. Foi utilizado o equipamento ED-SEM (Energy Dispersive Scanning Electron Microscope, modelo LEO 430 ) da empresa Oxford Instruments.

As amostras foram cortadas em partes iguais a  $1\text{cm}^2$  e foram analisadas no equipamento ED-SEM nas seguintes condições: voltagem=20KV, distância=19mm, corrente= $6\text{E}^{-9}$  e vácuo= $2\text{E}^{-5}$ torr.

#### **3.7.1 – Avaliação da Espessura**

Para a avaliação da espessura da cobertura aplicada nos sistemas de embalagem papelão-filme, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e foram tiradas fotos com vista lateral e vista na interface nos sistemas: papelão-controle, papelão-padrão, papelão-sílica, papelão-cítrico.

#### **3.7.2 – Avaliação da Estrutura**

Para a avaliação da estrutura da cobertura aplicada nos sistemas de embalagem papelão-filme, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura e foram tiradas fotos com vista plana nos sistemas: papelão-controle, papelão-padrão, papelão-sílica, papelão-cítrico.

# CAPÍTULO 4

## 4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 4.1 – Adaptação da formulação

Os filmes obtidos a partir de quitosana sem aditivos (filme padrão) apresentaram-se transparentes, cor levemente amarelada, compactos (com ausência de poros ou falhas), flexíveis e de difícil rompimento. À partir desta matriz filmogênica foram adicionados agente absorvedor de umidade e um agente antioxidantes formando filmes ativos. Desta forma, diversos ensaios preliminares foram realizados a fim de se adaptar uma metodologia, uma vez que se tratava de um trabalho não encontrado na literatura, diversos obstáculos foram superados, sendo os pontos mais relevantes a serem ressaltados:

- Impedir que a solução filmogênica (filme padrão) se tornasse heterogênea com a presença dos aditivos.
- Impedir que a solução filmogênica formasse grumos, poros ou falhas.
- Garantir a preservação das propriedades mecânicas com a presença dos aditivos e, posteriormente aplicação nas coberturas de papelão.
- Garantir que a solução filmogênica permanecesse aderida à cobertura de papelão após o período de secagem.
- Melhorar as propriedades mecânicas da cobertura com a adição dos agentes.

#### **4.1.1 – Obtenção dos filmes ativos**

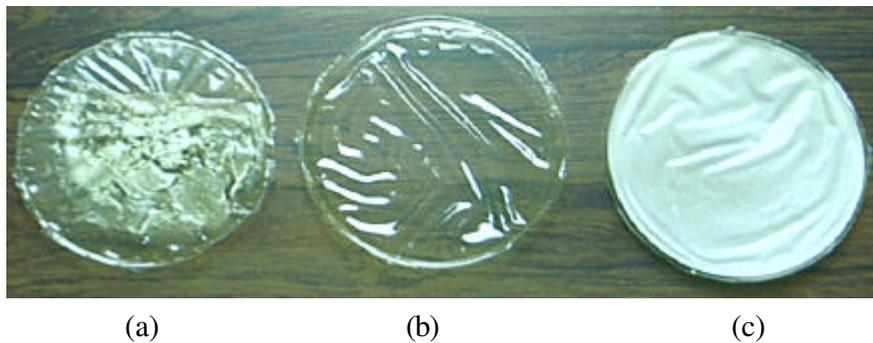
A fim de obter parâmetros para a quantidade de sílica a ser depositada na solução filmogênica e garantir a eficiência da mesma, foram feitas análises para avaliar a capacidade de absorção de água da sílica, sendo um dado importante na determinação da formulação. Num ambiente com umidade relativa de 75% foi observado que a sílica absorveu 0,1g de água por grama de sílica. Este resultado contradiz as informações contidas no laudo técnico do fornecedor, pois a sílica deveria absorver o dobro de sua massa em umidade.

Inicialmente, um teste foi efetuado para definir a quantidade de sílica a ser depositada em cada filme, adicionando 2g de sílica para 100 mL de solução filmogênica padrão. Os filmes eram frágeis, não apresentando nenhuma flexibilidade. Assim, a quantidade de sílica foi reduzida para 0,2 g/100 mL.

#### **4.1.2 – Filmes ativos - Contendo agente absorvedor de umidade : filme-sílica**

Inicialmente dois métodos foram testados para a aplicação da sílica: 1) por pulverização, 2) por incorporação. O primeiro método consistiu na pulverização com pisseta plástica após a dispersão da solução filmogênica nos suportes para secagem (placas de Petri). A incorporação consistia na mistura da sílica à solução filmogênica.

Os filmes produzidos pela pulverização eram completamente heterogêneos e frágeis (facilmente quebradiços), impossibilitando qualquer caracterização como pode ser observado na Figura 9 (a). A comparação dos filmes obtidos por pulverização (a), filme padrão (b) e incorporação (c) indicou uma heterogeneidade elevada do filme pulverizado e a opacidade do filme incorporado. Portanto, optou-se pelo método de incorporação pois formaram filmes com superfície mais uniforme.



**Figura 9:** Foto ilustrativa do filme padrão, filme contendo sílica.

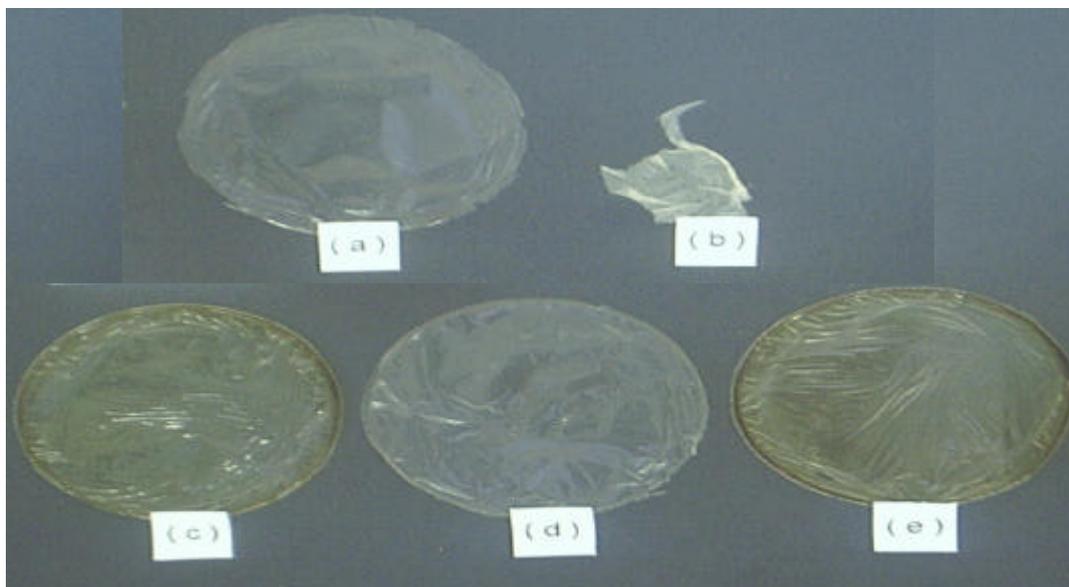
- (a) - Filme - sílica (método pulverização)
- (b) - Filme - padrão
- (c) - Filme - sílica (método incorporação)

#### **4.1.2 – Filmes ativos – contendo agente antioxidante filme-cítrico**

Inicialmente ácido ascórbico foi utilizado como agente antioxidante, na produção de filmes, porém, estes filmes apresentaram-se quebradiços, com flexibilidade reduzida e coloração extremamente amarelada, descartando a aplicação dos mesmos devido à formação de filmes insatisfatórios. A seguir o ácido cítrico foi usado como agente antioxidante. Na Figura 10 pode se observar a diferença no aspecto visual das diferentes formulações utilizando ácido cítrico, ácido ascórbico e sílica.

Ao manusear os filmes ativos contendo ácido cítrico, observou-se baixa flexibilidade, impossibilitando as medidas de sua caracterização. Desta forma, adicionou-se à formulação 0,001% de glicerol (m/m) pois este atua como plastificante, promovendo

maior flexibilidade e melhor manuseabilidade, tornando possível a medição das propriedades dos filmes.



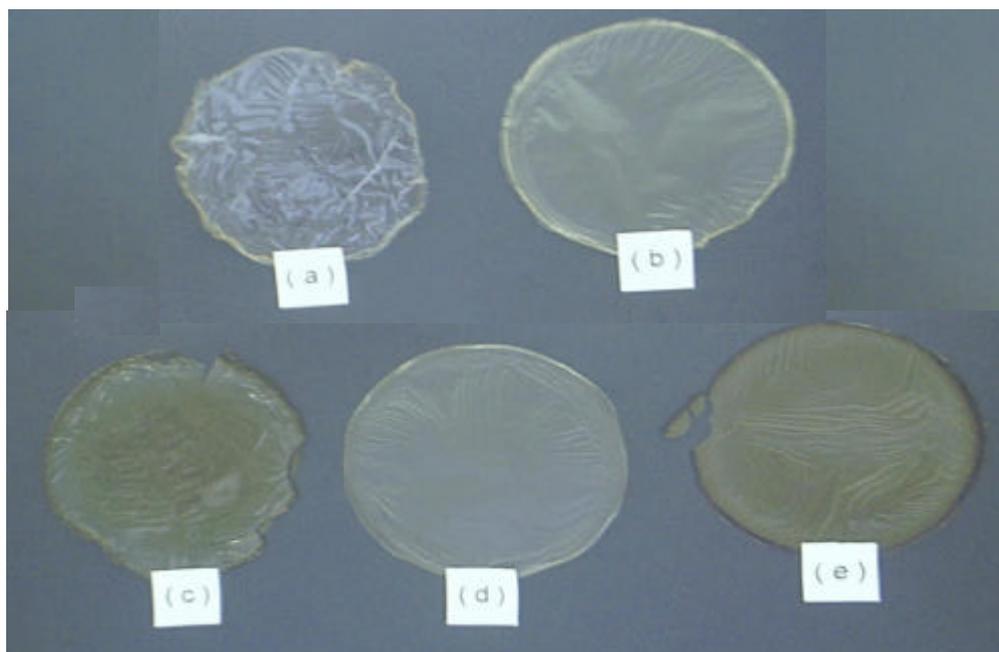
**Figura 10:** Formulações utilizando solução aquosa de ácido acético (0,17M) e 1,0% e quitosana (em massa).

- a) Filme - padrão
- b) Filme - ácido cítrico + sílica
- c) Filme - ácido ascórbico
- d) Filme - sílica
- e) Filme - ácido ascórbico + sílica

#### 4.1.4 – Seleção da solução aquosa ácida

Na literatura encontram-se filmes formados com diferentes solventes, ou seja, utilizam-se diferentes tipos de soluções aquosas ácidas para a solubilização da quitosana. Neste trabalho, dois tipos de solventes foram aplicados, ácido acético e ácido láctico. A seleção da melhor solução aquosa ácida foi baseada nas características visuais e táteis (manuseabilidade, flexibilidade, facilidade na retirada do filme do suporte, aparência final, e outros).

As soluções foram preparadas em concentrações de 0,15M ácido láctico e de 0,17M ácido acético. A Figura 11 representa os filmes obtidos com a solução de ácido láctico 0,15M. Foram produzidas 5 formulações, (a) Filme – ácido cítrico (filme de quitosana contendo ácido cítrico), (b) Filme ácido cítrico + sílica (filme de quitosana contendo ácido cítrico e sílica), (c) Filme ácido ascórbico (filme de quitosana contendo ácido ascórbico), (d) Filme – sílica (filme de quitosana contendo sílica), (e) Filme - ácido ascórbico + sílica (filme de quitosana contendo ácido ascórbico e sílica).



**Figura 11:** Formulações utilizando solução aquosa de ácido láctico 0,15M e 1,0% e quitosana (em massa).

- (a) Filme - ácido cítrico
- (b) Filme - ácido cítrico + sílica
- (c) Filme - ácido ascórbico
- (d) Filme – sílica
- (e) Filme - ácido ascórbico +sílica

Foi observado que os filmes produzidos com ácido láctico 0,15M apresentaram maior dificuldade de manuseio, provavelmente devido a uma maior higroscopicidade da

matriz filmogênica. Os filmes apresentavam um aspecto mais pegajoso, tornando difícil o manuseio e montagem dos sistemas para posteriores análises de caracterização dos filmes.

## 4.2 – Caracterização das propriedades de barreira

### 4.2.1 – Filmes de quitosana

#### 4.2.1.1- Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade ao vapor d'água (PVA) foi determinada nos filmes: padrão (filme contendo somente quitosana), filme-sílica (filme-padrão com adição de agente absorvedor de umidade), filme - cítrico (filme-padrão com adição de agente antioxidante). Os resultados estão na Tabela 2.

**Tabela 2:** Permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes.

Formulação Filmes	Espessura Média (mm)	TPVA Média $\pm$ DP (gmm/diam <sup>2</sup> kPa)
Filme-padrão	0,0472	4,44 $\pm$ 0,384 <sup>a</sup>
Filme-sílica	0,0944	7,03 $\pm$ 0,552 <sup>b</sup>
Filme-cítrico	0,0788	3,88 $\pm$ 0,336 <sup>a</sup>

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

Foi observado que a permeabilidade ao vapor d'água do filme sílica (7,03 gmm/diam<sup>2</sup> kPa) foi maior em 58,2% quando comparada ao filme padrão (4,44 gmm/diam<sup>2</sup> kPa), o que pode estar associado a formação de uma matriz com possíveis pequenos microporos, permitindo uma maior passagem da 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 3,1056 gmm/diam<sup>2</sup> kPa Suyatma et al. (2004) observaram valor de 15,6 gmm/diam<sup>2</sup> kPa para filmes com 1,0% de quitosana, medida à 90% UR e 25°C. Os valores encontrados neste trabalho foram menores em comparação à outros filmes poliméricos, obtidos a partir de proteína do soro de leite, 7,4016 gmm/diam<sup>2</sup> kPa (Yoshida, 2002); filmes de caseinato de sódio, 27,6 gmm/diam<sup>2</sup> kPa (Mc Hugh et al., 1993).

A quitosana é caracterizada como um polímero hidrofílico, não apresentando uma boa barreira à umidade. Polímeros hidrofílicos, contém grupos polares que permitem a formação de pontes 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 b).

#### **4.2.1.2- Permeabilidade ao oxigênio**

A adição do agente antioxidante, formando os filmes ativos, foi avaliada pela análise de permeabilidade ao oxigênio. Este foi comparado com o filme- padrão, conforme demonstrado na Tabela 3.

**Tabela 3:** Valores da permeabilidade ao oxigênio (PO<sub>2</sub>) de filmes de quitosana e filmes ativos contendo agente antioxidante.

Formulação	TTO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia)	Média TPO <sub>2</sub> (mL/m <sup>2</sup> dia)	Espessura média (mm)	Δp (kPa)	TPO <sub>2</sub> x 10 <sup>-4</sup> (cm <sup>3</sup> mm /m <sup>2</sup> diakPa)
<b>Filme - Padrão</b>	<b>2,1</b>	<b>2,1</b>	<b>0,045</b>	<b>101,3</b>	<b>9,432</b>
<b>Filme - cítrico</b>	<b>1,2</b>	<b>1,2</b>	<b>0,070</b>	<b>101,3</b>	<b>8,293</b>

TPO<sub>2</sub> = Taxa de transmissão de oxigênio

Δp = Diferença de pressão

Foi observado que o filme-cítrico teve sua permeabilidade ao oxigênio reduzida em 12,1% quando comparado ao filme-padrão 8,293x10<sup>-4</sup>cm<sup>3</sup>mm /m<sup>2</sup>diakPa e 9,432x10<sup>-4</sup>cm<sup>3</sup>mm /m<sup>2</sup>diakPa, respectivamente. O filme de quitosana (filme-padrão) é caracterizado por apresentar uma boa barreira ao oxigênio (Wong et al., 1992).

Butler et al. (1996) avaliaram a propriedade de barreira ao oxigênio, obtendo o valor de 4,7x10<sup>-3</sup>cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>diakPa em filmes contendo 3,0% de quitosana e com adição de 0,75% de glicerol (plastificante). Este valor é muito menor do encontrado por Wong et al. (1992) para filmes contendo 1,0% de quitosana (8,9557x10<sup>-4</sup>cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>diakPa), o que se aproxima mais do resultado encontrado neste trabalho. É importante ressaltar que os autores não citaram a espessura do filme.

#### 4.2.1.3 – Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são ferramentas úteis para avaliar o comportamento de uma amostra em diferentes condições de umidade relativa. Uma vez que se tratam de filmes ativos não encontrados em literatura, este estudo buscou a aplicação dos mesmos como

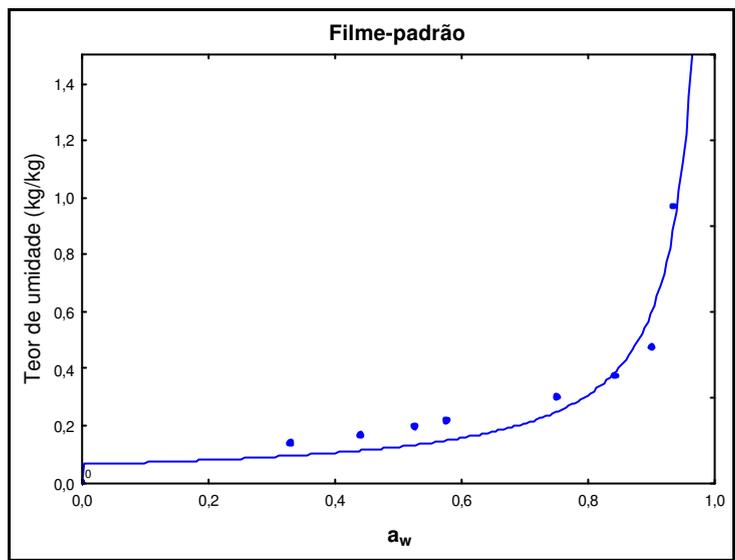
embalagens sob diferentes condições climáticas. Isotermas de adsorção foram construídas para as seguintes formulações: filme-padrão, filme-sílica e filme-cítrico. A Tabela 4 apresenta os valores da atividade ( $a_w$ ) a temperatura de 25°C, e os teores de umidade dos filmes após o equilíbrio ( $X$ ), sendo estes a média de triplicata.

**Tabela 4:** Teores de umidade ( $X$ ) observados nos filmes de quitosana armazenados em ambientes com diferentes atividades de água.

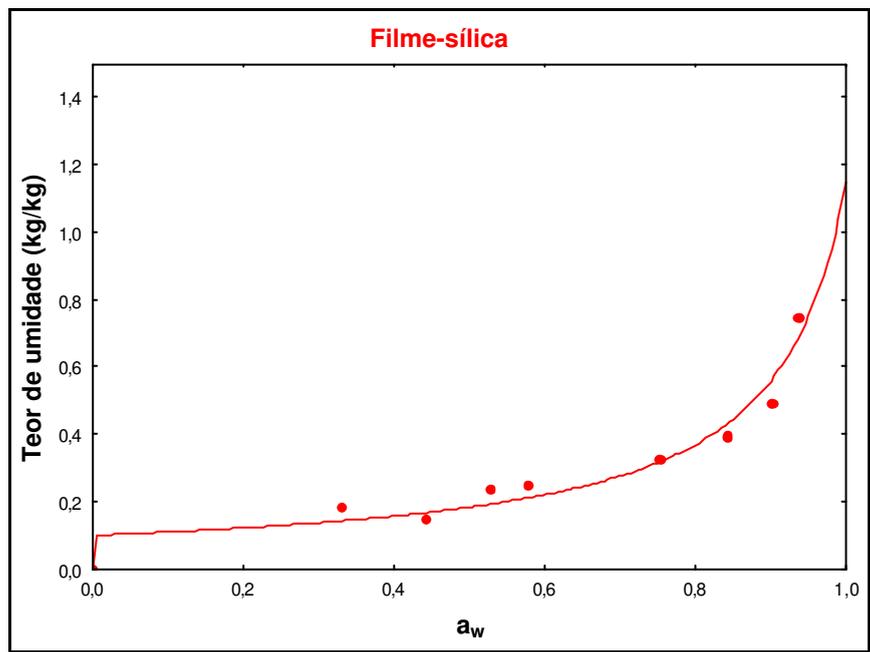
Sais	$a_w$ (25°C)	Filme-Padrão $X \pm DP(\text{kg/kg})$	Filme-Sílica $X \pm DP(\text{kg/kg})$	Filme-Cítrico $X \pm DP(\text{kg/kg})$
MgCl <sub>2</sub>	0,3300	0,1343 ± 0,0022	0,1823 ± 0,0038	0,1282 ± 0,0033
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4430	0,1630 ± 0,0066	0,2155 ± 0,1722	0,1450 ± 0,0062
MgNO <sub>3</sub>	0,5286	0,1931 ± 0,0049	0,2336 ± 0,0130	0,1713 ± 0,0042
NaBr	0,5770	0,2154 ± 0,0098	0,2465 ± 0,0170	0,1859 ± 0,0097
NaCl	0,7528	0,2986 ± 0,0075	0,3251 ± 0,0108	0,2801 ± 0,0001
KCl	0,8426	0,3101 ± 0,0202	0,3913 ± 0,0088	0,3598 ± 0,0054
BaCl <sub>2</sub>	0,9019	0,4698 ± 0,0230	0,4912 ± 0,0120	0,4892 ± 0,0066
CuSO <sub>4</sub>	0,9370	0,9694 ± 0,0195	0,7469 ± 0,0724	0,7315 ± 0,0252

DP (Desvio Padrão)

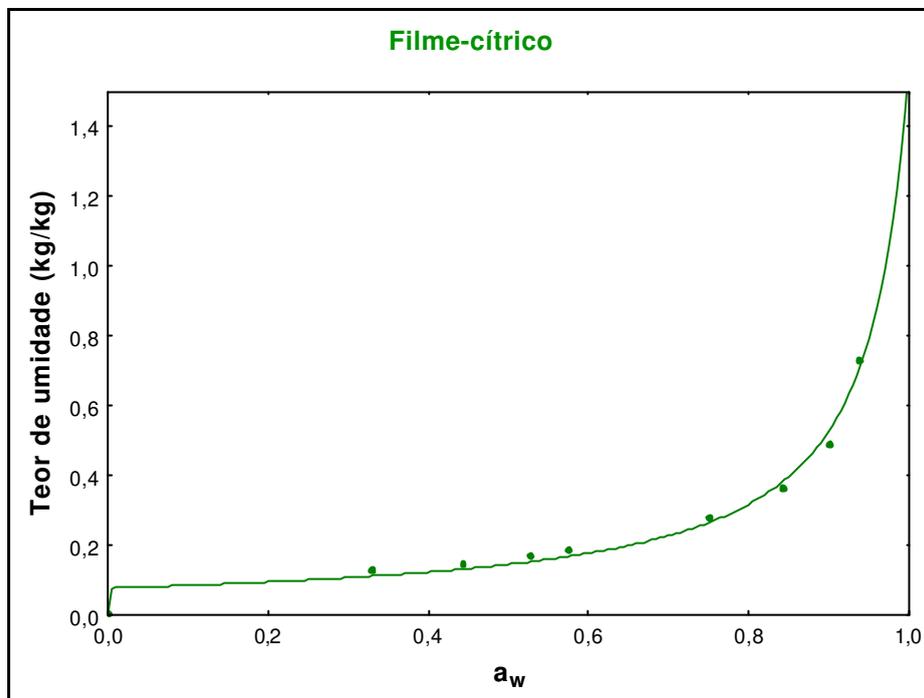
A Figura 13 ilustra os dados experimentais de equilíbrio na temperatura de 25°C para as isotermas de adsorção dos filmes de quitosana (filme-padrão), a Figura 13 representa os dados do filme- sílica (contendo agente absorvedor de umidade) e, a Figura 14 representa os dados do filme-cítrico (contendo agente antioxidante). Em todos gráficos as curvas foram ajustadas utilizando a Equação de GAB.



**Figura 12:** Isotermas de adsorção do filme-padrão ajustada pela Equação de GAB



**Figura 13:** Isotermas de adsorção do filme-sílica ajustada pela Equação de GAB



**Figura 14:** Isotermas de adsorção do filme-cítrico ajustada pela Equação de GAB

O filme-sílica foi o que demonstrou melhor atuação em se comparando com o filme-padrão, absorvendo maior umidade de água em condições de atividade de água até 0,85 confirmando sua atuação como agente absorvedor de umidade embora em níveis muito inferiores aos esperados. Ao contrário, os filmes contendo agente antioxidante (ácido cítrico), adsorveram menor quantidade de umidade. Assim, pode de observar que a sílica absorveu maior quantidade de água em valores de atividade de água até 0,85, indicando sua saturação à partir deste valor. Para valores mais elevados ( $a_w = 0,90$  e  $a_w = 0,93$ ) de umidade relativa, o ganho de umidade aumentou sob a forma exponencial podendo estar associado a um entumescimento dos filmes. Este fenômeno promove uma mudança na conformação da microestrutura do filme (Wiles et al., 2000). Segundo Despond et al. (2001), a isoterma de sorção pode ser descrita pela interação das moléculas de água interagindo com os grupos polares de quitosana pela ligação de hidrogênio.

Os parâmetros da equação de GAB e o coeficiente de regressão (R) do ajuste para cada condição de filme de quitosana estão representados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Valores dos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) e parâmetros da equação de GAB obtidos através do ajuste do modelo matemático das isotermas de adsorção.

Formulação	R <sup>2</sup>	X <sub>m</sub>	C	K
Filme - padrão	0,9704	0,063	301817,1	0,993
Filme - sílica	0,9795	0,099	1400399	0,913
Filme - cítrico	0,9937	0,075	114654995	0,952

Foi observado que o teor de umidade da monocamada (X<sub>m</sub>) do filme-cítrico (X<sub>m</sub> = 0,075) era menor que o do filme-sílica (X<sub>m</sub> = 0,099), confirmando a atuação da sílica em absorver a umidade, onde moléculas de água estariam ocupando toda a superfície do filme.

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 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.

### 4.3 – Sistema embalagem-papelão

A partir da preocupação com a grande perda durante o armazenamento e transporte de alimentos, surgiu a idéia de criar uma nova embalagem ativa. Nesse projeto a proposta de embalagem teve como objetivo a redução da passagem de oxigênio e umidade ao

produto e, na busca de tal objetivo foi criado o sistema embalagem papelão-filme, que consiste basicamente na junção do papelão com os filmes ativos de quitosana. As soluções filmogênicas foram aplicadas sobre as coberturas de papelão, formando um sistema em bicamada de papelão mais filme polimérico. O sistema foi estudado aplicando o filme-padrão (contendo somente quitosana), o filme-sílica (contendo o agente absorvedor de umidade) e o filme-cítrico (contendo o agente antioxidante).

A princípio uma das maiores preocupações para a obtenção do sistema embalagem papelão-filme era quanto à aderência do filme nas placas de papelão, porém depois dos ensaios preliminares observou-se que a quitosana possui entre suas características, a propriedade de aderir às fibras de celulose.

#### 4.3.1 – Permeabilidade ao vapor d’água

A avaliação da atuação da sílica como agente absorvedor de umidade foi verificada através da permeabilidade ao vapor d’água. As análises foram realizadas nos sistemas embalagem papelão-filme conforme segue (Tabela 6): papelão-controle (papelão sem revestimento), papelão filme-padrão (papelão revestido com solução padrão), papelão filme-sílica (papelão revestido com solução padrão contendo sílica) e papelão filme-cítrico (papelão revestido com solução padrão contendo ácido cítrico).

**Tabela 6:** Permeabilidade ao vapor d’água dos sistemas de embalagem papelão- filme .

Sistema de embalagem	Espessura média (mm)	TPVA ± DP (gmm/hm <sup>2</sup> kPa)
Papelão-Controle	3,2353	12,243 ± 0,101 <sup>a</sup>
Papelão-Padrão	2,8874	11,980 ± 0,360 <sup>ab</sup>
Papelão-Sílica	2,8471	11,005 ± 0,004 <sup>c</sup>
Papelão-Cítrico	2,9065	11,572 ± 0,314 <sup>bc</sup>

DP= desvio padrão; Nota: letras diferentes representam diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as médias obtidas através do “teste TUKEY”.

Na Tabela 6 pode-se observar uma redução estatisticamente significativa, da ordem de 10% na permeabilidade ao vapor d'água em se comparando o papelão-controle com o papelão-sílica, 12,243 gmm/hm<sup>2</sup>KPa e 11,005 gmm/hm<sup>2</sup>KPa, respectivamente. Apesar de ser pequena esta redução, pode-se observar a tendência da sílica atuar como um agente absorvedor de umidade, reduzindo a passagem da mesma para o interior da embalagem.

O sistema embalagem papelão-cítrico proporcionou uma redução estatisticamente significativa da permeabilidade ao vapor d'água da ordem de 5,0% quando comparado com o sistema papelão controle 11,572 gmm/hm<sup>2</sup> kPa e 12,243 gmm/hm<sup>2</sup> kPa, respectivamente.

O sistema embalagem filme-cítrico não foi avaliado quanto a permeabilidade ao oxigênio, uma vez que a o equipamento OXTRAN requer condições limites de máxima espessura. Mas, uma vez que se conhece que o papelão não apresenta nenhuma barreira a gases, a diferença nesta propriedade foi totalmente relacionada a presença do filme ativo (filme-cítrico) na bicamada.

Comparando os resultados obtidos anteriormente no filme contendo sílica, com o sistema embalagem-filme sílica, houve uma melhoria no comportamento do filme ativo, podendo estar associado ao papelão que atuou como suporte promovendo uma superfície mais uniforme e provavelmente reduzindo a formação de microporos.

### **4.3.2 – Isotermas de sorção do sistema embalagem-papelão**

Nesse trabalho foram construídas as isotermas de adsorção nos sistemas embalagem-papelão conforme segue: papelão-controle, papelão-padrão, papelão-sílica e papelão-cítrico, de acordo com o seguinte:

- Papelão-controle = papelão sem revestimento
- Papelão-padrão = papelão revestido com solução padrão
- Papelão-sílica = papelão revestido com solução padrão + sílica
- Papelão-cítrico = papelão revestido com solução padrão + ácido cítrico

Sabe-se que a umidade tem um grande efeito nas propriedades mecânicas do papel, o qual perde sua força quando sujeito à variação da umidade relativa do ambiente circunvizinho. Para compreender os gradientes transientes da umidade no papel, é necessário analisar os equilíbrios de sorção da umidade (Gupta & Chartterjee, 2003). O conhecimento do equilíbrio das isotermas de umidade é muito importante na secagem e na análise dos processos de armazenamento (Motta Lima et al.,2003).

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos dos teores de umidade dos diferentes sistemas de embalagem-papelão acondicionados em diferentes valores de umidade relativa.

**Tabela 7:** Teor de umidade de equilíbrio (X) dos sistemas embalagem-papelão sob diferentes valores de umidade relativa.

Sais	aw (25 °C)	Papelão	Papelão	Papelão	Papelão
		Controle	Padrão	Sílica	Cítrico
		X±DP(kg/kg)	X±DP(kg/kg)	X±DP(kg/kg)	X±DP(kg/kg)
MgCl <sub>2</sub>	0,3300	0,0641 ±0,0003	0,0776 ±0,0008	0,0737 ±0,0019	0,0663 ±0,0014
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4430	0,0765 ±0,0014	0,0888 ±0,0028	0,0836 ±0,0016	0,0748 ±0,0041
MgNO <sub>3</sub>	0,5286	0,0851 ±0,0014	0,0986 ±0,0018	0,1011 ±0,0109	0,0921 ±0,0025
NaBr	0,5770	0,0920 ±0,0029	0,1051 ±0,0020	0,0985 ±0,0018	0,0934 ±0,0008
NaCl	0,7528	0,1176 ±0,0010	0,1480 ±0,0075	0,1346 ±0,0034	0,1310 ±0,0011
KCl	0,8426.	0,1408 ±0,0015	0,1703 ±0,0027	0,1624 ±0,0016	0,1614 ±0,0013
BaCl <sub>2</sub>	0,9019	0,1717 ±0,0020	0,2126 ±0,0031	0,2004 ±0,0060	0,2054 ±0,0013
CuSO <sub>4</sub>	0,9370	0,2514 ±0,0065	0,3236 ±0,0222	0,3288 ±0,0235	0,3465 ±0,0096

DP = Desvio Padrão

O modelo matemático utilizado para fazer os ajustes nos dados experimentais de equilíbrio dos filmes foi novamente a equação de GAB. A avaliação foi baseada no coeficiente de regressão (R), e estes parâmetros estão representados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e os parâmetros da equação de GAB obtidos através do ajuste dos modelos matemáticos das isotermas de adsorção.

<b>Formulação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X<sub>m</sub></b>	<b>C</b>	<b>K</b>
Papelão-controle	0,9843	0,042	402679,0	0,863
Papelão-padrão	0,9792	0,046	9163600	0,900
Papelão-sílica	0,9705	0,041	614897,7	0,919
Papelão-cítrico	0,9732	0,031	2615399	0,966

As isotermas de adsorção dos sistemas de embalagem-filme à temperatura de 25°C podem ser analisadas na Figura 15: isotermas de adsorção do papelão-controle, Figura 16: isotermas de adsorção do papelão-padrão, Figura 17: isotermas de adsorção do papelão-sílica, Figura 18: isotermas de adsorção do papelão-cítrico . Os resultados foram ajustados pela equação de GAB.

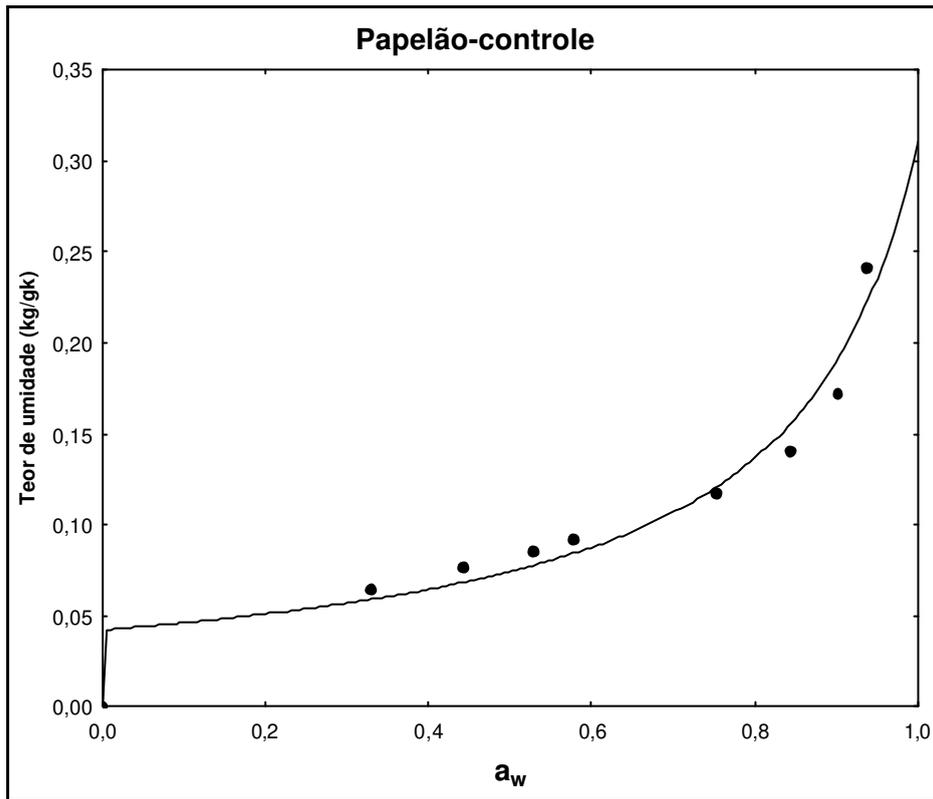


Figura 15: Isotermas de adsorção do papelão-controle ajustada pela Equação de GAB

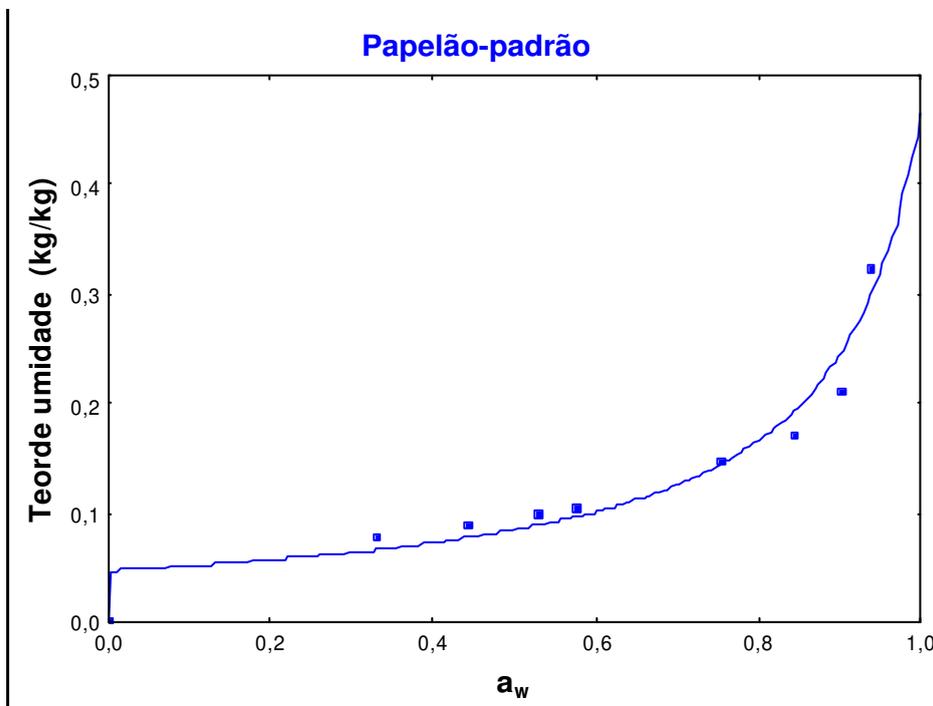
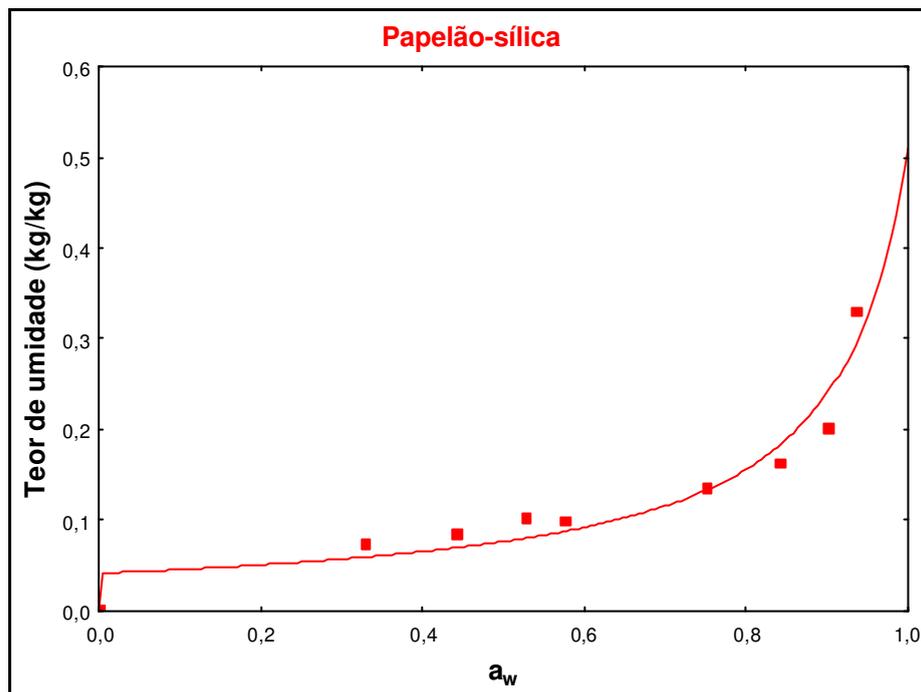
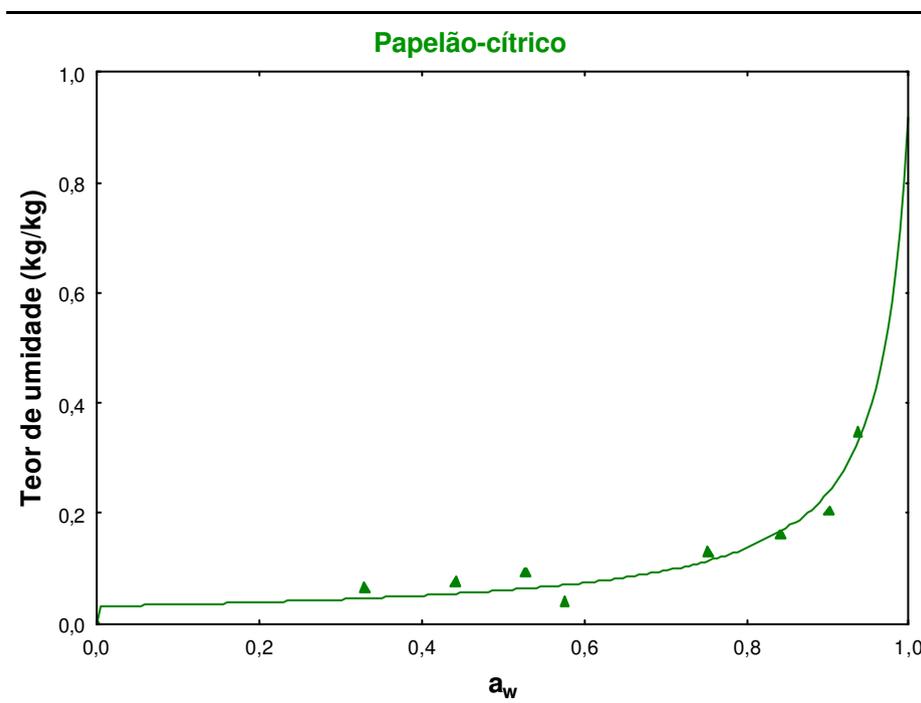


Figura 16: Isotermas de adsorção do papelão-padrão ajustada pela Equação de GAB



**Figura 17:** Isotermas de adsorção do papelão-sílica ajustada pela Equação de GAB



**Figura 18:** Isotermas de adsorção do papelão-cítrico ajustada pela Equação de GAB

Devido à escassez de referências bibliográficas, as comparações foram embasadas em estudos realizados com folhas de papel considerando que ambas possuem fibras celulósicas em sua composição.

Da comparação das curvas obtidas para o sistema papelão-sílica com o papelão-controle, observa-se que o papelão-controle reteve menos umidade, ao contrário do papelão-sílica, que reteve mais podendo associar a absorção de umidade pela sílica. Entretanto foi observado também maior retenção de umidade no papelão-padrão.

Motta Lima et al. (2003) obtiveram curvas similares de isotermas de adsorção de papel K LAPACK à 25°C e em estudos realizados com material utilizado em embalagens assépticas Tetrapack, concluíram através das isotermas de equilíbrio que houve uma redução da água retida por este tipo de papel com um aumento da temperatura.

A diferença (7%) entre o sistema papelão-padrão e papelão-sílica pode ser justificada se comparar os valores de permeabilidade ao vapor d'água discutidos anteriormente. Apesar do sistema papelão-padrão demonstrar (pelas curvas de adsorção) uma maior retenção de umidade, o mesmo permite maior passagem através das paredes da embalagem, confirmado pelo maior valor da permeabilidade ao vapor d'água (12,243gmm/hm<sup>2</sup> kPa). Este comportamento é o oposto do observado para o sistema embalagem papelão-sílica, que reteve umidade, mas permitiu que uma menor quantidade de umidade atravessasse as paredes da embalagem (11,0052gmm/hm<sup>2</sup>kPa), ou seja, menor quantidade de umidade entraria em contato com o produto embalado, pois a umidade estaria retida nas paredes da embalagem.

Assim, pela análise destas duas propriedades (isotermas de adsorção e permeabilidade ao vapor d'água) propõe-se como teste de aplicação do sistema de embalagem papelão-sílica quando se deseja controlar o teor de umidade em contato com o

produto, pois poderia promover uma maior barreira, retendo a umidade pela atuação da sílica (agente absorvedor de umidade).

O sistema embalagem papelão filme-sílica demonstrou atuação do agente absorvedor de umidade através do PVA e da isoterma de sorção, mas isso promoveu maior absorção de água pela embalagem e conseqüentemente uma redução nas propriedades mecânicas. A incorporação deste agente teria maior aplicabilidade em embalagem primária que requer somente uma reduzida passagem de umidade.

#### **4.4 – Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Sistemas de Embalagem-Papelão**

Em se tratando de embalagens de um modo geral a avaliação das propriedades mecânicas é de grande importância. Uma vez que deve se garantir que o produto embalado chegue ao destino previsto sem que o enquadrem como inaceitável. Para tanto, é necessário uma série de testes que avaliem a embalagem.

As propriedades mecânicas foram avaliadas quanto à resistência ao esmagamento, resistência à compressão na coluna e capacidade de absorção de água. A Tabela 9 descreve os resultados de análises referentes às propriedades mecânicas realizadas nos diferentes sistemas de embalagem-papelão: papelão-controle (sem aplicação de filme), papelão filme-padrão (contendo somente quitosana), papelão filme- sílica (contendo o agente absorvedor de umidade) e papelão filme-cítrico (contendo o agente antioxidante). As medidas foram realizadas sob controle de temperatura (25°C) e umidade relativa (65%)

**Tabela 9:** Comparação entre as análises das propriedades mecânicas (resistência ao esmagamento, resistência à compressão na coluna e capacidade de absorção de água) dos sistemas de embalagem papelão –filme (T=25° e UR=65%).

<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>Papelão Controle</b>	<b>Papelão Filme -Padrão</b>	<b>Papelão Filme -Sílica</b>	<b>Papelão Filme -Cítrico</b>
Esmagamento E (kPa)	149,63 ± 8,43 <sup>a</sup>	140,47 ± 10,47 <sup>a</sup>	121,77 ± 7,96 <sup>b</sup>	158,00 ± 12,71 <sup>c</sup>
Compressão na coluna (N/cm)	377,56 ± 25,76 <sup>d</sup>	317,71 ± 27,23 <sup>d</sup>	375,11 ± 16,41 <sup>d</sup>	387,36 ± 30,49 <sup>d</sup>
Absorção de água (g)	0,32 ± 0,02 <sup>g</sup>	0,52 ± 0,01 <sup>h</sup>	0,71 ± 0,07 <sup>i</sup>	0,61 ± 0,03 <sup>j</sup>

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

As propriedades mecânicas do sistema embalagem papelão filme-sílica mostraram um decréscimo no esmagamento quando comparado aos outros sistemas de embalagem, mas apresentou uma maior capacidade de absorção de água. De uma forma quantitativa:

- Quanto à resistência ao esmagamento: ocorreu um decréscimo estatisticamente significativo na ordem de 18,6% em comparação com o sistema embalagem papelão-controle, 121,77 kPa e 149,63kPa, respectivamente. A análise de compressão na coluna não apresentou variação estatisticamente significativa em relação a embalagem papelão-controle, 375,11 N/cm e 377,56 N/cm, respectivamente. Quanto à capacidade de absorção de água, foi averiguado o dobro de absorção de água quando comparado com o sistema papelão controle, 0,71g e 0,32g, respectivamente.

Desta forma, confirmou-se mais uma vez que a sílica demonstrou sua atuação como agente absorvedor de umidade, garantindo uma maior absorção de água mas, sua aplicação promoveu perdas nas propriedades mecânicas dos sistemas de embalagem. É de conhecimento geral que o papelão é formado por fibras celulósicas altamente higroscópicas

e em contato com a umidade tendem a diminuir sua rigidez. Desta forma, esta propriedade deve ser melhorada.

A molécula de água apresenta grande influência nas ligações interfibras, pois pode promover maior fragilidade, que é característica de papelão molhado (Kamel et al.,2004). O efeito da umidade em propriedades físicas e mecânicas de materiais como o papelão é muito significativo, pois além de ser constituído por fibras higroscópicas, sua estrutura apresenta espaços vazios entre a matriz e a fibra.

O sistema embalagem papelão filme-cítrico demonstrou variações nas propriedades mecânicas, quando comparadas ao controle. De forma quantitativa tem-se:

- Quanto a resistência ao esmagamento, um acréscimo estatisticamente significativo da ordem de 5,5% quando comparado com o sistema papelão controle, 158kPa e 149 kPa, respectivamente. Na análise de compressão na coluna, não houve variação estatisticamente significativa em comparação ao sistema papelão-controle, 387,36 N/cm e 377,56 N/cm, respectivamente. Foi verificado um aumento da ordem de 90% da capacidade de absorção de água em comparação com o sistema controle 0,61g e 0,32g, respectivamente.

No sistema embalagem papelão filme-cítrico o filme ativo aumentou a rigidez do papelão e reduziu a passagem de oxigênio para o interior da embalagem, como visto anteriormente nos resultados de permeabilidade ao oxigênio. Mas, aumentou a capacidade de absorção de água, que é uma característica importante nas propriedades mecânicas do papelão.

Resultados semelhantes foram obtidos por Kamel et al. (2004) que estudaram o efeito provocado nas propriedades mecânicas de folha de papel imersas em soluções poliméricas, no caso a quitosana, observando um aumento proporcional da tensão na ruptura e o rasgamento com a concentração de quitosana. Isto foi atribuído à ligação interfibras e a compatibilidade da quitosana com as fibras das folhas de papel.

Wieczoreck & Mucha (1997), observaram que coberturas de quitosana em papel (Canson Co., França) aumentaram significativamente as propriedades mecânicas quando comparadas à amostras de papel sem revestimento.

## **4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

Os sistemas de embalagem papelão-filme foram avaliados morfologicamente em relação ao arranjo estrutural (avaliação da espessura) e em relação à superfície.

### **4.5.1 – Avaliação da Espessura**

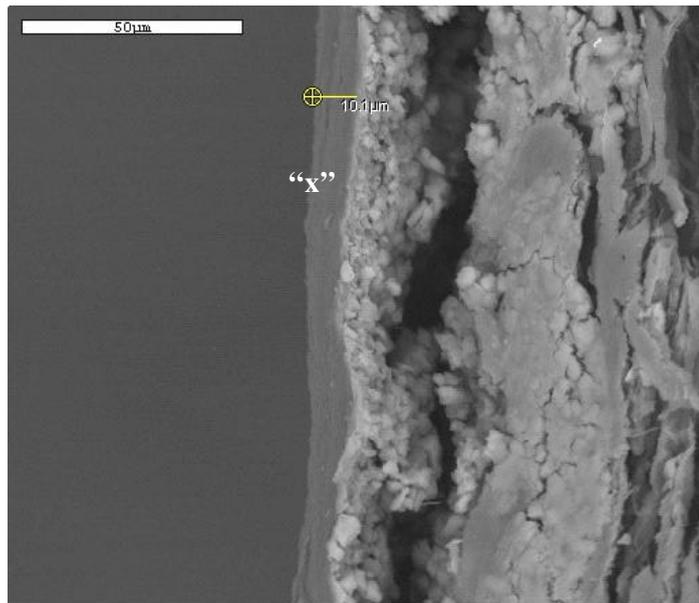
As análises foram realizadas nos sistemas embalagem (Figura 20): (a) papelão-controle ou sem cobertura, (b) papelão-padrão ou com cobertura do filme-padrão sem aditivos, (c) papelão-cítrico ou com cobertura do filme-cítrico, (d) solução AA/Q/AC). papelão-sílica ou com cobertura do filme-sílica.

A cobertura de papelão-sílica apresentou melhor arranjo estrutural, ou seja, foi possível visualizar a formação da bicamada filme-sílica com o papelão. Foi possível medir a espessura do filme-sílica aderido, de 101  $\mu\text{m}$  (representada pela letra “x”). Nos outros filmes, acredita-se que tenha ocorrido uma absorção da solução filmogênica pelas fibras celulósicas, o que impossibilitou a avaliação da espessura. A Figura 19 (a) representa a vista lateral e Figura 19 (b) a interface, respectivamente do sistema de embalagem papelão-sílica.

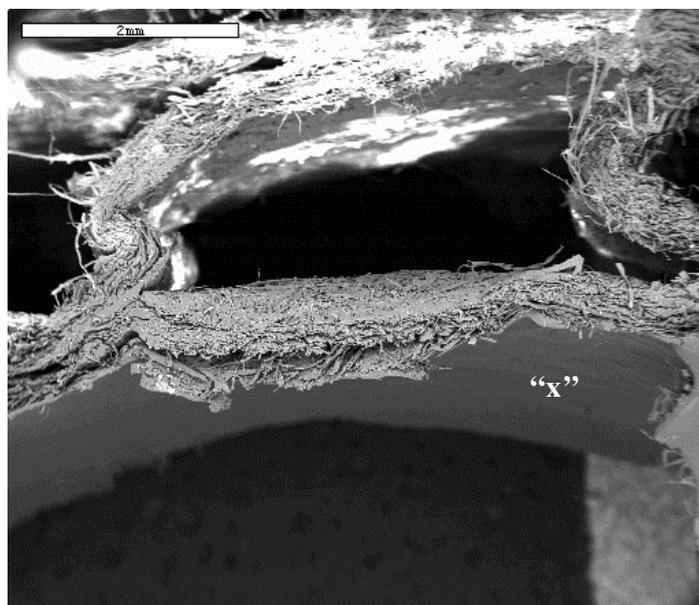
#### **4.5.1.2 – Avaliação da Superfície**

Avaliações sob uma vista plana permitiram avaliar a estrutura da superfície das amostras dos sistemas Figura 21: (a) papelão-controle, (b) papelão-padrão, (c) papelão-cítrico (d) papelão-sílica.

A comparação das imagens da estrutura superficial permitiram observar a aderência dos filmes nas folhas de papelão, onde no papelão-controle pode-se visualizar claramente as fibras celulósicas e nas outras amostras observou-se uma superfície mais uniforme. As imagens das estruturas laterais e superficiais revelaram que o tratamento do papelão com filmes de quitosana provocaram alterações estruturais nas folhas de papelão

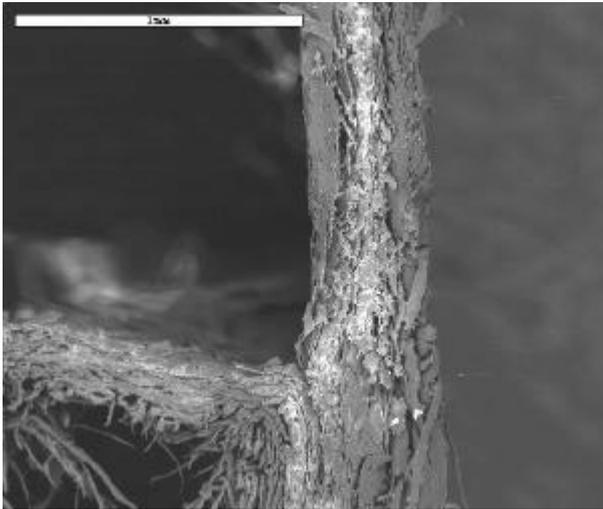


(a)

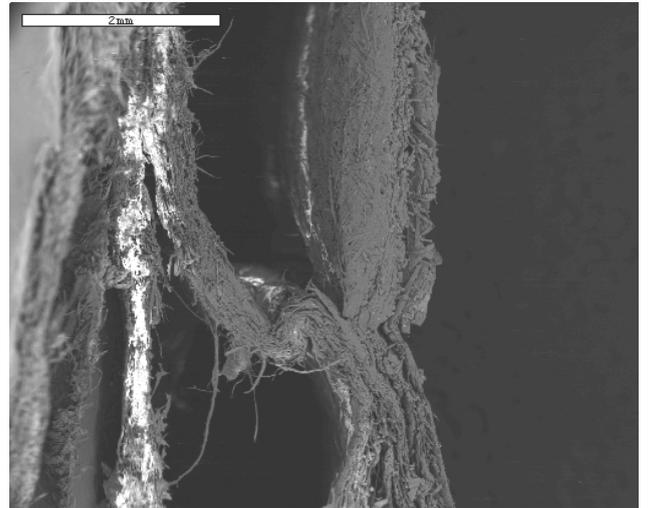


(b)

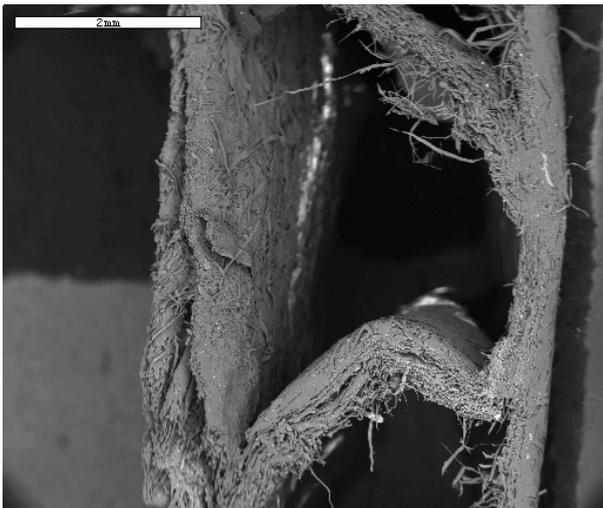
**Figura 19:** a) Vista lateral , b) Interface do sistema de embalagem papelão-sílica



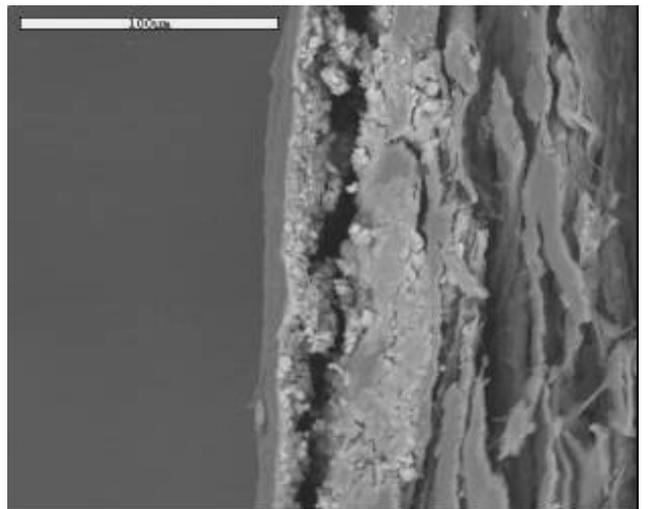
(a) Papelão-Controle



(b) Papelão-Padrão

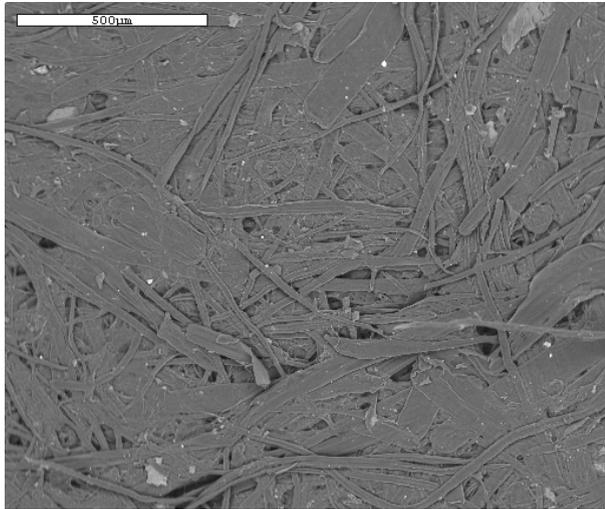


(c) Papelão-Cítrico

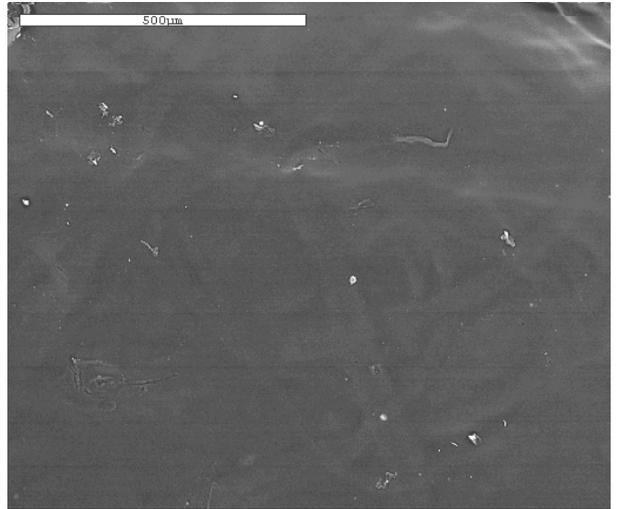


(d) Papelão-Sílica

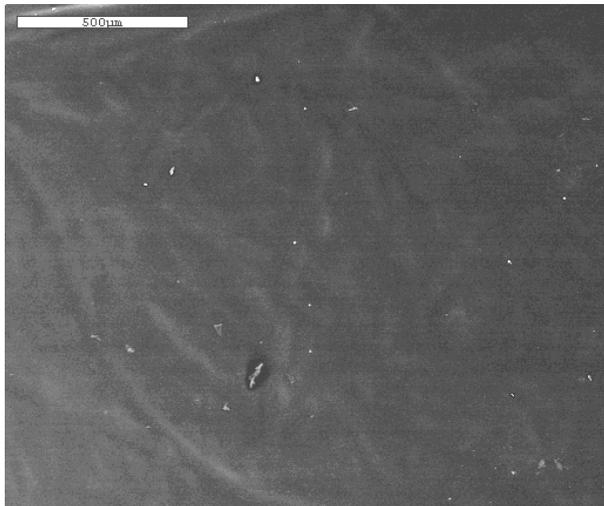
**Figura 20:** Vista lateral dos sistemas de embalagem (a) papelão-controle, (b) papelão-padrão (c) papelão-cítrico, (d) papelão-sílica



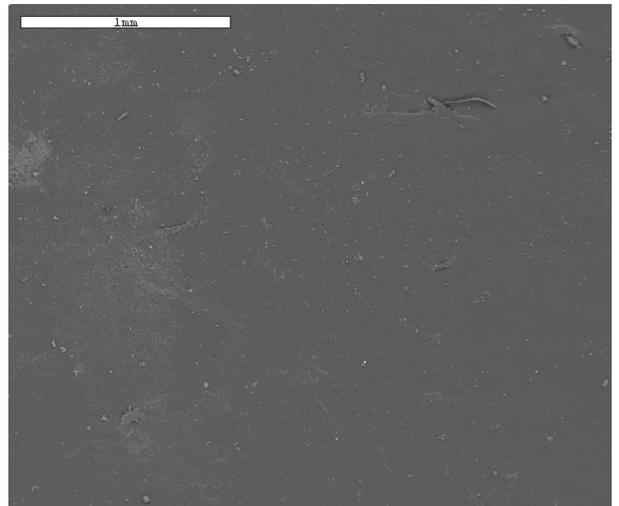
(a) Papelão-Controle



(b) Papelão-Padrão



(c) Papelão-Cítrico



(d) Papelão-Sílica

**Figura 21:** Vista plana dos sistemas de embalagem (a) papelão-controle, (b) papelão-padrão (c) papelão-cítrico, (d) papelão-sílica

# CAPÍTULO 5

## 5- Conclusões Gerais

- O filme contendo 0,2% (em massa) sílica aumentou a permeabilidade ao vapor d'água, o que pode estar associado a formação de uma matriz com pequenos microporos, permitindo uma maior passagem da umidade quando comparada a matriz filmogênica padrão, que contém somente quitosana. No caso do filme cítrico, observou-se uma redução da permeabilidade ao vapor d'água, quando se compara o filme padrão com o filme cítrico.
- O sistema embalagem papelão filme-cítrico proporcionou uma redução da permeabilidade ao vapor d'água da ordem de 5,8% quando comparado com o sistema papelão controle.
- A adição do ácido cítrico na formulação dos filmes de quitosana proporcionou uma redução na permeabilidade ao oxigênio, quando comparado ao filme padrão.
- Nas isotermas dos filmes observa-se que o filme-sílica adsorveu maior umidade em condições de atividade de água de até 0,75 – 0,80 quando comparado com o filme padrão, indicando sua atuação como agente absorvedor de umidade.

- A diferença entre o sistema papelão-padrão e papelão filme-sílica pode ser ressaltado quando se compara os valores de permeabilidade ao vapor d'água ( $12,243 \text{ gmm/hm}^2\text{KPa}$  e  $11,005 \text{ gmm/hm}^2\text{KPa}$ ) respectivamente. Apesar do sistema papelão-padrão demonstrar através das curvas de adsorção uma maior retenção de umidade, o mesmo permite maior passagem através das paredes da embalagem.
- As propriedades mecânicas do sistema embalagem papelão-filme apresentaram decréscimo na análise de resistência ao esmagamento da ordem de 18,6%, quando se comparada ao papelão-controle com o papelão-sílica (149,63 KPa e 121,77 KPa, respectivamente); 100% na análise de capacidade de absorção de água (0,32g e 0,71g, respectivamente). Assim, a sílica atuou como agente absorvedor de umidade, garantindo uma maior absorção de água, mas reduziu as propriedades mecânicas da embalagem.
- O sistema embalagem papelão filme-cítrico apresentou maior resistência ao esmagamento quando comparados com o sistema embalagem papelão-controle, de forma quantitativa: aumento de 5,3% (149,63 KPa e 158,00 KPa, respectivamente), e aumentou de 90% na análise de capacidade de absorção de água (0,32g e 0,61g, respectivamente).

## CAPÍTULO 6

### 6- Sugestões para trabalhos futuros

Visando melhorar os estudos em sistemas de embalagem ativa sugere-se como temas para trabalhos futuros:

- ✓ Testar outros agentes aditivos que melhorem as propriedades mecânicas dos sistemas de embalagem papelão-filme.
- ✓ Avaliar a eficiência do sistema embalagem papelão em sistema real
- ✓ Analisar a biodegradabilidade do sistema embalagem papelão

# CAPÍTULO 7

## 7 - Referência bibliográfica

AGULLÓ, E.; RODRÍGUEZ M. S.; MATO, R.; TAPIA, C.; VALENZUELA, F.; PENICHE, C.; CABALLERO, Á.H.; ROMÁN, J.S.; ARGÜELLES, W.; GOYCOOLEA, F.; HIGUERA, I.; NAKAMATSU, J.; MAYORGA, A.; ABRAM, A.P. Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Editora: Ana Pastor de Abram Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial, 2004.

ANTUNES, A. J., CANHOS, V. P. Aditivos em Alimentos, p.104-108, Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia, 1983.

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.

ASTM, Standard Test Methods for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting, ASTM Book of Standards, Philadelphia, PA, 1995.

BÉGIN A. E; CALSTEREN, M-R.V. Antimicrobial films produced from chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, p. 63-67, 1999.

BUONOCORE, G.G.; CONTE, A.; CORBO, M.R.; SINIGAGLIA, M.; DEL NOBILE, M.A. Mono-and multilayer active films containing lysozyme as antimicrobial agent. **Innovative food science and emerging technologies**, maio/2005.

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.

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).

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.

COUPLAND, J.N.; SHAW, N.B.; MONAHAN, F.J.; O'RIORDAN, D.; O'SULLIVAN, M. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v. 43, n. 1, p. 25-30, 2000.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.A . E VOILLEY, A . Edible films and coating: tomorrow's packagings: a review . **Critical reviews in Food Science and nutrition**, Boca Raton, v.38, n.4, p. 299-313, 1998.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; DOMARD, A. Water sorption and permeation in Chitosan films : Relation between gás and permeation and reactive humidity.

**Journal of Polymer Science:** Part B: Polymer Physics, v.39, p. 3114-3127, 2001.

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.

FENNEMA, O.R. Water and ice. In: FENNEMA, O.R. Food Chemistry. 2° ed. Nova Iorque: Marcell Dekker Inc.,1985.

FLOROS, J.D., DOCK L.L., HAN J.K. Active packaging technologies and applications. Food Cosmetics & Drug Packag, v. 20, p. 10-17.

FOX, P. F.; McSWEENEY, P.L.H. Water in milk and dairy products. In: Dairy Chemistry and Biochemistry. London: **Blackie Academic & Professional**, London, 1998.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L. Moisture adsorption by grains protein films. **Transactions of American Society of Agricultural Engineers**, St Joseph, v. 37, n°2, p.535-539, 1994.

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.

GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In: MATHLOUTHI, M. **Food Packaging and Preservation** Theory and practice. London: Elsevier H. Science Publishers, p. 371-395, 1986.

GUPTA, H.; CHATTERJEE, G. S. Parallel Difusion of Moisture in Paper. Part 1: Steady-State Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol.42.nº25 p. 6582-6592, 2003.

GUYNOT, M. E. ; SANCHIS, V.; RAMOS, A. J. AND MARÍN, S. Mold-free shelf-life extension of bakery products by active packaging. **Journal of Food Science**, v.68, n. 8, p. 2547 – 2552, 2003.

HAN, J. H. Edible and biodegradable films/coatings carrying bioactive agents. **Department of food science**, University of Manitoba, Winnipeg, R3T2N2, Canadá, 2000.

JANGCUHD, A; CHINNAN, M.S. Propertie s of peanut proteins film: sorption isotherm and plasticizer effect. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie*, London, v. 32, n.1, p.89-94, 1999.

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.

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

KAPSALIS, J. G. Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L.B.; BEUCHAT, L.R. Water activity: theory and applications to food. New York: **Institute of Food Technologists** Marcel Dekker Inc., 1987.

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 b.

KITTUR, F. S.; KUMAR, K. R.; THARANATHAN, R.N. Funcional packaging properties of chitosan films, **Z. Lebensm Unters Forsch A**. v.206, p. 44-47, 1998.

KURITA, K. Chitin and chitosan derivatives. In: Desk Reference of **Funtional Polymers, Synthesis and Applications** (Arshady, R., Ed.), Washington: American Chemical Society, p. 239-259 , 1997.

LABUZA, T.P. Active packaging for high quality prepared cuisine. Department of **Food Science and Nutrition University of Minnesota**, St. Paul, MN 55108, 1994.

LABUZA, T.P. E HYMAN, C. R. Moisture migration and control in multi-domain foods. **Trends in Food Science & Technology**, v.9, p. 47-55, 1998.

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.

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

MOTTA LIMA, O.C.; MONTEIRO, A.S.; PEREIRA, N.C.; MENDES, E.S. Moisture Equilibrium Isotherms for a Commercial Liquid Package Paper. **Drying Technology**, vol. 21, n°10 p. 1909-1922, 2003.

MUZZARELLI, R. A. A.; BIAGINI, A.; MENGUCCI, P.; MAJINI, G.; TOSI, G. Chitosan-oxychitin coatings for prosthetic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 35-41, 2001.

MUZZARELLI, R. A.A . & 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. MYERS, R. A . Packaging considerations for minimally, processed fruits and vegetables . **Food Technology, Chicago**, v. 43, n.2, p. 129-131, 1989.

NISPEROS – CARRIEDO, M. O. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: KROCHTA, J. M. ; BALDWIN, E. A. E NISPEROS-CARRIEDO, M. O . Edible coatings and films to improve food quality. Estados Unidos: **Technomic Publishing Company Inc**, p. 305-355, 1994.

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.

OLIVEIRA, L. M.; ALVES, R. M. V.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M. GARCIA, E.E.C.; COLTRO, L. **Ensaio para Avaliação de Embalagens Plásticas Flexíveis**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos – Centro de Tecnologia de Embalagem, 1996.

PERES, P.S. A história do papelão ondulado desde suas origens até os dias atuais [www.abpo.org.br](http://www.abpo.org.br), acessado em 18.08.2005.

PETER, M. G. Chitin and chitosan in Fungi chitin and chitosan from animal sources. **University of Potsdam, Instituto of Organic Chemistry and Structure Analysis**, Wiley-UCH, Weinheim, vol. 6, 2002.

QUINTAVALLA, S.; VICINI, L.; Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science*, vol.62, p. 373-380, 2002.

RIZVI, S.S.H. Thermodynamic properties of food in desydratation. In : RAO, M.A; RIZVI, S.S. **Engineering Properties of Foods** New York: Marcel Dekker Inc., p. 265-279, 1995.

ROONEY, M. L. Active packaging in polymer films. *Polymer Film*. **Blackie Academic & Professional**. Editora Chapman & Hall - 5<sup>a</sup> edição, 75-110, 1995.

ROONEY, M.L.; HOOLLAND, R.V.; SHORTER, A.J.Photochemical Removal of Headspace Oxygen by a Singlet Oxygen Reaction. **Journal Science Food Agriculture**. V.32, p.265-272, 1981.

SCANNELL, G.M.A.; HILL, C.; ROSS, R.P.; MARX, S.; HARTMEIER, W.; ARENT, E.K. Development of bioactive food packaging materials using immobilized bacteriocins Lacticin 3147 and Nisaplin®. *International Journal of Food Microbiology*, v. 60 p. 241-249, 2000.

SCRINIVASA, P.C.; BASKARAN, R.; RAMESH, M.N.; PRASHANTH, K.V. H.; THARANATHAN, R.N. Storage studies of mango packed using biodegradable chitosan film,. *Eur. Food Res. Technol*, v.215, p.504-508, 2002.

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

SUOMINEN, I.; SUIHKO, M-L.; SALKINOJA-SALOMEN, M. Microscopic study of migration of microbes in food-packaging paper and board. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v.19, p. 104-113, 1997.

SUPPAKUL, P.; MILTZ, J.; SONNEVELD, K. AND BIGGER, S.W. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. **Journal of Food Science**, v.68, N.2, P. 408-420, 2003.

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**, vol.12, n° 1, Jan/2004.

TOVAR, L.; SALAFRANCA, J.; SÁNCHEZ, C.; NERÍN, C.; Migration studies to assess the safety in use of a new antioxidant active packaging. **Journal of agricultural and food chemistry**, v.53, p. 5270-5275, 2005.

VERMEIREN, L.; DECLIEGHIERE, F.; VAN BEEST, M.; KRUIJF, N.; DEBEVERE, J. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, p. 77-86, 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, Poland**, p. 890-896, 1997.

WILLES, J.L.; VERGANO, P.J.; BARRON, E. H.; BUNN, J.M.; TESTIN, R.F. Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films. **Journal of Food Science**, Chicago, v.65, n.5, 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.

YANG, L. & PAULSON, A . T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food Research International**, v. 33, p. 563-570, 2000.

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).