

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MAYARA SCHEFFER**

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS PARA EMBALAGENS  
CELULÓSICAS BASEADOS EM AMIDO MODIFICADO E CELULOSE  
MICROFIBRILADA**

**PONTA GROSSA  
2022**

**MAYARA SCHEFFER**

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS PARA EMBALAGENS  
CELULÓSICAS BASEADOS EM AMIDO MODIFICADO E CELULOSE  
MICROFIBRILADA**

**Development of cellulosic packaging coatings based on modified starch and  
micro fibrillated cellulose**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de Mestre em Biotecnologia da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Cristine Novak  
Sydney

Coorientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sabrina Ávila Rodrigues

**PONTA GROSSA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Ponta Grossa**



MAYARA SCHEFFER

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS PARA EMBALAGENS CELULÓSICAS BASEADOS EM AMIDO MODIFICADO E CELULOSE MICROFIBRILADA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Biotecnologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Biotecnologia.

Data de aprovação: 09 de Agosto de 2022

Dra. Alessandra Cristine Novak Sydney, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Benjamim De Melo Carvalho, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Dr. Luciano Fernandes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Sabrina Avila Rodrigues, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 27/09/2022.

Dedico esse trabalho à todas as vítimas de Covid-19, que esse tempo de escuridão tenha nos mostrado o que realmente importa enquanto seres humanos.

Dedico também ao meu grande amigo, Ian Y. Swiech, que sempre terá um espaço em meu coração e que de algum lugar continua vibrando por minhas conquistas.

## AGRADECIMENTOS

Dedicar-se a uma pós graduação necessita de muita paciência, dedicação e força de vontade, são muitos os percalços e dificuldades que surgem pelo caminho e algumas noites sem dormir. As incertezas trazidas pela pandemia tornaram os últimos anos ainda mais desafiadores com as nossas questões pessoais e profissionais se misturando a vida acadêmica. Seria improvável ter chego até aqui sem o apoio, a energia e a força de cada um que compartilhou de todos estes momentos que me trouxeram essa conquista e me proporcionaram alcançar um enorme crescimento como pessoa e profissional.

Especialmente à minha orientadora, Professora Doutora Alessandra C. N. Sydney, e à minha coorientadora, Professora Doutora Sabrina A. Rodrigues, que sempre acreditaram em mim e me apontaram os melhores rumos a se percorrer, me oferecendo palavras amigas enquanto cumpriam e me repassavam todas as exigências e obrigações necessárias para alcançar meus objetivos como mestranda. Agradeço a orientação exemplar, as ideias e os conselhos oportunos, a visão crítica e o olhar acolhedor. Certamente isto fez total diferença para a entrega deste trabalho!

À minha colega Doutora Revenli F. N. Ostrowski, pela contribuição com os treinamentos laboratoriais, conselhos metodológicos e por me ensinar continuamente a ser uma boa professora e pesquisadora.

Agradeço a universidade pública, especialmente a UTFPR Campus Ponta Grossa, por ter sido minha segunda casa nestes últimos 10 anos entre graduação e pós graduação, pelo excelente serviço prestado gratuitamente a todos os seus alunos, permitindo desenvolver não só nossas habilidades científicas como também as humanas, pela estrutura oferecida por seus laboratórios, pela concessão da bolsa e por poder contar com profissionais excepcionais durante a minha trajetória acadêmica.

Agradeço também à minha família, principalmente à minha mãe, Soraya R. O. Scheffer, que dedicou grande parte de sua vida ao nosso cuidado, por me fazer valorizar o estudo desde a infância, se fazendo sempre presente em todos os bons e maus momentos. À minha irmã, Thayane O. Scheffer, que foi o meu primeiro exemplo de estudante graduada no ensino superior e de profissional dedicada e correta. Ao meu pai, Marco A. Scheffer, por me proporcionar ter tido acesso à tantas experiências

maravilhosas no decorrer da minha vida. Obrigada por compartilharem as minhas conquistas de uma forma genuína e amorosa.

Ao meu companheiro, Guilherme A. Caxambu, pelo amor e pela partilha, por me oferecer sempre um porto seguro onde eu posso descansar, agradeço por sua enorme compreensão e cuidado.

Agradeço também a todos os amigos, que são a verdadeira família que eu escolhi ter, pelos desabafos, pelas conversas e trocas honestas e necessárias ao meu desenvolvimento. Pelos momentos alegres compartilhados e também pelo apoio oferecido durante as fases ruins. Especialmente às minhas amigas Larissa Martins, Karen C. Ribeiro e Rubia C. Mendes, e ao meu amigo Jean E. Sauka, os quais compartilham dos mesmos receios e desafios da trajetória acadêmica.

E por fim, a todos aqueles que invariavelmente fizeram contribuições generosas ao longo da minha jornada. Um muito obrigada!

"When you create a difference in someone's life,  
you not only impact their life, you impact everyone  
influenced by them throughout their entire lifetime.  
No act is ever too small. One by one, this is how  
to make an ocean rise."  
(Danielle Doby)

## RESUMO

O uso do papel em embalagens alimentícias apresenta-se como alternativa ao uso extensivo de plástico. Devido ao caráter hidrofílico e poroso da celulose, revestimentos de polímeros sintéticos são comumente aplicados para proporcionar melhores propriedades mecânicas e de barreira às embalagens de papel. Neste contexto, revestimentos baseados em uma combinação de biopolímeros e nanomateriais têm sido estudados em função de sua biodegradabilidade, ampla disponibilidade, não toxicidade e capacidade de aprimorar as características de superfície do papel. Assim, o objetivo deste trabalho foi elaborar um revestimento composto por uma matriz polimérica constituída de amido modificado (fosfato de di-amido hidroxipropilado - HDSP) e glicerol (GLY), tendo a celulose microfibrilada (MFC) como agente de reforço, e aplica-lo em amostras de papel Kraft. Um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi empregado no planejamento dos experimentos visando estudar o impacto das variáveis de controle (%MFC, %GLY e %HDSP) nas variáveis de resposta – viscosidade da suspensão, resistência à tração, permeabilidade à óleos e gorduras e homogeneidade do revestimento. Após a coleta de dados, a Análise de Variância (ANOVA) e a Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) foram utilizadas como ferramentas estatísticas para analisar o comportamento das respostas frente às variações nas composições dos ensaios. Embora os dados experimentais não tenham apresentado adequação ao modelo proposto, pois apresentaram  $R^2$  inferior à 0,85, foi possível observar que, independente da composição, (i) as suspensões apresentaram comportamento de fluido pseudoplástico; (ii) teores elevados de HDSP combinados com teores intermediários de MFC apresentaram resultados adequados de viscosidade e refletiram em elevada resistência à óleos e gorduras (número kit acima de 8) e numa maior uniformidade dos revestimentos; (iii) e gramaturas inferiores à 20 g/m<sup>2</sup> produzem melhores resultados de resistência à tração e piores resultados nas propriedades de barreira. Ao final da pesquisa, foram produzidos papéis Kraft revestidos com suspensões baseadas em nanocompósitos de amido modificado e celulose microfibrilada com elevado potencial para aplicação como embalagens. O revestimento produzido no Ensaio 8 apresentou o maior destaque, uma vez que apresentou a maior resistência contra óleos e gorduras (número kit = 12) e excelente resultado de homogeneidade, sendo recomendado para embalagens de alimentos para consumo rápido com elevado teor de gorduras.

Palavras-chave: revestimentos; embalagens de papel; celulose microfibrilada; amido modificado; nanocompósitos.



## ABSTRACT

The use of paper in food packaging presents itself as an alternative to the extensive use of plastic. Due to the cellulose hydrophilic and porous character, synthetic polymers coatings are commonly applied to provide better mechanical and barrier properties to paper packaging. In this context, coatings based on a combination of biopolymers and nanomaterials have been studied because of their biodegradability, wide availability, non-toxicity and ability to improve paper surface characteristics. Thus, the aim of this study is to develop coatings composed by a matrix of modified starch (hydroxypropyl di-starch phosphate - HDSP) and glycerol (GLY), with micro fibrillated cellulose (MFC) as a reinforcing agent, and apply them in Kraft paper samples. A Central Composite Rotational Design (CCRD) was employed in the experiment design to study the impact of the control variables (%MFC, %GLY and %HDSP) on the response variables – suspension viscosity, tensile strength, permeability to oils and fats and coating homogeneity. After data collection, the Analysis of Variance (ANOVA) and the Response Surface Methodology (RSM) were used as statistical tools to analyze the behavior of the responses in face of variations in the compositions of the treatments. Although the experimental data hasn't presented adequacy to the proposed model, as they presented  $R^2$  lower than 0,85, it was possible to observe that, regardless of the composition, (i) the suspensions presented a pseudoplastic fluid behavior; (ii) high levels of HDSP combined with intermediate levels of MFC showed adequate viscosity results and reflected in high resistance to oils and fats (kit number above 8) and a greater coatings uniformity; (iii) and weights lower than 20 g/m<sup>2</sup> produce better results in tensile strength and worse results in barrier properties. At the end of the research, Kraft papers coated with suspensions based on modified starch and micro fibrillated cellulose nanocomposites with high potential for application as packaging were produced. Coating prepared on Run 8 presented the biggest highlight, since it showed the highest resistance against oil and grease (kit number = 12) and excellent homogeneity results, being recommended as fast consumption food packaging and with high grease content.

**Keywords:** coatings; paper packaging; micro fibrillated cellulose; modified starch; nanocomposites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1- Estrutura molecular da amilose.....   | 22 |
| Figura 2 - Estrutura molecular da amilopectina .....  | 23 |
| Figura 3 - Estrutura da parede celular vegetal .....  | 25 |
| Figura 4 - Fórmula estrutural da celulose.....  | 26 |
| Figura 5 - Métodos de obtenção dos diferentes tipos de nanoceluloses.....   | 27 |
| Figura 6 - Desenho esquemático das fases encontradas em um nanocompósito .....  | 30 |
| Figura 7 - Desenho esquemático mostrando os efeitos da aglomeração das fibrilas e como a quantidade de nanopartículas irá afetar o nanocompósito... | 32 |
| Figura 8 - Estrutura dos nanocompósitos e como as nanopartículas podem impedir ou diminuir taxa de transporte através da embalagem .....            | 34 |
| Figura 9 - Estrutura das nano e microfibrilas de celulose .....   | 35 |
| Figura 10 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho .....  | 37 |
| Figura 11 - Esquematização do objeto de estudo mostrando o processo e suas variáveis de controle (ou independentes) e de resposta .....             | 38 |
| Figura 12 - Desenho esquemático de técnica de espalhamento de filmes usando bastão de vidro .....   | 42 |
| Figura 13 - Desenho esquemático do teste de permeabilidade à óleos e gorduras.....  | 45 |
| Figura 14 - Exemplos de ensaios reprovados e em conformidade de acordo com as soluções teste aplicadas.....   | 56 |
| Figura 15 - Índices atribuídos à homogeneidade apresentada pelos revestimentos .....  | 59 |
| <br>  |    |
| Fotografia 1 - Dispersão de MFC (a); e dissolução do HDSP e GLY (b) .....   | 40 |
| Fotografia 2 - Contornos das amostras feitos em folhas de papel Kraft antes da aplicação do revestimento .....                                      | 41 |
| Fotografia 3 - Amostra preparada para ensaio mecânico no texturômetro .....   | 44 |
| <br>  |    |
| Gráfico 1 - Comportamento reológico dos ensaios de menor viscosidade .....  | 50 |
| Gráfico 2 - Comportamento reológico dos ensaios de maior viscosidade .....  | 50 |
| Gráfico 3 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na viscosidade aparente das suspensões .....  | 51 |
| Gráfico 4 - Gráfico contendo os resultados de número kit médio para todos os ensaios .....  | 57 |
| Gráfico 5 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na permeabilidade à óleos e gorduras .....  | 58 |
| Gráfico 6 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na homogeneidade.....   | 61 |
| <br>  |    |
| Quadro 1 - Estudos sobre revestimentos à base de biopolímeros e seus principais resultados .....  | 20 |

## LISTA DE TABELAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 1 - Variáveis independentes do delineamento composto central rotacional (DCCR) .....</b>                                     | <b>39</b> |
| <b>Tabela 2 - Variáveis independentes codificadas utilizadas no experimento.....</b>   | <b>39</b> |
| <b>Tabela 3 - Coeficientes da regressão do modelo matemático de segunda ordem .....</b>  | <b>46</b> |
| <b>Tabela 4 - Fontes de variação dos modelos obtidos e seus coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>).....</b>                      | <b>48</b> |
| <b>Tabela 5 - Resultados obtidos pelo DCCR com relação à viscosidade aparente das suspensões .....</b>                                 | <b>49</b> |
| <b>Tabela 6 - Resultados obtidos pelo DCCR com relação aos testes de resistência à tração e gramatura .....</b>                        | <b>53</b> |
| <b>Tabela 7 – Resultados de alongação na ruptura obtidos pelo DCCR.....</b>  | <b>55</b> |
| <b>Tabela 8 - Resultados dos testes de permeabilidade à óleos e gorduras e homogeneidade dos revestimentos obtidos pelo DCCR .....</b> | <b>60</b> |

## SUMÁRIO

|                |  |           |
|----------------|--|-----------|
| <b>1</b>       | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>13</b> |
| <b>2</b>       | <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>2.1</b>     | <b>Objetivo geral</b> .....  | <b>15</b> |
| <b>2.2</b>     | <b>Objetivos específicos</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>3</b>       | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>16</b> |
| <b>3.1</b>     | <b>Embalagens biodegradáveis</b> .....   | <b>16</b> |
| <b>3.2</b>     | <b>Embalagens de papel</b> .....   | <b>17</b> |
| 3.2.1          | Características do papel e do papel Kraft .....                                  | 17        |
| 3.2.2          | Revestimentos em Embalagens de Papel .....                                       | 18        |
| <b>3.3</b>     | <b>Biopolímeros aplicados em revestimentos</b> .....                             | <b>19</b> |
| 3.3.1          | Amido .....  | 21        |
| <u>3.3.1.1</u> | <u>Amidos modificados</u> .....  | <u>23</u> |
| 3.3.2          | Celulose .....   | 24        |
| <u>3.3.2.1</u> | <u>Nanoceluloses</u> .....   | <u>26</u> |
| 3.3.3          | Plastificantes .....   | 29        |
| <b>3.4</b>     | <b>Revestimentos baseados em nanocompósitos e suas propriedades</b><br><b>30</b> |           |
| 3.4.1          | Propriedades reológicas.....   | 31        |
| 3.4.2          | Propriedades mecânicas.....  | 31        |
| 3.4.3          | Propriedades de barreira.....  | 33        |
| <b>4</b>       | <b>METODOLOGIA</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>4.1</b>     | <b>Materiais</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>4.2</b>     | <b>Planejamento experimental</b> .....   | <b>36</b> |
| 4.2.1          | Delineamento dos experimentos .....  | 37        |
| 4.2.2          | Preparo das suspensões e amostras .....  | 40        |
| <b>4.3</b>     | <b>Análises</b> .....  | <b>42</b> |
| 4.3.1          | Propriedades reológicas.....   | 42        |
| 4.3.2          | Gramatura do revestimento.....   | 42        |
| 4.3.3          | Homogeneidade do revestimento .....  | 43        |
| 4.3.4          | Propriedades mecânicas.....  | 43        |
| 4.3.5          | Permeabilidade à óleos e gorduras.....   | 44        |
| <b>5</b>       | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>46</b> |
| <b>5.1</b>     | <b>Metodologia da superfície de resposta (MSR)</b> .....                         | <b>46</b> |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>5.2</b> | <b>Viscosidade aparente e comportamento reológico .....</b> | <b>48</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Gramatura do revestimento .....</b>                      | <b>51</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Propriedades mecânicas .....</b>                         | <b>52</b> |
| <b>5.5</b> | <b>Permeabilidade à óleos e gorduras.....</b>               | <b>55</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Homogeneidade do revestimento.....</b>                   | <b>58</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÕES .....</b>                                     | <b>62</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas, o acúmulo de resíduos no meio ambiente e o esgotamento das reservas de petróleo, tem afetado a população, seus padrões consumo e a oferta de produtos e serviços (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020). Com uma maior compreensão acerca dos impactos ambientais gerados pela sociedade e apelos de grandes instituições como a Organização das Nações Unidas (ONU) com os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs), gerou-se uma crescente demanda por produtos e processos inovadores e sustentáveis, impulsionando as pesquisas e os meios de produção a buscarem melhores alternativas (BIERBAUM *et al.*, 2020).

As embalagens alimentícias apresentam forte influência neste aspecto, uma vez que grande parte delas é feita de polímeros sintéticos não biodegradáveis, produzidos a partir de combustíveis fósseis, recursos finitos e altamente poluentes (SCAFFARO *et al.*, 2019). Muitas vezes, apesar de apresentarem elevada reciclabilidade, polímeros sintéticos como o polietileno tereftalato (PET), o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC) não encontram uma destinação correta que possibilite sua completa reutilização (YANG *et al.*, 2014).

Neste contexto, o emprego de papel e celulose tem se mostrado uma boa alternativa no quesito de desenvolvimento de processos e produtos mais sustentáveis e com maior circularidade. As fibras celulósicas que dão origem ao papel são obtidas a partir da madeira de pinus ou de eucalipto, fontes renováveis e abundantes de matéria-prima. Além disso, possuem caráter biodegradável, não são tóxicas e tem baixo custo (JOHANSSON *et al.*, 2012). Porém, para ser considerado adequado para embalagens, alguns requisitos devem ser obedecidos para garantir a qualidade e a segurança dos alimentos, como por exemplo, ser resistente e fornecer uma barreira física, apresenta baixa taxa de transporte de gases além de não sofrer influência da temperatura e umidade do ambiente (NECHITA; ROMAN, 2020).

Com o intuito de promover melhores características às embalagens de papel, uma extensa gama de polímeros naturais vem sendo estudada para aplicação como revestimento, de modo a reduzir a dependência dos polímeros sintéticos enquanto se agrega valor aos produtos e se mantém as características dos alimentos (LI *et al.*, 2019). Para tanto, modificações químicas, físicas ou enzimáticas e/ou combinações de diferentes polímeros em blendas, podem ser utilizadas (RASTOGI; SAMYN, 2015).

Além disso, há uma forte tendência em relação a incorporação dos nanomateriais às formulações, tornando possível produzir embalagens com características únicas e específicas dependendo da aplicação, como por exemplo, embalagens ativas (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017).

O amido, por sua vez, possui papel de destaque na aplicação como matriz de revestimentos biopoliméricos já que apresenta baixo custo de obtenção devido a sua ampla disponibilidade na natureza. O caráter hidrofílico e as pobres propriedades térmicas podem dificultar o seu emprego em larga escala e resultar em embalagens com alta sensibilidade ao vapor ou a umidade dos alimentos (WANG *et al.*, 2020). Através de combinação com plastificantes, como o glicerol, é possível obter comportamento termoplástico pois as interações de hidrogênio entre as moléculas são reduzidas, o que pode resultar também em uma maior resistência contra a água (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017).

Também é possível fazer uso de amidos modificados quimicamente para adquirir propriedades específicas. O fosfato de di-amido hidroxipropilado (hydroxypropyl di-starch phosphate - HDSP), por exemplo, obtido através de esterificação seguida de eterificação por reagentes químicos específicos apresenta como benefícios uma menor temperatura de gelatinização, maior estabilidade contra degradação e ainda confere melhores propriedades mecânicas e de barreira quando aplicado em biofilmes (KIM; JANE; LAMSAL, 2017; TIAN *et al.*, 2018). Com a adição de nanoceluloses, como a celulose microfibrilada (microfibrillated cellulose - MFC), como agente de reforço em matrizes compostas por biopolímeros, tem-se a oportunidade de obter embalagens com características mecânicas superiores e ainda incrementar a resistência contra água (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; SVAGAN; HEDENQVIST; BERGLUND, 2009).

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi desenvolver revestimentos para embalagens de papel Kraft baseados em blendas de amido modificado (HDSP), glicerol (GLY) e celulose microfibrilada (MFC) afim de avaliar suas propriedades mecânicas e de barreira.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Desenvolver uma blenda baseada em amido modificado (HDSP), glicerol (GLY) e celulose microfibrilada (MFC) para aplicação como revestimento de embalagens de papel Kraft.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Produzir suspensões baseadas em amido modificado, glicerol e celulose microfibrilada;
- Avaliar as suspensões quanto às suas características reológicas;
- Aplicar as suspensões como revestimento de embalagens de papel Kraft;
- Testar diferentes formas de aplicação do revestimento;
- Otimizar as formulações a partir de delineamento experimental;
- Caracterizar as amostras revestidas quanto à gramatura, resistência a tração, homogeneidade do revestimento e permeabilidade à óleos e gorduras.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Embalagens biodegradáveis

As embalagens alimentícias feitas a partir de combustíveis fósseis dominam o mercado devido às suas ótimas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, além do baixo custo e ampla disponibilidade. Porém, o uso extensivo de plásticos tem gerado impactos negativos decorridos, principalmente, pelo acúmulo de resíduos no meio ambiente, pelas alterações climáticas e pela depleção das reservas de petróleo (SCAFFARO *et al.*, 2019). O desenvolvimento de materiais baseados em polímeros naturais e biodegradáveis para a indústria alimentícia, tem se apresentado uma alternativa viável com uma extensa gama de possibilidades (JIN *et al.*, 2021).

Entretanto, um dos fatores determinantes para o sucesso dos invólucros biodegradáveis é apresentar a mesma abordagem de preservação dos produtos apresentada por embalagens feitas a partir de polímeros sintéticos (BIDEAU; LORANGER; DANEULT, 2018). Deste modo, prevenir a contaminação microbiana e a deterioração dos alimentos, fornecendo as barreiras necessárias contra água, vapor d'água, gases e óleos, e minimizar a perda de qualidade mantendo inalteradas as características alimentares com relação a aparência, aroma, sabor, etc. são requisitos mínimos para uma substituição eficiente (KROCHTA, 2007; RASTOGI; SAMYN, 2015).

As fibras celulósicas tem sido utilizadas como alternativa para inúmeros tipos de embalagens devido ao seu custo relativamente baixo, tratarem-se de um material abundante obtido a partir de recursos naturais renováveis, e possuírem boa flexibilidade e certa resistência mecânica, conferidas pelas estruturas amorfas e cristalinas das moléculas de celulose (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013). Apesar de apresentarem características biodegradáveis, verdes e não tóxicas, as suas propriedades de barreira, como resistência a umidade e ao oxigênio, e suas propriedades mecânicas, não são semelhantes às encontradas em polímeros sintéticos, sendo indispensável aperfeiçoar as suas características através de processos químicos e/ou físicos (JIN *et al.*, 2021).

Ao aplicar revestimentos sobre a superfície do papel é possível ultrapassar algumas dessas barreiras e tornar o papel mais suscetível a aplicação como embalagem de alimentos. A maioria dos revestimentos utilizados pela indústria são originados a partir de combustíveis fósseis, comprometendo o processo de

degradação do papel (HUBBE *et al.*, 2017). Pesquisas tem sido conduzidas extensivamente com o objetivo de substituir estes polímeros por polímeros naturais e biodegradáveis com características favoráveis tanto ao processamento em larga escala quanto à aplicação como embalagem desejada (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016).

## 3.2 Embalagens de papel

### 3.2.1 Características do papel e do papel Kraft

O principal constituinte do papel são as fibras celulósicas, as quais formam uma matriz uniforme unida através das ligações de hidrogênio entre as hidroxilas das fibras adjacentes umas às outras (BIERMANN, 1996). Para a produção da pasta celulósica, que dará origem ao papel, a madeira proveniente de diferentes espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* é utilizada como matéria-prima (PHILIPP; D' ALMEIDA, 1988). As espécies de eucalipto dão origem à celulose de fibra curta e o pinus à celulose de fibra longa (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

A depender da finalidade para a qual o papel será utilizado, diferentes fibras celulósicas são empregadas na sua produção, já que estas variam de acordo com seu comprimento e largura, a origem da madeira, e também o método de produção da polpa. Deste modo, pode-se citar aplicações como: jornais, sacos, guardanapos, embalagens para alimentos, etc (BIERMANN, 1996). Quanto maior for o entrelaçamento entre as fibras, ou seja, quanto mais fortes forem as ligações de hidrogênio entre as suas moléculas, melhor será a resistência mecânica do papel obtido (PHILIPP; D' ALMEIDA, 1988).

O papel Kraft, utilizado no presente trabalho, pode ser descrito como aquele que não passou pelo processo de branqueamento, ao contrário do papel sulfite, possui valores de gramatura entre 30 e 80 g/m<sup>2</sup>, a depender da sua aplicação, e apresenta boa resistência ao mesmo tempo em que é flexível e macio. Geralmente é produzido a partir de uma mistura de fibras curtas e longas, podendo também apresentar uma porcentagem de fibras recicladas em sua constituição (ROBERT, 2007; SAAD, 2018). As vantagens ao se utilizar papel Kraft residem em sua biodegradabilidade, baixo peso, ser produzido a partir de fontes renováveis e ser reciclável. No entanto, devido à sua estrutura porosa, ao caráter hidrofílico e às pobres propriedades

antimicrobianas, se faz necessário revestir a sua superfície para ser aplicado eficazmente em embalagens alimentícias (JIN *et al.*, 2021; RASTOGI; SAMYN, 2015).

Cabe ressaltar que, segundo dados de 2020 da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), o Brasil figura entre os 10 maiores produtores de papel do mundo, sendo 80% desta produção destinada ao mercado interno no qual a principal demanda refere-se às embalagens. Além disso, 73% das empresas do setor de florestas plantadas já possuem estratégias e metas em relação à sustentabilidade e 4,4% dos investimentos anuais foram destinados às inovações tanto no setor florestal quanto industrial, o que reforça o papel relevante destes setores para o desenvolvimento de novos produtos (IBÁ, 2021).

### 3.2.2 Revestimentos em Embalagens de Papel

Em geral os revestimentos para embalagens celulósicas mais comumente aplicados são baseados em materiais não orgânicos sintéticos como caulín, carbonato de cálcio, óxido de titânio e zeólitas, ou polímeros sintéticos, como as poliolefinas (polietileno), álcool etileno vinílico (EVOH), cloreto de polivinilideno (PVDC), entre outros. Estes materiais conferem melhores propriedades de barreira às embalagens celulósicas, possuem baixo custo e ampla disponibilidade, porém não são biodegradáveis e comprometem a capacidade de reciclagem do papel (RASTOGI; SAMYN, 2015; VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019).

Com o propósito de obter um produto sustentável que reduza os riscos ao meio ambiente, é possível substituir os materiais de revestimento sintéticos não biodegradáveis por materiais biodegradáveis originados a partir de fontes renováveis (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019). Contudo, a embalagem resultante deve obedecer aos requisitos mínimos de processo e ter performance e custo comparativamente equiparáveis aos de uma embalagem com revestimento sintético (SCAFFARO *et al.*, 2019).

Neste contexto, os principais tipos de biopolímeros aplicados em revestimentos podem ser divididos em: polímeros naturais (obtidos a partir de fontes renováveis), polímeros sintéticos biodegradáveis, e nanomateriais. Na classe dos polímeros naturais, pode-se citar os polissacarídeos (amido, celulose, quitosana, pululana e alginatos), as proteínas (caseína, whey, colágeno, soja e glúten) e os lipídios (ceras de abelha e carnaúba e ácidos graxos) (NECHITA; ROMAN, 2020; RASTOGI; SAMYN, 2015). Já os polímeros sintéticos biodegradáveis são poliésteres

alifáticos produzidos através de reações de polimerização, como por exemplo, o ácido poli glicóico (PGA), o ácido poli lático (PLA) e seus copolímeros, os quais são empregados em diversas aplicações biomédicas como liberação controlada de medicamentos e dispositivos para implantes (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016).

Diferentes materiais orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados na escala nanométrica como componentes de filmes ou revestimentos, proporcionando características físicas e químicas únicas ao produto obtido. Na classe dos materiais inorgânicos, pode-se citar os óxidos de zinco e de titânio, os quais combinados à determinadas matrizes poliméricas podem ser empregados na engenharia biomédica e de tecidos. Enquanto nos materiais orgânicos, podem ser utilizados fibras naturais, celulose e quitosana (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016; HUBBE *et al.*, 2017). Ainda é possível a incorporação de compostos naturais com atividade antimicrobiana e antioxidante, como óleos essenciais e extratos vegetais, com a finalidade de obter embalagens ativas e promover maior qualidade aos alimentos, além de promover um alto valor agregado ao produto final (SHANKAR; RHIM, 2018).

### **3.3 Biopolímeros aplicados em revestimentos**

A aplicação de polímeros naturais e/ou biodegradáveis como revestimentos para embalagens de papel pode proporcionar melhores características mecânicas e de barreira a estes materiais (RASTOGI; SAMYN, 2015). Nos últimos anos, vários estudos foram conduzidos neste aspecto, fornecendo novas perspectivas para estudos futuros, conforme mostra o Quadro 1.

**Quadro 1 - Estudos sobre revestimentos à base de biopolímeros e seus principais resultados**

| <b>Biopolímeros</b>   | <b>Principais propriedades adquiridas</b>  | <b>Referência</b>                |
|---|--|----------------------------------|
| Quitosana e nanopartículas de óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> NPs)           | Propriedades mecânicas, menor permeabilidade ao ar e atividade antibacteriana  | (TANG <i>et al.</i> , 2016)      |
| Celulose nanofibrilada (CNF), nanopartículas de quitosana (QUI NPs) e glicerol  | Propriedades mecânicas e antimicrobianas, e resistência à gordura  | (HASSAN <i>et al.</i> , 2016)    |
| Celulose nanocristalina (CNC), sorbitol e ácido cítrico                         | Propriedades mecânicas, menores taxas de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio  | (HERRERA; MATHEW; OKSMAN, 2017)  |
| Amido, carboximetilcelulose (CMC) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs)  | Menor permeabilidade ao vapor d'água, hidrofobicidade e propriedades antimicrobianas   | (NI <i>et al.</i> , 2018)        |
| Amido e nanopartículas de prata (Ag NPs)  | Resistência à óleos e atividade antibacteriana   | (JUNG <i>et al.</i> , 2018)      |
| Alginato, carboximetilcelulose (CMC), carragena e extrato de semente de toranja | Propriedades mecânicas, resistência à água e óleos, barreira ao vapor d'água, hidrofobicidade e propriedades antibacterianas | (SHANKAR; RHIM, 2018)            |
| Amido catiônico e celulose nanocristalina (CNC)                                 | Propriedades mecânicas, maior resistência ao ar e óleos, menor absorção de água  | (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019) |
| Amido catiônico, ácido poli lático (PLA) e nanoceluloses (CNC e CMF)            | Menor permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio, melhor barreira contra gordura  | (KOPPOLU <i>et al.</i> , 2019)   |
| Complexo de polieletrólitos a base de amido (SPECs)                             | Propriedades mecânicas e menor permeabilidade ao vapor d'água, gorduras e óleos  | (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020)     |

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Tang *et al.* (2016) analisaram a influência da carga de nanopartículas de titânio (TiO<sub>2</sub> NPs) no comportamento reológico de uma suspensão de quitosana (QUI) e na sua aplicação em embalagens celulósicas. Verificou-se que quanto maior a carga de nanopartículas, menor a viscosidade da suspensão, facilitando o processamento e aplicação do revestimento. Quando aplicada à superfície do papel, a embalagem exibiu melhores propriedades de resistência à tração e ao rasgo, brilho, opacidade e permeabilidade ao ar com uma carga de 10% de nanopartículas, além de possuir atividade antibacteriana.

Herrera *et al.* (2017) estudaram a influência da espessura de revestimentos com diferentes cargas de celulose nanocristalina (CNC), sorbitol e ácido cítrico. O revestimento mais fino (6 µm) possuindo somente CNC plastificado com sorbitol exibiu as melhores propriedades mecânicas e teve as menores taxas de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água, 0,7 mL µm kPa<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> e 0,36 g mm kPa<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> respectivamente, em uma umidade relativa de 49%.

Ao investigar a ação de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO NPs) em revestimentos flexíveis a base de amido e carboximetilcelulose (CMC), Ni *et al.* (2018)

verificaram que a aplicação de 5% de ZnO NPs promoveu menores taxas de permeabilidade ao vapor d'água além de características hidrofóbicas e propriedades antimicrobianas à superfície do papel.

Em outro estudo, uma blenda de polissacarídeos constituída por alginato, carboximetilcelulose (CMC) e carregena acrescida de extrato de semente de toranja foi avaliada com relação às propriedades de resistência à água e óleos, permeabilidade ao vapor d'água, hidrofobicidade da superfície e propriedades mecânicas. Como resultado, o revestimento biopolimérico aplicado mostrou melhores características quando comparado com o papel sem revestimento e também ao papel comercial revestido com polietileno (PE) (SHANKAR; RHIM, 2018).

Uma pesquisa recente mostrou também a possibilidade de realizar modificações químicas no amido com objetivo de melhorar as suas propriedades mecânicas e de barreira. Em seu estudo, Chi, Wang & Catchmark (2020) prepararam complexos de polieletrólitos a base de amido (*SPECs*) com diferentes massas moleculares e graus de substituição e aplicaram como revestimento de papel cartão. Os papéis revestidos com *SPECs* com altas massas moleculares exibiram melhores propriedades de resistência à tração e módulo de Young, além de menores taxas de permeabilidade ao vapor d'água, gorduras e óleos.

Deste modo, o uso de diferentes biopolímeros como componentes de revestimentos para embalagens celulósicas se mostra uma alternativa relevante em relação aos polímeros sintéticos uma vez que podem melhorar as características de superfície dos papéis e fornecer maior resistência mecânica, enquanto mantém o caráter biodegradável e não comprometem a reciclagem destes materiais. O emprego de amido como matriz polimérica nestes sistemas apresenta elevado potencial e, quando combinada com nanoceluloses, pode conferir características vantajosas à embalagem (HUBBE *et al.*, 2017; SOGUT; SEYDIM, 2018; VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019).

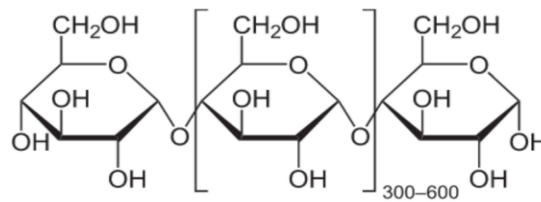
### 3.3.1 Amido

O amido é o principal carboidrato de armazenamento de diversos tubérculos, raízes e do endosperma de sementes, e pode ser obtido a partir da batata, mandioca, milho, feijão, entre outros. É aplicado na alimentação humana na sua forma nativa e também como matéria-prima para diversos alimentos, como molhos e produtos

lácteos, e também na indústria de papel e celulose, como agente de dimensionamento (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020).

A sua constituição química é baseada em unidades de glicose unidas através de ligações glicosídicas formando a amilose e a amilopectina, principais polímeros constituintes da molécula. A quantidade de cada um varia dependendo da fonte na qual o amido foi obtido, conferindo diferentes propriedades físicas ao produto final (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A amilose é um polímero de cadeia linear composto por unidades de glicose unidas por ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas e, devido a sua característica amorfa, é responsável por fornecer flexibilidade à molécula (Figura 1). Por sua vez, a amilopectina corresponde à fração cristalina da molécula, formada por uma cadeia altamente ramificada, sendo as cadeias laterais unidas a cadeia principal através de ligações  $\alpha$ -1,6-glicosídicas (Figura 2) (RASTOGI; SAMYN, 2015).

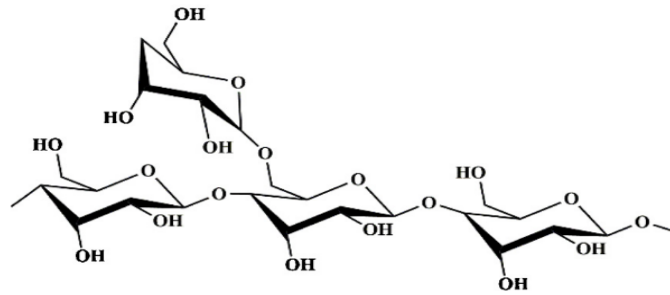
**Figura 1- Estrutura molecular da amilose**



**Fonte: Nechita; Roman (2020)**

A sua aplicação em biofilmes e revestimentos apresenta como benefícios a ampla disponibilidade e custo relativamente baixo, ser biodegradável, além de não possuir cor, odor ou gosto, e oferecer uma boa barreira contra gases (LI *et al.*, 2019; SUN *et al.*, 2017). Apesar disso, devido a sua natureza semicristalina e caráter altamente hidrofílico podem tornar as embalagens mais frágeis e sensíveis a umidade. O seu processamento em larga escala também é dificultado pela alta viscosidade em solução, em decorrência das fortes ligações de hidrogênio entre suas moléculas, e pela pobre dispersão com outros componentes (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020; WANG *et al.*, 2020).

**Figura 2 - Estrutura molecular da amilopectina**



**Fonte: Wang *et al.* (2020)**

Afim de se obter uma suspensão de amido com características favoráveis ao processamento, é possível acrescentar plastificantes a mistura conferindo maior estabilidade ao reduzir as ligações intermoleculares de hidrogênio da molécula (RASTOGI; SAMYN, 2015). Outras duas abordagens comumente utilizadas referem-se à formação de blendas com outros polímeros biodegradáveis, como por exemplo, ácido poli lático (PLA) e quitosana, ou ainda a modificação por via química, física ou enzimática (ZANELA *et al.*, 2020).

### 3.3.1.1 Amidos modificados

Embora seja amplamente utilizado em diversos setores industriais, a aplicação do amido ainda é limitada por não cumprir com importantes requisitos de processamento devido à natureza semicristalina do amido nativo. Neste sentido, as modificações químicas, físicas ou enzimáticas têm sido extensamente pesquisadas, afim de expandir a sua aplicação nas indústrias de alimentos, medicamentos, tecidos, e papel e celulose (SHAH *et al.*, 2016). Ao bloquear ou introduzir novos grupos funcionais às hidroxilas ativas das moléculas de glicose, por exemplo, pode-se promover maior hidrofobicidade, reduzir a viscosidade e aumentar a resistência à retrogradação (processo de passagem de líquido para gel) (WANG *et al.*, 2020).

A indústria alimentícia utiliza diferentes tipos de amido obtidos pelas seguintes reações químicas: esterificação, ligações cruzadas (*cross-linking*), eterificação ou modificação dupla, promovendo diferentes propriedades a depender da aplicação a ser feita (TIAN *et al.*, 2018). O amido acetilado, produzido através de reação de esterificação, já foi utilizado como revestimento em papel Kraft resultando na diminuição da absorção de água e da permeabilidade ao vapor d'água. Modificações físicas também podem ser feitas com o objetivo de promover hidrofobicidade ao



amido, como por exemplo, o tratamento de plasma com hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) (NECHITA; ROMAN, 2020).

O fosfato de di-amido hidroxipropilado (HDSP), que será utilizado como matriz polimérica neste trabalho, é produzido através de uma modificação dupla. Para sua obtenção, é necessário efetuar a esterificação por trimetafosfato de sódio ou por oxiclreto de fósforo e depois a eterificação por óxido de propileno, conferindo estabilidade contra degradação ácida, térmica e mecânica, além de diminuir a retrogradação durante estocagem (TIAN *et al.*, 2018).

A esterificação produz um amido com uma molécula de fósforo em sua cadeia, aumentando a capacidade de ligação da molécula de amido. A eterificação por óxido de propileno resulta na substituição dos grupos hidroxila por grupos hidroxipropil formando uma cadeia de éter com o propósito de inibir a retrogradação do amido e ocorre principalmente na fração amorfa da molécula. Os grupos hidroxipropil impedem a polimerização por ligação de hidrogênio, diminuindo a temperatura de gelatinização, aumentando a estabilidade da suspensão, melhorando a transparência, e otimizando tanto as propriedades mecânicas como de barreira, quando aplicado em biofilmes e revestimentos (KIM; JANE; LAMSAL, 2017; TIAN *et al.*, 2018).

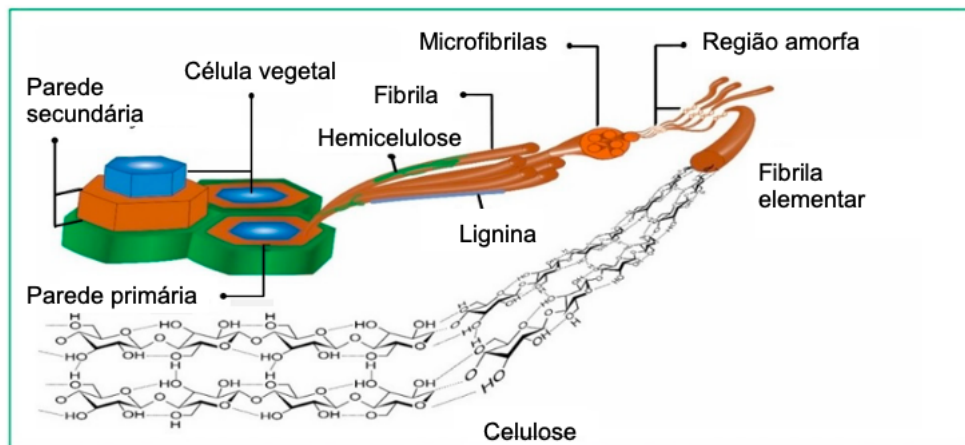
O fosfato de di-amido hidroxipropilado é utilizado na produção de comidas enlatadas, alimentos refrigerados ou congelados, molhos para saladas e pudins (TIAN *et al.*, 2018). Pesquisas recentes mostram algumas blendas contendo este tipo de amido modificado como matriz, combinado com diferentes polímeros, como poli-(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e nanoargilas, mostrando excelente processabilidade, menor taxa de permeabilidade ao vapor d'água mas o efeito oposto na permeabilidade ao oxigênio de biofilmes (ZHAI *et al.*, 2020). Em outro estudo, a sua combinação com gelatina e cera de abelha possibilitou um incremento na resistência mecânica dos filmes e a redução da permeabilidade ao vapor d'água dependendo do valor de Bloom da gelatina utilizada (CHENG *et al.*, 2020).

### 3.3.2 Celulose

A celulose é considerada o polímero mais abundante na natureza e é um dos principais constituintes das fibras dos materiais lenhosos e de plantas em geral, mas também pode ser encontrada em bactérias, algas e algumas espécies aquáticas que são capazes de produzi-la (RASTOGI; SAMYN, 2015). Além da celulose, a parede celular vegetal contém ainda pectina, hemicelulose e lignina, formando as estruturas

conhecidas como parede primária (P1), parede secundária (S1, S2 e S3) e lamela média (LM), mostrado na Figura 3. As microfibrilas de celulose atuam como agentes de reforço dentro da estrutura, enquanto a hemicelulose é responsável por ligar as microfibrilas de celulose umas entre as outras (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

**Figura 3 - Estrutura da parede celular vegetal**

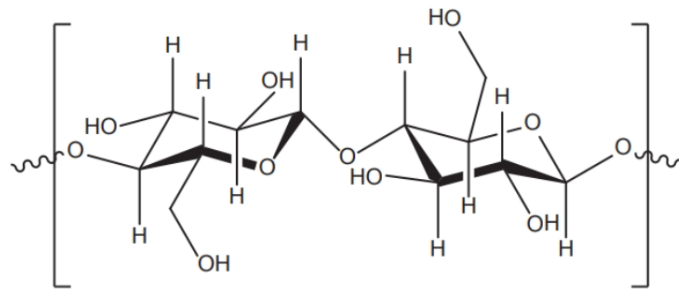


**Fonte: Cader Mhd Haniffa *et al.* (2016)**

A lignina, composta por polímeros fenólicos (fenil-propano), ocupa os espaços deixados pelos demais componentes e a pectina atua também como ligante, estando presente na lamela média. É importante salientar que a composição e as propriedades das fibras são variáveis de acordo com as características do material do qual foram obtidas (THOMAS *et al.*, 2020).

A estrutura química da celulose é constituída por um polissacarídeo linear composto de monômeros de glicose unidos por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas que formam as unidades de celobiose (Figura 4). Os graus de polimerização da cadeia podem variar de 10.000 a 15.000 dependendo da origem da celulose (LAVOINE *et al.*, 2012). O que diferencia o amido da celulose são as estruturas moleculares da glicose presentes em suas moléculas,  $\alpha$  glicose no amido e  $\beta$  glicose na celulose. Devido a sua alta cristalinidade, a sua temperatura de transição vítrea também é maior, em torno de 320°C (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

**Figura 4 - Fórmula estrutural da celulose**



**Fonte: Tolentino (2015)**

Assim como o amido, devido a sua característica renovável, ser biodegradável, estar amplamente disponível, ser biocompatível, ter custo baixo e boas propriedades mecânicas, a celulose e seus derivados têm ganhado atenção em diversas aplicações como materiais de reforço (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019). São comumente aplicados em materiais de revestimento na indústria de papel e celulose, além de ser sua principal matéria-prima. Seu uso na forma nativa muitas vezes encontra desvantagens, uma vez que possui natureza hidrofílica (principalmente por conta das regiões amorfas da molécula), insolubilidade em água (apresentando, por consequência, características ruins de formação de filme) e sua elevada cristalinidade dificultar o processamento ou a produção de derivados de forma barata (RASTOGI; SAMYN, 2015).

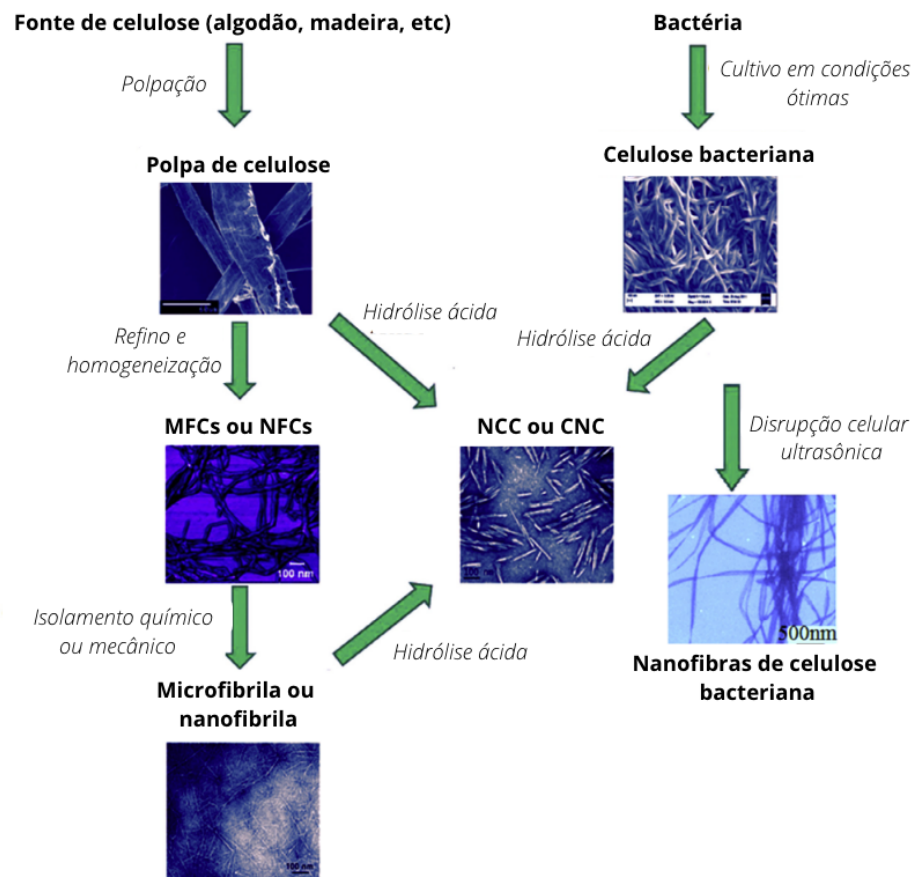
### 3.3.2.1 Nanoceluloses

Com o avanço dos estudos sobre nanomateriais, um conhecimento mais aprofundado acerca das características físicas e químicas de diferentes matérias-primas passou a ser obtido, possibilitando o uso em aplicações cada vez mais específicas, uma vez que suas propriedades diferem dos materiais originais (RASTOGI; SAMYN, 2015). Os nanomateriais a base de celulose, por exemplo, tem sido extensivamente pesquisados para aplicação na indústria alimentícia, em componentes biomédicos, componentes eletrônicos, como membranas de filtros para purificação da água, como revestimentos de papel e na indústria de tintas (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016).

As nanoceluloses podem ser definidas como materiais a base de celulose que possuem pelo menos uma de suas dimensões (comprimento, largura ou diâmetro) na escala nanométrica. Três tipos de nanoceluloses podem ser produzidas através de

diferentes técnicas de obtenção: nanoceluloses (NCC) ou nanocristais de celulose (CNC), celulose nanofibrilada (NFC) ou microfibrilada (MFC) e nanocelulose bacteriana (BNC) (Figura 5) (THOMAS *et al.*, 2020).

**Figura 5 - Métodos de obtenção dos diferentes tipos de nanoceluloses**



Fonte: Adaptado de Lavoine *et al.* (2012)

Os nanocristais de celulose (CNC) são obtidos através de hidrólise ácida, a qual atua promovendo um ataque às zonas amorfas das fibras de celulose quebrando as microfibrilas em partes cristalinas menores, restando um material rígido, altamente cristalino, com cristais em formato de agulha (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016). O rendimento dos nanocristais depende da origem da celulose bem como do tipo e concentração do ácido utilizado (sulfúrico, fosfórico, hidrocloreídrico, etc), e do tempo e temperatura da reação. Os CNC possuem diâmetros de 2 a 20 nm e comprimentos entre 100 a 600 nm e podem ser chamados também de microcristais, *whiskers*,

nanofibras ou nanofibrilas (AZEREDO; ROSA; MATTOSO, 2017; RASTOGI; SAMYN, 2015).

Possuem como características favoráveis sua excelente estabilidade contra o tempo, propriedades mecânicas relevantes (em especial, elevada resistência à tração), boas propriedades óticas e possuem uma área de superfície grande e altamente reativa, permitindo que sejam incorporados grupos específicos a sua molécula (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019). Os CNCs já foram aplicados como agentes de reforço, veículos de distribuição de medicamentos, na síntese de nanocompósitos e também como substrato para imobilização de proteínas (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

A celulose nano ou microfibrilada (NFC ou MFC) é comumente obtida por tratamentos mecânicos de refino, homogeneização e moagem ou até mesmo fibrilação a partir da polpa de celulose. Por conta da demanda energética para sua produção ser geralmente alta é possível submeter a celulose a pré-tratamentos enzimáticos ou hidrólise ácida diluída, técnicas de indução eletrostática e oxidação TEMPO (oxidação utilizando o composto n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) como forma de reduzir a dependência de energia (ORTIZ *et al.*, 2018; THOMAS *et al.*, 2020). Como resultado, o material obtido possui em sua estrutura tanto domínios amorfos quanto cristalinos, com as fibrilas primárias possuindo diâmetros de 3 a 5 nm, enquanto o agregado de nanofibrilas possui de 20 a 50 nm diâmetro. A depender da técnica utilizada, bem como da origem da polpa celulósica, o comprimento pode variar na escala dos nanômetros ou micrômetros (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Apresenta como benefícios a habilidade de formar uma estrutura coesa, exibindo elevada resistência à tração, e ter um índice de percolação muito baixo, principalmente pelo fato de possuir uma relação de aspecto (L/d) bastante alta (ORTIZ *et al.*, 2018). A presença de domínios amorfos em sua estrutura, resulta em baixa porosidade e alta permeabilidade ao oxigênio permitindo que seja utilizada em aplicações de embalagens de alimentos e fármacos, dispositivos eletrônicos e aplicações para impressão (HUBBE *et al.*, 2017; MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

A celulose bacteriana (NBC) é produzida por fermentação por algumas espécies de bactérias, especialmente as *Gluconacetobacter xylinus*. Não possui lignina nem heteropolissacarídeos em sua estrutura, facilitando a obtenção da nanocelulose a partir dela. Através de degradação ácida, oxidativa e enzimática das frações amorfas é possível obter nanocristais altamente cristalinos em formato de

agulhas com larguras de 10 a 50 nm (HUBBE *et al.*, 2017; THOMAS *et al.*, 2020). As suas principais aplicações são nas áreas de biomedicina, reforço em nanocompósitos, dispositivos eletrônicos, tecidos, na indústria de embalagens e alimentos (NECHITA; ROMAN, 2020).

### 3.3.3 Plastificantes

Os plastificantes são materiais utilizados para melhorar as propriedades mecânicas e físicas dos filmes e revestimentos a base de amido, sendo os mais indicados os polióis, como o glicerol, sorbitol ou xilitol por possuírem estruturas químicas semelhantes a ele (MALI *et al.*, 2005; RASTOGI; SAMYN, 2015). Os plastificantes são materiais que, ao reduzir as forças intermoleculares, aumentam a mobilidade entre as cadeias poliméricas e resultam em materiais mais flexíveis e com menor probabilidade de quebra. Além disso, contribuem na redução da temperatura de transição vítrea e na diminuição do grau de cristalinidade, facilitando o processamento (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MUSCAT *et al.*, 2012).

Alguns autores estudaram os efeitos de diferentes tipos de plastificantes em matrizes de amido modificado e obtiveram resultados relevantes em relação a diminuição da rigidez dos filmes quando aplicado glicerol a 20% em comparação ao sorbitol e xilitol (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). Enquanto em outro trabalho, o papel do glicerol em filmes ativos à base de amido e gelatina proporcionou um aumento na flexibilidade e influenciou positivamente a durabilidade do alimento contido na embalagem (NOORBAKHS-SOLTANI; ZERAFAT; SABBAGHI, 2018).

Porém, para ser utilizado de maneira eficaz, deve-se considerar também a tendência dos polióis em absorver água e o efeito anti-plastificante quando utilizado em quantidades iguais ou menores a 15% (m/m), o que pode afetar as propriedades de barreira, como permeabilidade ao vapor d'água e absorção de umidade das embalagens (MUSCAT *et al.*, 2012). Quando agentes de reforço como nanoceluloses são aplicados nas matrizes poliméricas, deve-se levar em conta o uso de uma quantidade suficiente de plastificante pois, do contrário, o revestimento pode se tornar muito rígido e quebradiço (HUBBE *et al.*, 2017).

### 3.4 Revestimentos baseados em nanocompósitos e suas propriedades

Um nanocompósito é classificado como um material dotado de uma fase contínua, chamada de matriz, com uma ou mais fases descontínuas distribuídas sobre ela. Os agentes de reforço geralmente estarão presentes em uma destas fases descontínuas e possuem dimensões na escala dos nanômetros (CADER MHD HANIFFA *et al.*, 2016). Além de fornecer melhora na performance, devido a complexidade e propriedades específicas das nanopartículas, os nanocompósitos também podem ser aplicados em embalagens como carreadores de agentes ativos (ORTIZ *et al.*, 2018).

As propriedades finais exibidas pelo nanocompósito são resultado de fatores tanto das propriedades da matriz polimérica quanto do agente de reforço, bem como da sua interação interfacial. Portanto, é essencial que as nanopartículas estejam uniformemente dispersas e distribuídas na matriz contínua (Figura 6) (MONDAL, 2018).

**Figura 6 - Desenho esquemático das fases encontradas em um nanocompósito**



**Fonte: Mondal (2018)**

As nanoceluloses têm sido pesquisadas neste intuito pois além de apresentarem caráter biodegradável e renovável, há muitas comprovações positivas sendo observadas acerca do seu desempenho. Quando aplicadas em embalagens, as nanoceluloses cumprem com importantes requisitos de uso final, como boas propriedades de barreira, aparência e elevada resistência (HUBBE *et al.*, 2017). Outro benefício se trata da sua biocompatibilidade e a sua capacidade de trabalhar sinergicamente com uma variedade de materiais como polissacarídeos, polímeros sintéticos biodegradáveis, metais, minerais, lignina e plastificantes (KARGARZADEH *et al.*, 2017).

### 3.4.1 Propriedades reológicas

Variações na viscosidade afetam diretamente os parâmetros de processamento das soluções de amido, impactando a gramatura e homogeneidade dos biofilmes e revestimentos e, por consequência, as propriedades mecânicas e de barreira (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). Por não ser solúvel em água a temperatura ambiente, é necessário que a água seja continuamente aquecida para realizar a sua solubilização (aproximadamente 60°C). Durante este processo, seguido de resfriamento, a solução de amido passa por modificações estruturais irreversíveis, fenômeno conhecido como retrogradação, a qual resulta em uma solução com característica de gel (BANGAR *et al.*, 2021).

Quando aplicado como revestimento, as soluções baseadas em amido devem apresentar uma viscosidade suficiente para serem espalhadas mas não tão líquidas a ponto de escorrerem sob a superfície onde serão aplicadas, principalmente em se tratando de escalas de laboratório (DO VAL SIQUEIRA *et al.*, 2021). Na indústria o método de processamento de polímeros mais utilizado é a extrusão, na qual são aplicadas elevadas pressão e temperatura à solução para obtenção de um filamento ou filme de forma contínua (HUBBE *et al.*, 2017). Para garantir uma boa processabilidade, a solução empregada deve possuir comportamento termoplástico e estabilidade contra degradação térmica, o que pode ser obtido através da combinação com plastificantes e aditivos ou modificações químicas (RASTOGI; SAMYN, 2015).

Já o comportamento da MFC quando em solução é descrito como pseudoplástico, o qual acarreta numa diminuição da viscosidade conforme a taxa de cisalhamento aumenta e recobra a viscosidade inicial ao ser retirada a tensão. Quando aplicado como agente de reforço em nanocompósitos, tende a aumentar a viscosidade devido ao aumento da proporção de sólidos em suspensão e também pelas interações através de pontes de hidrogênio das moléculas de amido e de MFC (ORTIZ *et al.*, 2018).

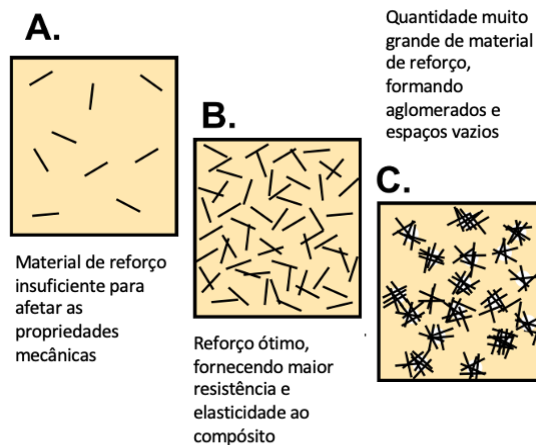
### 3.4.2 Propriedades mecânicas

Quando o amido é aplicado como matriz polimérica do nanocompósito deve-se atentar a sua natureza semi-cristalina, a qual pode afetar nas propriedades mecânicas e resultar em reduzida flexibilidade (NECHITA; ROMAN, 2020). Além do emprego de amidos modificados, plastificantes podem ser aplicados com o intuito de



reduzir a rigidez e produzir embalagens mais flexíveis, principalmente se a fase de reforço for constituída por CNC. A MFC, por sua vez, possui domínios amorfos em sua molécula, o que a torna mais flexível reduzindo a necessidade de plastificantes nas suas formulações (HUBBE *et al.*, 2017).

**Figura 7 - Desenho esquemático mostrando os efeitos da aglomeração das fibrilas e como a quantidade de nanopartículas irá afetar o nanocompósito**



Fonte: Hubbe *et al.* (2017)

Outro obstáculo refere-se à tendência natural de aglomeração das nanoceluloses, dificultando o processamento dos nanocompósitos. Isto ocorre em virtude de suas elevadas áreas e energia de superfície, além da presença dos grupos hidroxila ativos nas extremidades da sua molécula, favorecendo as ligações intramoleculares (KARGARZADEH *et al.*, 2017). Há também o fenômeno conhecido como “hornificação” o qual se trata da agregação das fibrilas de uma maneira irreversível após a secagem. Estes fatores podem afetar diretamente na resistência das embalagens (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018).

Além disso, é importante atentar-se à concentração de nanocelulose aplicada na formulação. Alguns estudos sugerem a existência de um valor limiar de percolação, ou seja, uma concentração máxima na qual a nanocelulose deve estar presente na matriz polimérica. Se o “valor ótimo” for ultrapassado, as propriedades mecânicas diminuem devido à aglomeração das nanopartículas (Figura 7) (HUBBE *et al.*, 2017). Quando aplicadas numa quantidade ideal, com uma boa distribuição e dispersão, a adesão interfacial se torna elevada fornecendo uma forte estrutura de interconexão e

aumentando a resistência à tração e o módulo de Young do nanocompósito (MONDAL, 2018).

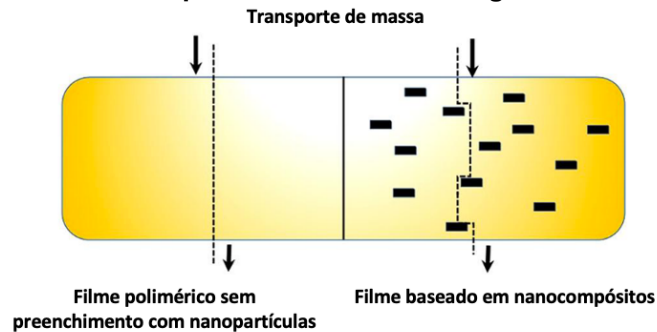
### 3.4.3 Propriedades de barreira

As propriedades de barreira da embalagem impactam diretamente a qualidade e segurança dos alimentos, uma vez que promovem resistência contra os principais interferentes do ambiente, como gases, água, óleos e gordura, e conservam as suas características sensoriais, provocando um aumento na sua vida de prateleira e menor desperdício (TYAGI *et al.*, 2018). O amido, principal componente empregado neste trabalho, possui elevada natureza hidrofílica, impactando negativamente a resistência contra água do nanocompósito. Através de modificações químicas, já foram obtidos revestimentos baseados em amido acetilado e amido obtido através de ligações cruzadas com ácido cítrico, capazes de reduzir a absorção de água e também a taxa de transmissão de vapor d'água, por exemplo (DURY-BRUN *et al.*, 2008; LAROTONDA *et al.*, 2005; MENZEL; KOCH, 2014).

Ao combinar o amido com nanoceluloses, estas podem conferir boas propriedades contra o vapor d'água sem sofrer elevada influência da umidade relativa do ar (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018). Além disso, a alta energia de coesão entre as nanopartículas resulta em uma estrutura com elevada densidade e, por consequência, menor porosidade, tornando o revestimento menos suscetível a passagem de oxigênio e demais gases, uma vez que os domínios cristalinos da nanocelulose dificultam o transporte por difusão (Figura 8) (HUBBE *et al.*, 2017; MONDAL, 2018).

Alguns autores defendem que quanto menores suas dimensões e maior a cristalinidade, menor a difusividade dos gases e do vapor, tornando a aplicação de nanocristais de celulose (CNC) e de celulose nanofibrilada (NFC) mais vantajosas se comparada à celulose microfibrilada (MFC) (MISHRA; SABU; TIWARI, 2018). Apesar disto, algumas pesquisas evidenciam a influência positiva da MFC nas propriedades de barreira quando utilizada em formulações a base de amido (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON, 2000; SVAGAN; HEDENQVIST; BERGLUND, 2009).

**Figura 8 - Estrutura dos nanocompósitos e como as nanopartículas podem impedir ou diminuir taxa de transporte através da embalagem**

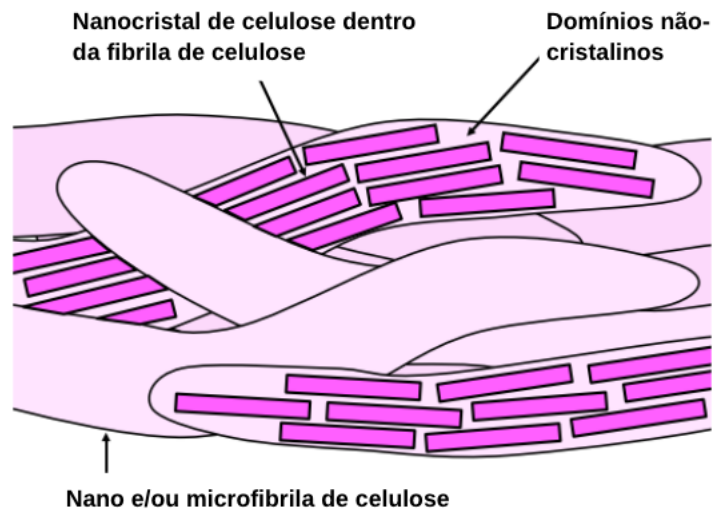


**Fonte: Adaptado de Mondal (2018)**

Além destas propriedades, a permeabilidade à óleos e gorduras é um fator importante a ser considerado pois pode impactar diretamente na decisão de compra pelo consumidor, uma vez que uma pobre barreira contra óleos e gorduras causa manchas aparentes na embalagem. Chi; Wang; Catchmark (2020) estudaram a influência de revestimentos para embalagens de papelão, elaborados a partir de complexos de polieletrólitos à base de amido (*starch-based polyelectrolyte complexes – SPECs*) e descobriram que quanto maior o peso molecular do amido utilizado para produção dos SPECs, melhor a barreira contra a gordura, sendo equivalente a barreira fornecida pelo polietileno, especialmente devido à formação de uma estrutura densa.

A MFC também contribui para um aumento na resistência contra óleos e gorduras, isto ocorre por conta da sua estrutura ser formada por fases amorfas e cristalinas (Figura 9). Enquanto a primeira ocasiona em uma elevada flexibilidade, a segunda promove uma energia coesiva elevada não permitindo a permeação de substâncias, conforme já foi mencionado (HUBBE; PRUSZYNSKI, 2020). Apesar disso, autores afirmam que a barreira tem seu melhor funcionamento em umidades relativas do ar em torno de 23 a 50% (TYAGI *et al.*, 2018).

**Figura 9 - Estrutura das nano e microfibrilas de celulose**



**Fonte: Adaptado de Hubbe & Pruszynski (2020)**

Já os plastificantes, como o glicerol, devem ser aplicados com cautela uma vez que podem resultar numa diminuição da densidade do biofilme ou revestimento, causando maior permeabilidade tanto aos gases quanto aos óleos e gorduras (HUBBE *et al.*, 2017). Porém, é possível encontrar na literatura estudos que contestam essa teoria, os quais mostram inclusive maior resistência ao oxigênio e também ao vapor d'água quando plastificantes são combinados às nanoceluloses, por exemplo (ARRIETA *et al.*, 2015; BAYATI; BOLUK; CHOI, 2014).

## **4 METODOLOGIA**

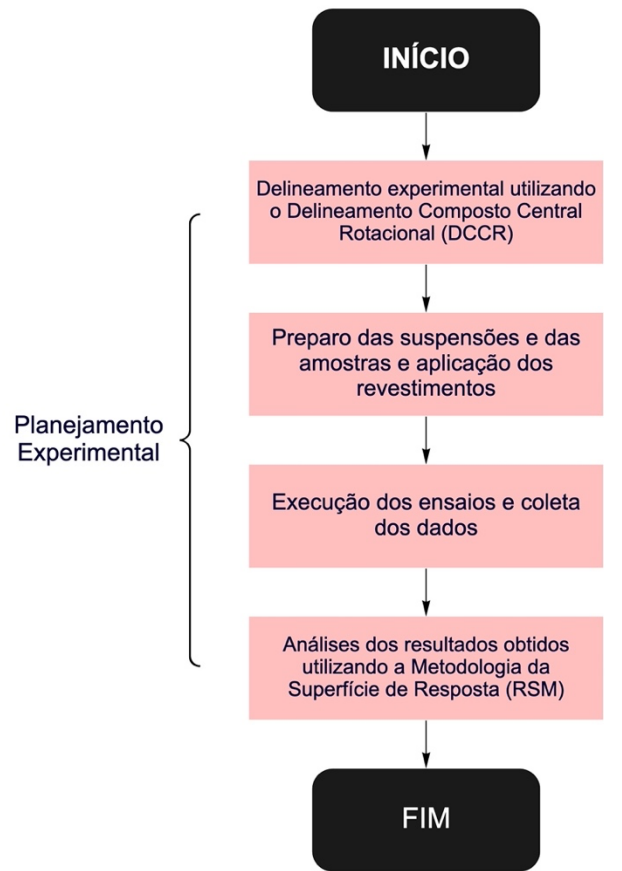
### **4.1 Materiais**

Para o desenvolvimento do projeto foram utilizados os seguintes materiais: amido modificado E1442 (*hydroxypropyl di-starch phosphate* – HDSP) fornecido pela Lactalis do Brasil (Carambeí, PR); celulose microfibrilada (*microfibrillated cellulose* – MFC) marrom (4,0% m/m) fornecida pela Klabin S.A. (Telêmaco Borba, PR); glicerol (GLY) da marca comercial Alphatec e papel Kraft obtidos localmente.

### **4.2 Planejamento experimental**

A estrutura desta pesquisa é composta por 4 etapas para seu desenvolvimento, conforme Figura 10. A primeira etapa foi dedicada a modelagem dos fatores e variáveis de resposta através da Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) utilizando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). O delineamento proposto teve como objetivo estudar a interação entre a celulose microfibrilada (MFC), o glicerol (GLY) e o amido modificado (HDSP) nas propriedades das suspensões e das amostras de papel Kraft revestidas e prever os valores ótimos das variações independentes nas respostas (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016; SABERI *et al.*, 2016).

**Figura 10 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

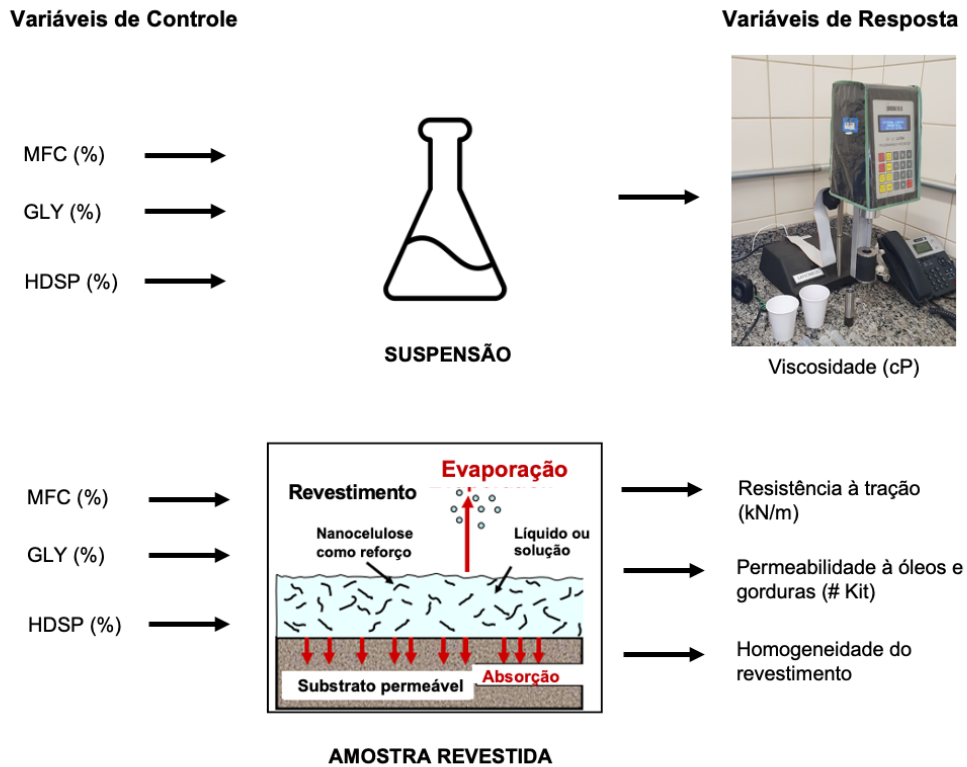
A segunda foi dedicada ao preparo das suspensões, seguido do preparo das amostras de papel Kraft e da aplicação das suspensões como revestimento. Já na terceira etapa foram executadas as análises referentes ao delineamento experimental, para obtenção dos dados experimentais. Por fim, na última etapa foi realizada a análise estatística dos dados afim de otimizar os parâmetros para o modelo proposto e compilação e discussão dos resultados obtidos.

#### 4.2.1 Delineamento dos experimentos

O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi utilizado para compor os ensaios necessários para avaliação dos efeitos produzidos por variações nas concentrações de celulose microfibrilada (MFC), glicerol (GLY) e amido modificado (HDSP) nas variáveis de resposta. Foram considerados os dados de viscosidade da suspensão e de resistência à tração, permeabilidade à óleos e gorduras e homogeneidade do revestimento das amostras revestidas como respostas.

Dessa forma, a Figura 11 caracteriza o objeto de estudo da pesquisa (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

**Figura 11 - Esquemática do objeto de estudo mostrando o processo e suas variáveis de controle (ou independentes) e de resposta**



**Fonte: Adaptado de Hubbe *et al.* (2017); Nunes (2019)**

O DCCR foi escolhido como metodologia de delineamento dos experimentos devido à possibilidade de investigar uma ampla região de interesse com uma quantidade reduzida de experimentos (economia de tempo e recursos), fornecendo uma boa estimativa do comportamento das variáveis independentes nas respostas obtidas (NUNES, 2019).

O planejamento foi composto por 18 tratamentos, constituídos por 8 pontos cúbicos (-1 a +1), 6 pontos axiais (-1,682 a +1,682) e 1 conjunto de pontos centrais (4 experimentos). O valor da distância axial relativo ao raio da região experimental é calculado pela fórmula  $(2^k)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = 1,682$ , sendo k = o número de fatores. A Tabela 1 mostra os níveis codificados das variáveis independentes para o planejamento (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016).

**Tabela 1 - Variáveis independentes do delineamento composto central rotacional (DCCR)**

|        | MFC (%)        | GLY (%)        | HDSP (%)       |
|--------|----------------|----------------|----------------|
| Nível  | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |
| -1,682 | 0,08           | 0,70           | 3,20           |
| -1     | 0,25           | 1,00           | 3,50           |
| 0      | 0,50           | 1,50           | 4,00           |
| 1      | 0,75           | 2,00           | 4,50           |
| 1,682  | 0,90           | 2,30           | 4,80           |

‰: m/m

Fonte: A autoria própria (2021)

A Tabela 2 mostra a composição dos 18 tratamentos e os níveis codificados e seus valores reais correspondentes às concentrações de MFC, GLY e HDSP, as quais foram definidas com base na literatura e em resultados de testes preliminares. O software de estatística Statistica® Versão 10.0 foi utilizado para a análise dos dados experimentais e para plotar as superfícies de resposta.

**Tabela 2 - Variáveis independentes codificadas utilizadas no experimento**

| Ensaio | Variáveis codificadas e reais |               |               |
|--------|-------------------------------|---------------|---------------|
|        | MFC (%)                       | GLY (%)       | HDSP (%)      |
| 1      | -1 (0,25)                     | -1 (1,00)     | -1 (3,50)     |
| 2      | -1 (0,25)                     | -1 (1,00)     | 1 (4,50)      |
| 3      | -1 (0,25)                     | 1 (2,00)      | -1 (3,50)     |
| 4      | -1 (0,25)                     | 1 (2,00)      | 1 (4,50)      |
| 5      | 1 (0,75)                      | -1 (1,00)     | -1 (3,50)     |
| 6      | 1 (0,75)                      | -1 (1,00)     | 1 (4,50)      |
| 7      | 1 (0,75)                      | 1 (2,00)      | -1 (3,50)     |
| 8      | 1 (0,75)                      | 1 (2,00)      | 1 (4,50)      |
| 9      | -1,682 (0,08)                 | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |
| 10     | 1,682 (0,90)                  | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |
| 11     | 0 (0,50)                      | -1,682 (0,70) | 0 (4,00)      |
| 12     | 0 (0,50)                      | 1,682 (2,30)  | 0 (4,00)      |
| 13     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | -1,682 (3,20) |
| 14     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | 1,682 (4,80)  |
| 15     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |
| 16     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |
| 17     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |
| 18     | 0 (0,50)                      | 0 (1,50)      | 0 (4,00)      |

‰: m/m

Fonte: A autoria própria (2021)

Os dados experimentais foram ajustados a uma função polinomial de segunda ordem conforme a Equação 1:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{i,i} X_i^2 + \sum \beta_{i,j} X_i X_j \quad (\text{Eq. 1})$$

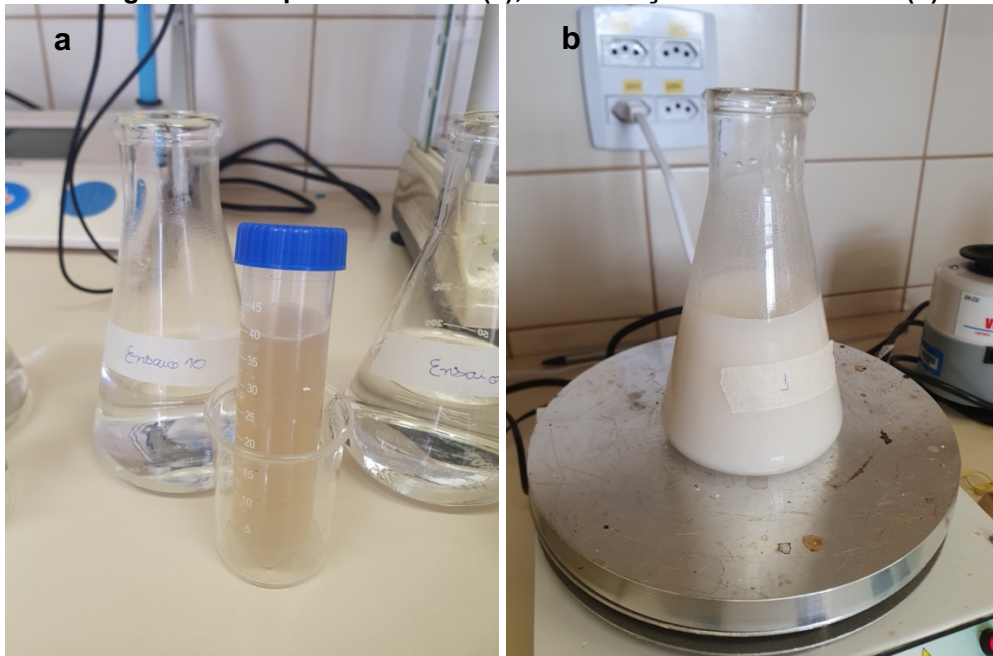


Onde:  $Y$  = variáveis de resposta;  $X_i$  ou  $X_j$  = variáveis de controle;  $\beta_0$  = ponto central do sistema;  $\beta_i$  = coeficiente linear;  $\beta_{i,i}$  = coeficiente quadrático e  $\beta_{i,j}$  = coeficiente interativo.

#### 4.2.2 Preparo das suspensões e amostras

O método de preparo das suspensões seguiu instruções obtidas na literatura, com algumas modificações, conforme os passos a seguir. A MFC foi preparada previamente ao preparo da suspensão do revestimento, a fim de se obter uma dispersão adequada. Para tanto, diferentes massas de MFC foram pesadas, de acordo com os teores apresentados na Tabela 2, e adicionadas a 20 mL de água destilada aquecida a 30°C em tubos Falcon sendo em seguida homogeneizadas em Vortex por 2 minutos. As dispersões de MFC foram acondicionadas em frascos de Erlenmeyer e foram acrescentados 180 mL de água (Fotografia 1a). As dispersões foram mantidas em *shaker* por 48 horas (a 50°C e 140 rpm) antes das próximas etapas (LIU *et al.*, 2020; ORTIZ *et al.*, 2018).

**Fotografia 1 - Dispersão de MFC (a); e dissolução do HDSP e GLY (b)**



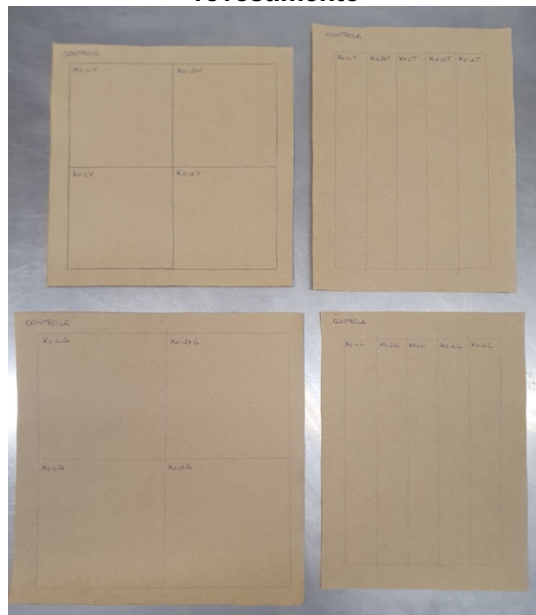
**Fonte: Autoria própria (2022)**

As dispersões foram mantidas a 40°C para a adição do HDSP, aqueceu-se a mistura até a temperatura chegar em 60°C e manteve-se sob agitação por 30 minutos. Na sequência, o glicerol foi acrescentado e a agitação foi mantida por mais 10 minutos

(Fotografia 1b). As suspensões foram acondicionadas em geladeira a 5°C até serem submetidas às análises de reologia (KIM; JANE; LAMSAL, 2017; TIAN *et al.*, 2018).

Antes da aplicação dos revestimentos, foram demarcados nas folhas de papel Kraft os contornos referentes às amostras (Fotografia 2). Para cada análise, seguiu-se um padrão de tamanho requisitado pelas normas. Em seguida, as suspensões foram aquecidas e mantidas em temperatura ambiente (25°C).

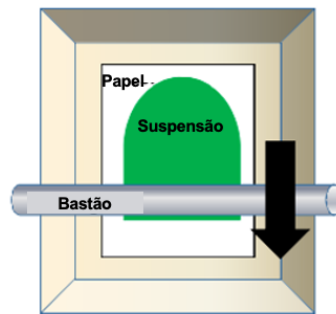
**Fotografia 2 - Contornos das amostras feitos em folhas de papel Kraft antes da aplicação do revestimento**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Para a aplicação, as amostras foram dispostas sobre uma superfície de vidro plana, sem rugosidades e, com o auxílio de uma proveta, foi derramada uma quantidade que variou de 1,5 a 5,0 mL de suspensão na parte superior das amostras, a depender do tamanho destas, e o espalhamento foi realizado utilizando um bastão de vidro, até que toda a superfície da amostra fosse alcançada, retirando-se o excesso para fora das folhas (Figura 12).

**Figura 12 - Desenho esquemático de técnica de espalhamento de filmes usando bastão de vidro**



**Fonte: Adaptado de Rastogi; Samyn (2015)**

A secagem das amostras foi realizada em estufa, por 30 minutos, a 70°C. Em seguida foi aplicada uma segunda camada do revestimento, procedendo-se da mesma forma descrita anteriormente. As amostras foram então recortadas e acondicionadas em estufa por 48 horas a 23°C e 50% de umidade relativa, até prosseguir com os testes (ABNT NBR NM-ISO 187, 2000).

### **4.3 Análises**

#### **4.3.1 Propriedades reológicas**

Os testes de reologia e de coleta da viscosidade aparente foram realizados utilizando um viscosímetro Brookfield DV-III Ultra com o Spindle número 31. Para a viscosidade em estado estacionário, os seguintes parâmetros foram colocados no programa: velocidade inicial 0, velocidade final 150 rpm, seis variações de velocidade dentro deste intervalo (mantendo em cada velocidade por 1 minuto) e coleta de dados a cada 10 segundos. A viscosidade aparente foi obtida pela média das triplicatas em 100 rpm e 25°C.

#### **4.3.2 Gramatura do revestimento**

O teste de gramatura foi conduzido de acordo com a norma NM-ISO 536 (ABNT, 2000). Para cada tratamento foram cortadas 5 amostras de papel com dimensões de 10,0 x 10,0 cm, as quais foram pesadas em balança analítica para obter um valor total correspondente à 500 cm<sup>2</sup> de área de amostragem. Os resultados são expressos em g/m<sup>2</sup>, obtidos através da Equação 2, onde  $m_i$  = massa inicial do corpo-de-prova,  $m_f$  = massa final do corpo-de-prova (após o revestimento) e  $A$  = área do

corpo-de-prova. Desta forma, é possível obter os valores de gramatura do revestimento descontando-se o peso do papel.

$$g = \frac{(m_f - m_i)}{A} \times 10000 \quad (\text{Eq. 2})$$

#### 4.3.3 Homogeneidade do revestimento

Para a avaliação da homogeneidade do revestimento foi utilizada uma adaptação do teste colorimétrico descrito por Marcy (1995, apud CERVI, 2016). Uma solução de corante vermelho alimentício (1% v/v) foi preparada e aplicada sobre a parte revestida das amostras de papel (100 cm<sup>2</sup>) utilizando um pincel até que toda a superfície fosse recoberta com a solução. As amostras foram preparadas em triplicata para cada tratamento e colocadas para secar na vertical em estufa por 1 minuto a 50°C.

Para a avaliação, foram registradas imagens da parte posterior das amostras, sendo o surgimento de manchas considerado como falha na aplicação do revestimento. Para quantificação dos resultados, foi estipulado um índice de homogeneidade (HG) de 1 a 5 em relação a qual porcentagem da superfície foi comprometida, em que o 1 significa que 100% da superfície foi danificada, 3 significa que em torno de 50% da superfície foi comprometida e 5 significa que a superfície não apresentou falhas.

#### 4.3.4 Propriedades mecânicas

A resistência à tração foi determinada utilizando o texturômetro Brookfield (CT3 Texture Analyzer) de acordo com a norma TAPPI 494 (2006). Amostras de dimensões 180 x 25 mm foram cortadas e previamente pesadas antes de serem fixadas ao equipamento (para obtenção dos dados de gramatura do papel). A distância de separação inicial entre as garras foi de 100 mm e a velocidade do teste 0,5 cm/s (Fotografia 3). Foram testadas 10 amostras para cada tratamento em ambas as direções das fibras celulósicas do papel (transversal e longitudinal). Os resultados foram expressados em função da resistência à tração (kN/m) e alongação na ruptura (%).

**Fotografia 3 - Amostra preparada para ensaio mecânico no texturômetro**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

A resistência à tração é a força máxima necessária para romper a amostra pela sua largura, enquanto a elongação na ruptura é dada pela deformação máxima sofrida no corpo de prova antes de sofrer a ruptura, o resultado é dado em porcentagem (%).

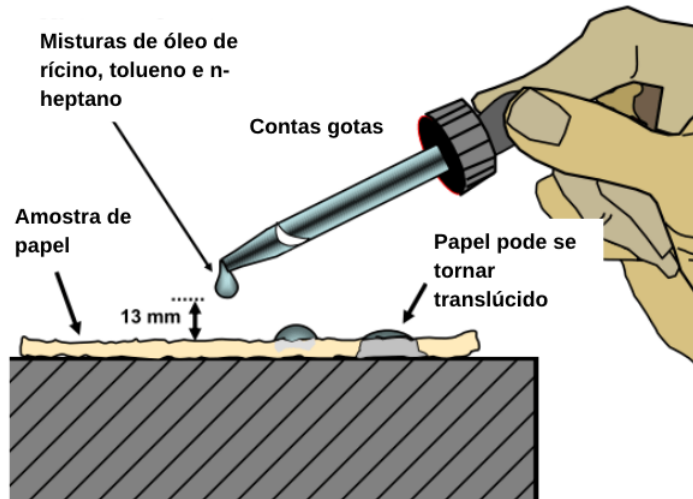
#### 4.3.5 Permeabilidade à óleos e gorduras

A permeabilidade à óleos e gorduras das amostras revestidas foi determinada utilizando a metodologia TAPPI 559 (1996), na qual os resultados de permeabilidade são expressos em função do número kit, que vai de 1 a 12. O número kit deriva das soluções teste preparadas a partir de diferentes concentrações de óleo de rícino, n-heptano e tolueno. Quanto maior o número kit, maior a concentração de n-heptano e tolueno e menor a concentração de óleo de rícino na mistura.

Para cada ensaio, uma gota de solução teste com número kit intermediário foi aplicada sob a superfície revestida da amostra e após 15 segundos a superfície foi limpa utilizando um papel macio (Figura 13). Caso a região fosse danificada apresentando uma mancha e, por consequência, indicando falha no revestimento, a próxima solução teste seria de um número kit inferior. Enquanto se a região não fosse danificada, mantendo suas características inalteradas, a próxima solução teste seria de um número kit superior. Quanto mais alto o número kit ao qual a superfície apresentasse resistência, menor a permeabilidade e maior a resistência contra óleos

e gorduras apresentado por essa amostra, já que conforme o número kit cresce, menor a viscosidade e mais não-polar a solução teste.

**Figura 13 - Desenho esquemático do teste de permeabilidade à óleos e gorduras**



Fonte: Adaptado de Tyagi *et al.* (2018)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Metodologia da superfície de resposta (MSR)

Através da metodologia da superfície de resposta (MSR) foi possível avaliar se o modelo proposto é adequado para prever o comportamento das suspensões e as propriedades dos papéis revestidos. Em posse dos resultados obtidos, pôde-se constatar que a viscosidade das suspensões, a permeabilidade à óleos e gorduras e a homogeneidade dos revestimentos foram impactadas de maneira estatisticamente significativas por variações de concentração dos componentes utilizados, considerando um intervalo de confiança de 95%.

Ao passo que, os resultados de resistência à tração não sofreram impactos estatisticamente significativos por diferentes composições. Pode-se inferir, portanto, que o modelo proposto não apresentou resultados confiáveis para prever o comportamento das propriedades mecânicas ou ainda, que na região de interesse a variação das composições não apresentou impactos significativos. Na Tabela 3 são apresentados os coeficientes para todas as variáveis de resposta.

**Tabela 3 - Coeficientes da regressão do modelo matemático de segunda ordem**

| Coeficientes           | Viscosidade aparente | Resistência à tração (L) | Resistência à tração (T) | Permeabilidade à óleos e gorduras | Homogeneidade do revestimento |
|------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $\beta_0$              | 92,82*               | 35,02*                   | 28,18*                   | 7,79*                             | 3,78*                         |
| <b>Lineares</b>        |                      |                          |                          |                                   |                               |
| $X_1 (\beta_1)$        | 15,41                | -5,84                    | -1,53                    | 2,16                              | 0,54*                         |
| $X_2 (\beta_2)$        | 3,31                 | -6,72                    | -4,62                    | 3,02*                             | 0,32*                         |
| $X_3 (\beta_3)$        | 118,22*              | -2,18                    | -1,74                    | 2,08                              | 0,88*                         |
| <b>Quadráticos</b>     |                      |                          |                          |                                   |                               |
| $X_1.X_1 (\beta_{11})$ | -3,66                | -0,29                    | 5,10                     | -3,10*                            | -0,51*                        |
| $X_2.X_2 (\beta_{22})$ | -1,77                | -2,68                    | -0,49                    | 0,48                              | 0,70*                         |
| $X_3.X_3 (\beta_{33})$ | 55,16                | 2,43                     | 1,00                     | -2,25                             | -0,20                         |
| <b>Interações</b>      |                      |                          |                          |                                   |                               |
| $X_1.X_2 (\beta_{12})$ | 25,07                | -2,48                    | 2,12                     | 1,03                              | 0,05                          |
| $X_2.X_3 (\beta_{23})$ | 0,20                 | -0,04                    | 1,47                     | 1,03                              | -0,35*                        |
| $X_1.X_3 (\beta_{13})$ | -34,81               | -4,91                    | -0,89                    | 0,63                              | 0,35*                         |

Onde  $X_1$  = MFC,  $X_2$  = glicerol e  $X_3$  = HDSP; \*Significativo  $p < 0,05$

Fonte: Autoria própria (2022)

O efeito linear da concentração de HDSP na viscosidade aparente foi a influência mais expressiva dentre as respostas, seguido do efeito quadrático da concentração de MFC na permeabilidade à óleos e gorduras e do efeito linear do glicerol na mesma variável de resposta. Apesar de não tão expressivas quanto as citadas anteriormente, a homogeneidade dos revestimentos foi a variável de resposta

mais influenciada de maneira significativa pelas diferentes composições do nanocompósito, destacando-se os efeitos linear do HDSP, quadrático do glicerol e linear da MFC. As interações entre os componentes não apresentaram efeitos expressivos, sendo que somente a homogeneidade dos revestimentos foi afetada de maneira significativa por estas.

Sendo assim, as funções polinomiais de segunda ordem obtidas para as respostas  $Y_1$  (viscosidade aparente),  $Y_2$  (permeabilidade à óleos e gorduras) e  $Y_3$  (homogeneidade) foram as seguintes:

$$Y_1 = 92,82 + 118,22.X_3 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$Y_2 = 7,79 + 3,02.X_2 - 3,10.X_1^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$Y_3 = 3,78 + 0,54.X_1 + 0,32.X_2 + 0,88.X_3 - 0,51.X_1^2 + 0,70.X_2^2 - 0,35.X_1.X_3 + 0,35.X_2.X_3 \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:  $X_1$  = MFC (%),  $X_2$  = GLY (%) e  $X_3$  = HDSP (%).

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) representa de maneira estatística o comportamento dos dados experimentais em relação à regressão obtida. Quanto maior o coeficiente, que varia de 0 a 1, menor é a variabilidade das respostas e, por consequência, maior é o ajuste dos dados ao modelo (MONTGOMERY; RUNGER, 2009). Com relação ao proposto no trabalho, os maiores  $R^2$  foram obtidos pela equação que prevê o comportamento da resistência à tração (na direção transversal), seguido da viscosidade da suspensão e da homogeneidade do revestimento conforme pode ser observado na Tabela 4.

Um  $R^2$  baixo nem sempre significa um resultado ruim. No caso da homogeneidade dos revestimentos, por exemplo, seus coeficientes em sua maioria apresentaram efeitos estatisticamente significativos. Isto significa que, embora o modelo não seja preciso e apresente resultados com uma variabilidade elevada ( $R^2 = 0,55$ ), a dispersão destes dados segue a linha de tendência apresentada pela regressão. O que não é o caso apresentado pela resistência à tração no lado transversal, já que nenhum de seus coeficientes apresentou significância (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK, 2016).



**Tabela 4 - Fontes de variação dos modelos obtidos e seus coeficientes de determinação ( $R^2$ )**

| Fontes de Variação                         | Viscosidade aparente | Resistência à tração (L) | Resistência à tração (T) | Permeabilidade à óleos e gorduras | Homogeneidade do revestimento |
|--|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $R^2$                                      | 0,6556               | 0,4840                   | 0,6578                   | 0,3606                            | 0,5514                        |
| $F_{\text{CALCULADO}}/F_{\text{TABELADO}}$ | 5,33                 | -                        | -                        | 1,06                              | 26,68                         |
| p do modelo                                | <0,01*               | >0,1                     | >0,1                     | <0,03*                            | <0,03*                        |

\*O modelo apresentou diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ )

Fonte: Autoria própria (2022)

Além disso, não é somente através do  $R^2$  que podem ser feitas conclusões. O coeficiente entre  $F_{\text{CALCULADO}}$  e  $F_{\text{TABELADO}}$  avalia numericamente a qualidade do ajuste de um modelo. Alguns autores argumentam que para ser considerado preditivo, o modelo deve ter  $F_{\text{CALCULADO}}$  4 vezes maior que o  $F_{\text{TABELADO}}$  (BOX; WETZ, 1973). No caso da viscosidade, o  $F_{\text{CALCULADO}}$  foi 5 vezes maior, mostrando que mesmo com um menor ajuste ao modelo, ele foi preditivo, ou seja, a variação nas respostas segue uma tendência observada pelo modelo. Com relação a permeabilidade à óleos e gorduras, o  $F_{\text{CALCULADO}}$  foi apenas 1 vez maior que o  $F_{\text{TABELADO}}$ , enquanto para homogeneidade do revestimento este valor foi quase 27 vezes maior.

Para se obter resultados com um maior ajuste ao modelo, uma nova região de interesse pode ser avaliada, afim de estudar se diferentes faixas de concentração produzem efeitos distintos e aumentar o número de repetições de um mesmo tratamento, afim de reduzir a variabilidade do teste.

## 5.2 Viscosidade aparente e comportamento reológico

Diante das variações de concentração dos componentes propostas pelo DCCR, pôde-se observar comportamentos distintos nas suspensões, principalmente no que diz respeito à sua aplicação sob a superfície do papel.

Nos ensaios com menores valores de viscosidade aparente – 1, 9 e 13 (média de 44,17 cP) – houve dificuldade em realizar o espalhamento das suspensões e as amostras de papel Kraft apresentaram um aspecto “molhado” ao final da aplicação. Já nos ensaios 2, 8 e 14 – maiores valores de viscosidade (média de 226,22 cP), as suspensões formaram uma lâmina de fácil espalhamento, semelhante ao comportamento do silicone, obtendo ao final da aplicação uma característica mais “plastificada”. Os resultados de viscosidade aparente estão indicados na Tabela 5.

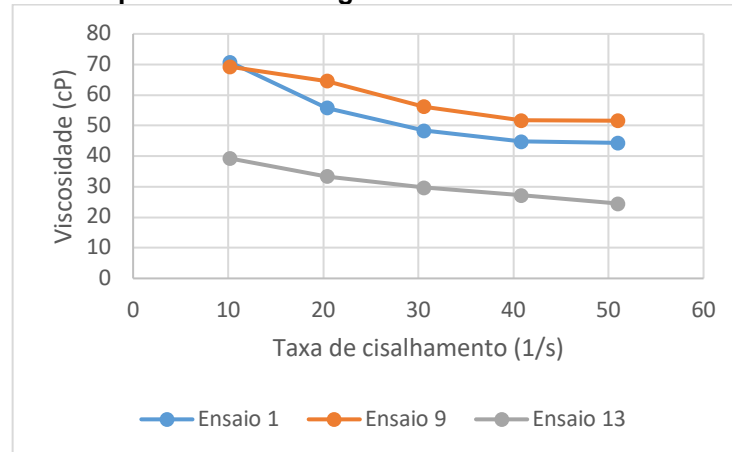
**Tabela 5 - Resultados obtidos pelo DCCR com relação à viscosidade aparente das suspensões**

| Ensaio | Variáveis independentes |         |          | Viscosidade Aparente* (cP) |
|--------|-------------------------|---------|----------|----------------------------|
|        | MFC (%)                 | GLY (%) | HDSP (%) |                            |
| 1      | 0,25                    | 1,00    | 3,50     | 50,59 ± 1,32               |
| 2      | 0,25                    | 1,00    | 4,50     | 221,18 ± 28,82             |
| 3      | 0,25                    | 2,00    | 3,50     | 95,36 ± 7,05               |
| 4      | 0,25                    | 2,00    | 4,50     | 131,40 ± 15,59             |
| 5      | 0,75                    | 1,00    | 3,50     | 70,64 ± 5,60               |
| 6      | 0,75                    | 1,00    | 4,50     | 176,69 ± 16,57             |
| 7      | 0,75                    | 2,00    | 3,50     | 100,61 ± 7,65              |
| 8      | 0,75                    | 2,00    | 4,50     | 201,98 ± 21,06             |
| 9      | 0,08                    | 1,50    | 4,00     | 52,34 ± 2,44               |
| 10     | 0,90                    | 1,50    | 4,00     | 83,36 ± 5,71               |
| 11     | 0,50                    | 0,70    | 4,00     | 66,09 ± 3,17               |
| 12     | 0,50                    | 2,30    | 4,00     | 73,26 ± 4,19               |
| 13     | 0,50                    | 1,50    | 3,20     | 29,57 ± 1,28               |
| 14     | 0,50                    | 1,50    | 4,80     | 255,50 ± 29,09             |
| 15     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 128,02 ± 14,60             |
| 16     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 102,04 ± 15,52             |
| 17     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 65,67 ± 0,85               |
| 18     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 78,34 ± 2,21               |

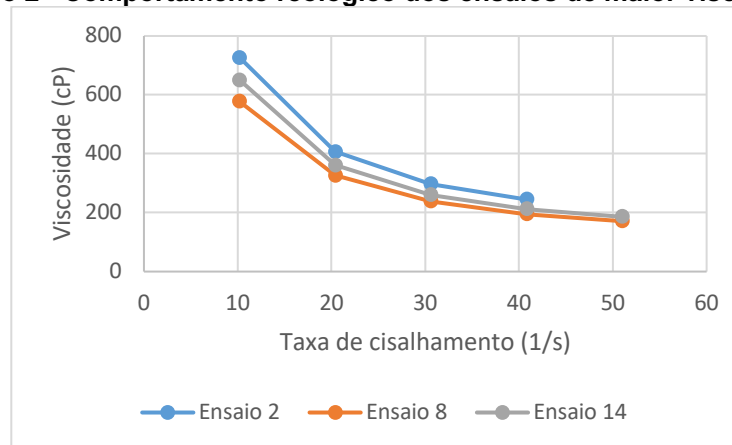
MFC – celulose microfibrilada; GLY – glicerol; e HDSP – amido modificado (%: m/m);  
\*Em 100 rpm

Fonte: Autoria própria (2022)

O comportamento apresentado durante a aplicação pode ser comprovado ao analisar o comportamento reológico das suspensões. Através dos Gráficos 1 e 2 é possível constatar que tanto os ensaios que apresentaram menores valores de viscosidade aparente quanto os ensaios com maiores valores possuem comportamento pseudoplástico pela sua viscosidade decair conforme a taxa de cisalhamento aumenta, característica de fluidos não-Newtonianos. Sendo uma característica mais expressiva nos ensaios 2, 8 e 14. Este é um comportamento desejado ao se trabalhar com nanocompósitos a base de biopolímeros uma vez que podem melhorar a processabilidade destes materiais em condições semelhantes às apresentadas por polímeros sintéticos (TYAGI *et al.*, 2018).

**Gráfico 1 - Comportamento reológico dos ensaios de menor viscosidade**

Fonte: Autoria própria (2022)

**Gráfico 2 - Comportamento reológico dos ensaios de maior viscosidade**

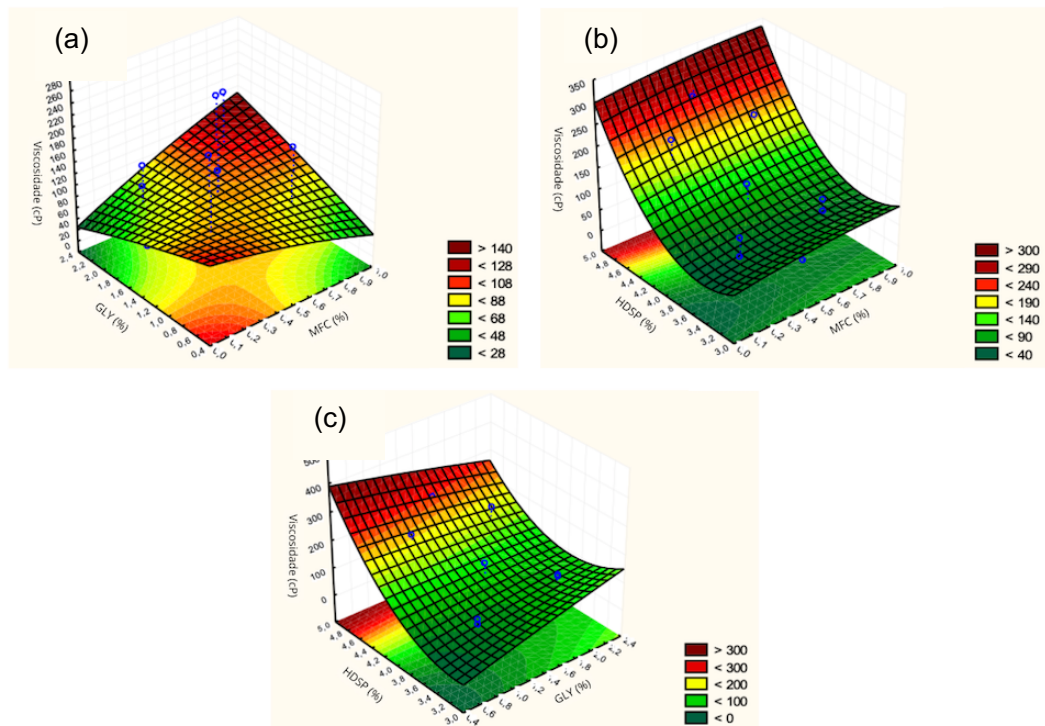
Fonte: Autoria própria (2022)

Segundo a MSR, o HDSP foi a única variável independente que representou um efeito significativo nos resultados de viscosidade aparente, considerando  $p < 0,05$ . Esta influência pode ser observada também nas superfícies de resposta obtidas (Gráfico 3). Em concentrações elevadas de HDSP (entre 4,2 e 5,0%), a viscosidade da suspensão não é afetada de maneira expressiva por variações nas concentrações de MFC, mantendo-se em valores acima de 140 cP, sendo maiores que 300 cP em concentrações próximas a 5,0%. Com relação ao glicerol, em concentrações acima de 2,0%, é possível observar uma discreta diminuição nos valores de viscosidade aparente.

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, uma vez que a formação de redes moleculares mais fortes pode ser obtida através da adição de amido modificado, aumentando a viscosidade aparente das suspensões conforme

aumenta-se a proporção de amido na mistura. Além disso, o HDSP já foi comprovado como um componente que promove melhor processabilidade em filmes e revestimentos e também é comumente utilizado na indústria alimentícia como espessante, justamente por ter essas características (OJOGBO; OGUNSONA; MEKONNEN, 2020). O glicerol, por sua vez, afeta diretamente as interações da cadeia polimérica diminuindo a viscosidade devido às ligações intermoleculares menos organizadas, promovendo maior flexibilidade dos filmes e revestimentos e, portanto, pode reduzir a viscosidade das suspensões (BANGAR *et al.*, 2021).

**Gráfico 3 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na viscosidade aparente das suspensões**



Fonte: Autoria própria (2022)

### 5.3 Gramatura do revestimento

A gramatura é um parâmetro que deve ser investigado ao produzir papéis revestidos uma vez que variações de gramatura impactam nas propriedades mecânicas e de barreira do produto final. Resultados elevados podem ser esperados ao aumentar a concentração dos componentes envolvidos na produção da suspensão, já que desta forma o conteúdo de sólidos também aumentará. Portanto, deve-se haver um equilíbrio entre o peso final do revestimento e as demais propriedades analisadas, pois uma gramatura final muito inferior pode prejudicar as

propriedades de barreira enquanto uma gramatura muito alta pode causar falhas mecânicas (CHI; WANG; CATCHMARK, 2020).

Com relação aos dados obtidos, estes são referentes às duas camadas de suspensão aplicadas sobre a superfície das amostras (Tabela 6). Pode-se observar que um aumento da gramatura pode ser esperado ao aumentar a concentração de todas as três variáveis independentes devido ao aumento do teor de sólidos da suspensão que serão incorporados à superfície do papel após o processo de secagem.

#### **5.4 Propriedades mecânicas**

Na produção de papéis revestidos, um dos principais objetivos é aumentar ou, pelo menos, manter suas propriedades mecânicas para garantir a integridade física dos produtos embalados. Como o papel Kraft não fornece elevada resistência ao impacto, o principal objetivo dos testes mecânicos foi obter características semelhantes ao papel não revestido e avaliar se a adição de MFC otimizaria os resultados. Além disso, a elongação na ruptura foi quantificada como forma de avaliar a influência dos revestimentos na deformação do papel (THOMAS *et al.*, 2020).

Apesar de não ter obtido resultados significativos de acordo com a MSR, os resultados de resistência à tração de amostras sem revestimentos (Ensaio 0) foram comparados com as amostras revestidas nos ensaios 1 a 18 do DCCR como forma de avaliar o objetivo proposto inicialmente. Na direção longitudinal das fibras celulósicas – RT (L) – seis ensaios apresentaram valores iguais ou maiores em comparação com o Ensaio 0, enquanto na direção transversal – RT (T) – dez ensaios apresentaram valores iguais ou maiores, como pode ser visto na Tabela 6.

**Tabela 6 - Resultados obtidos pelo DCCR com relação aos testes de resistência à tração e gramatura**

| Ensaio | Variáveis independentes |         |          | Resistência à tração (L)<br>(kN/m) | Resistência à tração (T)<br>(kN/m) | Gramatura<br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|--------|-------------------------|---------|----------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|        | MFC (%)                 | GLY (%) | HDSP (%) |                                    |                                    |                                  |
| 0      | 0,00                    | 0,00    | 0,00     | 3,76 ± 0,40                        | 3,14 ± 0,44                        | -                                |
| 1      | 0,25                    | 1,00    | 3,50     | 3,74 ± 0,37                        | 3,78 ± 0,58                        | 11,92 ± 3,22                     |
| 2      | 0,25                    | 1,00    | 4,50     | 4,16 ± 0,17                        | 3,27 ± 0,25                        | 12,13 ± 4,49                     |
| 3      | 0,25                    | 2,00    | 3,50     | 3,86 ± 0,33                        | 2,68 ± 0,29                        | 11,52 ± 3,85                     |
| 4      | 0,25                    | 2,00    | 4,50     | 3,46 ± 0,18                        | 2,93 ± 0,17                        | 28,58 ± 3,40                     |
| 5      | 0,75                    | 1,00    | 3,50     | 4,20 ± 0,32                        | 3,21 ± 0,19                        | 16,69 ± 3,07                     |
| 6      | 0,75                    | 1,00    | 4,50     | 3,91 ± 0,27                        | 3,50 ± 0,26                        | 18,46 ± 2,40                     |
| 7      | 0,75                    | 2,00    | 3,50     | 3,10 ± 0,23                        | 3,32 ± 0,19                        | 28,78 ± 1,76                     |
| 8      | 0,75                    | 2,00    | 4,50     | 3,15 ± 0,26                        | 3,35 ± 0,29                        | 32,93 ± 3,21                     |
| 9      | 0,08                    | 1,50    | 4,00     | 3,52 ± 0,21                        | 3,87 ± 0,18                        | 18,74 ± 1,18                     |
| 10     | 0,90                    | 1,50    | 4,00     | 3,05 ± 0,19                        | 3,36 ± 0,23                        | 17,90 ± 4,00                     |
| 11     | 0,50                    | 0,70    | 4,00     | 3,07 ± 0,32                        | 3,21 ± 0,50                        | 20,43 ± 2,96                     |
| 12     | 0,50                    | 2,30    | 4,00     | 3,00 ± 0,08                        | 2,77 ± 0,47                        | 24,67 ± 2,71                     |
| 13     | 0,50                    | 1,50    | 3,20     | 3,47 ± 0,33                        | 2,96 ± 0,18                        | 13,26 ± 3,09                     |
| 14     | 0,50                    | 1,50    | 4,80     | 3,64 ± 0,24                        | 2,81 ± 0,14                        | 22,32 ± 3,37                     |
| 15     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 3,98 ± 0,30                        | 2,78 ± 0,19                        | 17,27 ± 5,14                     |
| 16     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 4,12 ± 0,38                        | 3,01 ± 0,28                        | 10,33 ± 1,84                     |
| 17     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 3,34 ± 0,17                        | 2,39 ± 0,22                        | 25,35 ± 3,86                     |
| 18     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 3,26 ± 0,28                        | 3,48 ± 0,21                        | 22,49 ± 1,23                     |

MFC – celulose microfibrilada; GLY – glicerol; e HDSP – amido modificado (%: m/m)  
(L) – sentido longitudinal das fibras celulósicas; (T) – sentido transversal das fibras celulósicas

Fonte: Autoria própria (2022)

Na direção longitudinal, a RT variou de 3,86 a 4,20 kN/m para amostras com gramatura média de 14,4 g/m<sup>2</sup> (Ensaio 2, 3, 5, 6, 15 e 16), enquanto para amostras com gramatura média de 24,69 g/m<sup>2</sup> (Ensaio 4, 14, 17 e 18) a RT variou de 3,26 a 3,64 kN/m, confirmando o já foi apontado por Chi, Wang & Catchmark (2020) de que a resistência a tração é prejudicada quanto maior for a gramatura do revestimento. Isto porque um excessivo teor de sólidos totais sob a superfície pode tornar o material mais suscetível a fraturas. Ao estudar os efeitos de suspensões de MFC nas propriedades mecânicas de papelão revestido Lavoine, Bras & Desloges (2014) observaram que mesmo em pequena quantidade, a MFC melhorou a resistência mecânica do papelão, possuindo elevada resistência à flexão e à dobra. A gramatura obtida pelos autores ficou em torno de 15 a 20 g/cm<sup>2</sup>, o que corrobora com os melhores resultados obtidos nesta etapa possuírem menos de 15 g/cm<sup>2</sup>.

Os ensaios 2, 5 e 16 apresentaram valores de RT aproximadamente 10% superiores em comparação com as amostras não revestidas. Os melhores resultados foram obtidos pelas amostras produzidas com nanocompósitos possuindo teores de MFC variando entre 0,25 a 0,75%, o que corrobora com o exposto por diversos

autores, de que o componente atua como um agente de reforço somente até um limite máximo de concentração. Ultrapassado este limite, a chance das nanopartículas estarem mal dispersas na suspensão aumenta, causando um acúmulo e aglomeração destas em algumas regiões, causando falhas (HUBBE *et al.*, 2017; LAVOINE *et al.*, 2015; MONDAL, 2018).

No caso das amostras referentes à direção transversal das fibras celulósicas, estas não apresentaram o mesmo comportamento das anteriores, mostrando pouca ou nenhuma relação com os resultados de gramatura. Os ensaios 1 e 9 apresentaram ganhos de força superiores a 20% em relação às amostras não revestidas, com gramaturas de 11,92 e 18,74 g/m<sup>2</sup>. Em média, a gramatura das amostras com melhores resultados de RT em comparação com o Ensaio 0 é de 20,05 g/m<sup>2</sup> (Ensaio 1, 2, 5 a 11 e 18) onde os valores de RT variaram de 3,21 a 3,87 kN/m. Neste caso, a direção das fibras celulósicas do papel contribuiu mais para o resultado dos ensaios do que a própria composição do revestimento e por isso apresentaram maiores valores de resistência do que das amostras produzidas na direção longitudinal das fibras.

Os resultados de alongação na ruptura, dados em função da porcentagem de alongamento das amostras, são apresentados na Tabela 7. Todos os ensaios com amostras revestidas apresentaram valores de alongação na ruptura maiores que as amostras sem revestimento mostrando que os revestimentos contribuíram para melhorar o alongamento do papel antes de sofrer a ruptura. As amostras produzidas na direção transversal das fibras celulósicas mostraram-se capazes de suportar maiores deformações ao aplicar carga sobre estas em comparação com as amostras da direção longitudinal. Isto evidencia que a direção das fibras exerce grande influência nos resultados de propriedades mecânicas, conforme já observado nos resultados de resistência à tração.

**Tabela 7 – Resultados de alongação na ruptura obtidos pelo DCCR**

| Ensaio | Variáveis independentes |         |          | Alongação na ruptura (L) (%) | Alongação na ruptura (T) (%) |
|--------|-------------------------|---------|----------|------------------------------|------------------------------|
|        | MFC (%)                 | GLY (%) | HDSP (%) |                              |                              |
| 0      | 0,00                    | 0,00    | 0,00     | 3,61 ± 0,0041                | 5,13 ± 0,0076                |
| 1      | 0,25                    | 1,00    | 3,50     | 5,12 ± 0,0061                | 7,22 ± 0,0086                |
| 2      | 0,25                    | 1,00    | 4,50     | 5,11 ± 0,0037                | 7,21 ± 0,0072                |
| 3      | 0,25                    | 2,00    | 3,50     | 4,64 ± 0,0057                | 6,25 ± 0,0065                |
| 4      | 0,25                    | 2,00    | 4,50     | 4,82 ± 0,0069                | 7,19 ± 0,0062                |
| 5      | 0,75                    | 1,00    | 3,50     | 5,00 ± 0,0033                | 8,03 ± 0,0080                |
| 6      | 0,75                    | 1,00    | 4,50     | 4,84 ± 0,0052                | 7,05 ± 0,0131                |
| 7      | 0,75                    | 2,00    | 3,50     | 4,57 ± 0,0033                | 7,59 ± 0,0022                |
| 8      | 0,75                    | 2,00    | 4,50     | 4,77 ± 0,0052                | 7,95 ± 0,0041                |
| 9      | 0,08                    | 1,50    | 4,00     | 4,55 ± 0,0026                | 8,01 ± 0,0051                |
| 10     | 0,90                    | 1,50    | 4,00     | 3,81 ± 0,0033                | 7,16 ± 0,0040                |
| 11     | 0,50                    | 0,70    | 4,00     | 5,38 ± 0,0156                | 7,01 ± 0,0052                |
| 12     | 0,50                    | 2,30    | 4,00     | 4,98 ± 0,0096                | 6,62 ± 0,0192                |
| 13     | 0,50                    | 1,50    | 3,20     | 4,55 ± 0,0101                | 6,36 ± 0,0022                |
| 14     | 0,50                    | 1,50    | 4,80     | 6,14 ± 0,0154                | 6,28 ± 0,0078                |
| 15     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 4,48 ± 0,0090                | 6,60 ± 0,0025                |
| 16     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 6,31 ± 0,0160                | 6,92 ± 0,0075                |
| 17     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 5,03 ± 0,0121                | 5,95 ± 0,0100                |
| 18     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 4,57 ± 0,0105                | 7,53 ± 0,0065                |

**MFC – celulose microfibrilada; GLY – glicerol; e HDSP – amido modificado (%: m/m) (L) – sentido longitudinal das fibras celulósicas; (T) – sentido transversal das fibras celulósicas**

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Os Ensaio 11, 14 e 16, apresentaram os maiores valores de alongação das amostras longitudinais. Neles, a proporção de HDSP foi superior à 4,0% e a de MFC foi de 0,50% em todos os três ensaios, o que pode sugerir que acima desta concentração, a MFC pode impactar negativamente na alongação, podendo resultar em fraturas com menores porcentagens de alongamento. Já no caso das amostras transversais, os melhores resultados foram obtidos pelos Ensaio 5, 8 e 9, todos acima de 7,95%. Neste caso, as composições dos revestimentos aplicados foram diversas entre si, comprovando que a direção das fibras contribuiu mais que o próprio revestimento no resultado elevado de alongação.

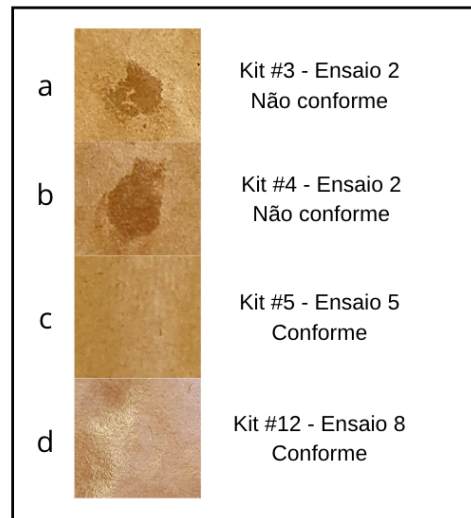
## 5.5 Permeabilidade à óleos e gorduras

A Figura 14 mostra superfície de algumas amostras após o teste de permeabilidade à óleos e gorduras. Depois de tratar o papel revestido com a solução teste, um “conforme” significa que não foram detectadas manchas escuras na superfície, indicando que a solução não penetrou no papel, enquanto um “não conforme” é indicado pelo aparecimento de manchas escuras, atravessando o papel. As Figuras 14a e 14b mostram testes reprovados para as soluções teste com números



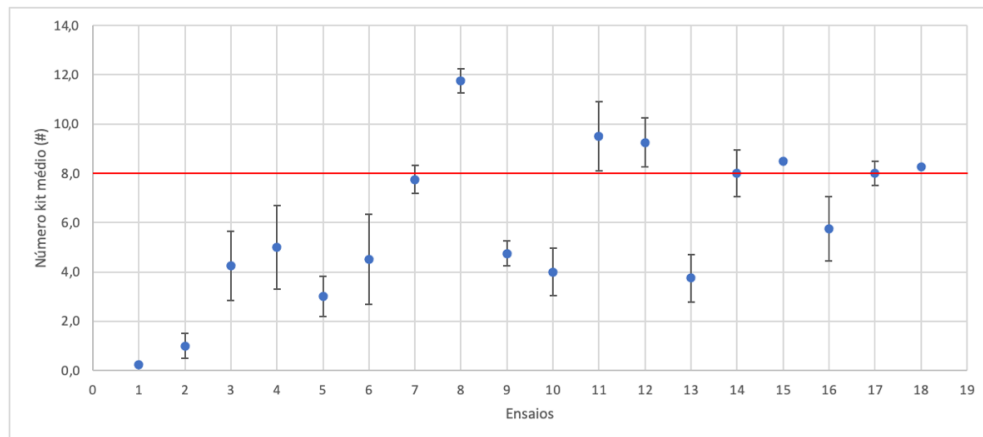
kit 3 e 4, ambas para o Ensaio 2. As Figuras 14c e 14d mostram os Ensaio 5 e 8, que passaram no teste para as soluções teste com números kit 5 e 12.

**Figura 14 - Exemplos de ensaios reprovados e em conformidade de acordo com as soluções teste aplicadas**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

O Gráfico 4 mostra os resultados dos números kit médios para todos os tratamentos. Os Ensaio 7, 8, 11, 12, 14, 15, 17 e 18, ou seja, 44% do total, podem ser considerados resistentes contra óleos e gorduras, pois apresentaram resistência às soluções teste acima do número kit 8 (TYAGI *et al.*, 2018). Ou seja, com a aplicação de revestimentos baseados em nanocompósitos de HDSP e MFC foram produzidos papéis Kraft impermeáveis à gordura, tornando possível a sua utilização como embalagens de alimentos destinados a consumo rápido, como pipoca, pastel ou batata frita, ou ainda, para comercialização de alimentos semiúmidos que possuam altos teores de gordura, por exemplo, biscoitos e petiscos para cães.

**Gráfico 4 - Gráfico contendo os resultados de número kit médio para todos os ensaios**

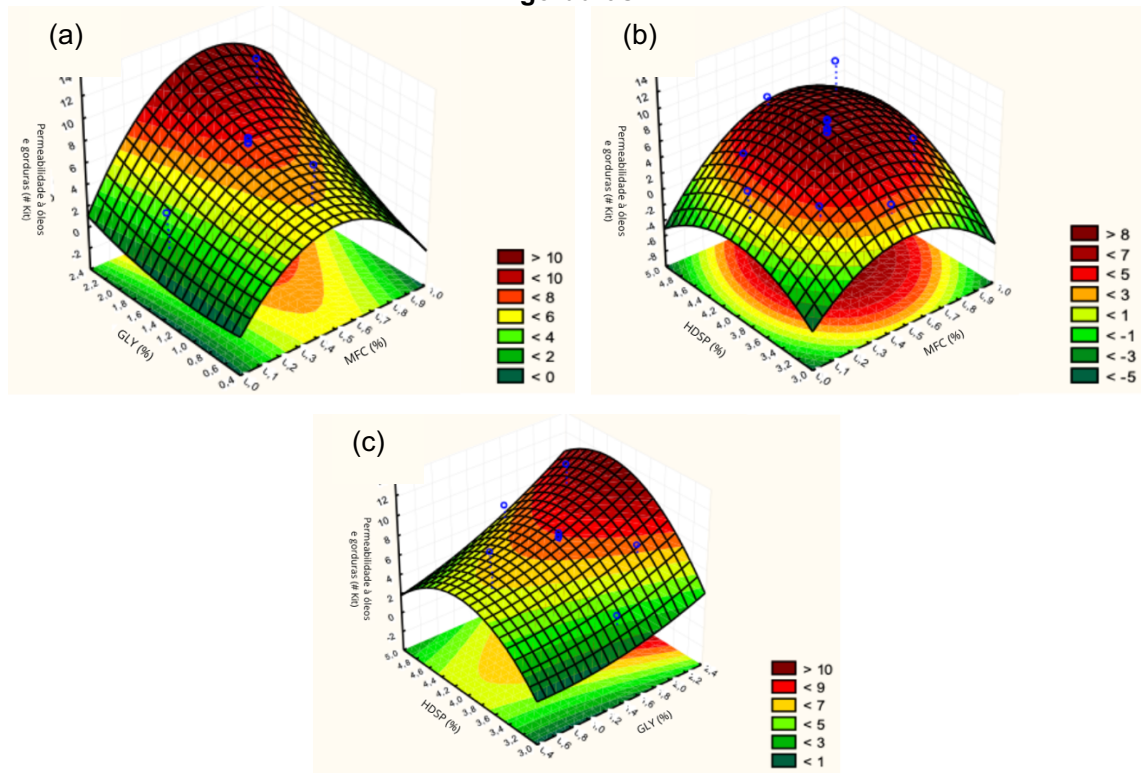
**Fonte: Autoria própria (2022)**

Os nanocompósitos que apresentaram resistência acima do número kit 8 quando aplicados à superfície do papel possuíam em sua composição concentrações de HDSP e MFC superiores a 4,0 e 0,5%, respectivamente. Sendo que, o melhor resultado foi apresentado pelo Ensaio 8, pois nenhuma das soluções teste causou danos à superfície do papel revestido, resultado que pode ser comparado à resistência oferecida por revestimentos a base de polietileno (SHANKAR; RHIM, 2018).

O Ensaio 8 também apresentou uma das maiores viscosidades aparentes (201,98 cP) e a maior gramatura (32,93 g/m<sup>2</sup>). Segundo os autores Chi, Wang & Catchmark (2020) e Tyagi *et al.* (2018), uma alta resistência à óleos e gorduras pode estar relacionada a valores elevados de gramatura e a alta energia coesiva apresentada por nanocompósitos, uma vez que estes não possuem afinidade com substâncias apolares. Os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com esta teoria, uma vez que a gramatura das amostras mais resistentes ficou entre 17,27 e 32,93 g/m<sup>2</sup> (com uma média de 24,28 g/m<sup>2</sup>).

O Gráfico 5 mostra as superfícies de resposta obtidas pela MSR, nas quais pode-se constatar que, números kit elevados podem ser esperados de amostras revestidas com suspensões que possuem concentrações intermediárias de HDSP e MFC e concentrações elevadas de GLY.

**Gráfico 5 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na permeabilidade à óleos e gorduras**



Fonte: Aatoria própria (2022)

A barreira proporcionada pela MFC já foi estudada por diversos autores, os quais afirmam que devido a formação de uma rede coesa e bastante densa, resultante da presença de domínios amorfos e cristalinos na sua estrutura, existe uma menor tendência no surgimento de fraturas no filme formado pelo revestimento, tornando-o mais resistente à passagem de óleos e gorduras (LAVOINE *et al.*, 2012; TYAGI *et al.*, 2018).

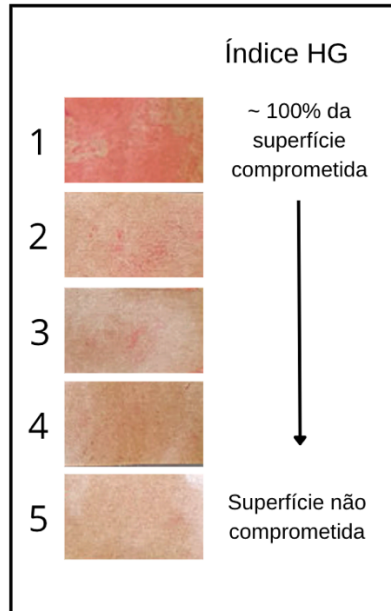
Além disso, é importante ressaltar que, na região de interesse estudada, os elevados teores de glicerol não apresentaram influência negativa nas propriedades de barreira, o que está em desacordo com a teoria de que os plastificantes podem enfraquecer as ligações intermoleculares entre biopolímeros e nanopartículas, abrindo caminhos alternativos para passagem de óleos e gorduras (HUBBE *et al.*, 2017; MISHRA *et al.*, 2018).

## 5.6 Homogeneidade do revestimento

O índice de homogeneidade (HG) consiste em uma escala arbitrária de valores que vão de 1 a 5, na qual 1 corresponde a uma amostra que tem sua superfície posterior aproximadamente 100% comprometida pela aplicação da solução colorida

na superfície revestida. Já o número 5 corresponde a uma amostra cujo verso não foi comprometido pela aplicação de solução colorida, conforme mostrado na Figura 15.

**Figura 15 - Índices atribuídos à homogeneidade apresentada pelos revestimentos**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

A gramatura é um fator que pode ter influência na homogeneidade apresentada pelo revestimento, pois as amostras com índice HG de 5 apresentaram em média  $25,83 \text{ g/m}^2$  enquanto as com índice inferior a 3 apresentaram média de  $12,84 \text{ g/m}^2$  (Tabela 8). Os resultados também sugerem que, em concentrações acima de 4,0%, o HDSP proporciona uma superfície homogênea para o substrato utilizado no presente trabalho, já que as amostras de papel revestidas com suspensões contendo ao menos 4,0% de HDSP apresentaram índice HG maior que 4. Portanto, quanto maior a gramatura do revestimento e mais alto o teor de sólidos, considerando a matriz polimérica como HDSP, um filme mais homogêneo e com menos defeitos será obtido.

**Tabela 8 - Resultados dos testes de permeabilidade à óleos e gorduras e homogeneidade dos revestimentos obtidos pelo DCCR**

| Ensaio | Variáveis independentes |         |          | Número kit (#) | Índice HG |
|--------|-------------------------|---------|----------|----------------|-----------|
|        | MFC (%)                 | GLY (%) | HDSP (%) |                |           |
| 1      | 0,25                    | 1,00    | 3,50     | 0              | 3         |
| 2      | 0,25                    | 1,00    | 4,50     | 1              | 3         |
| 3      | 0,25                    | 2,00    | 3,50     | 4              | 2         |
| 4      | 0,25                    | 2,00    | 4,50     | 5              | 4         |
| 5      | 0,75                    | 1,00    | 3,50     | 3              | 4         |
| 6      | 0,75                    | 1,00    | 4,50     | 5              | 4         |
| 7      | 0,75                    | 2,00    | 3,50     | 8              | 5         |
| 8      | 0,75                    | 2,00    | 4,50     | 12             | 5         |
| 9      | 0,08                    | 1,50    | 4,00     | 5              | 4         |
| 10     | 0,90                    | 1,50    | 4,00     | 4              | 3         |
| 11     | 0,50                    | 0,70    | 4,00     | 10             | 5         |
| 12     | 0,50                    | 2,30    | 4,00     | 9              | 5         |
| 13     | 0,50                    | 1,50    | 3,20     | 4              | 3         |
| 14     | 0,50                    | 1,50    | 4,80     | 8              | 5         |
| 15     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 9              | 4         |
| 16     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 6              | 4         |
| 17     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 8              | 4         |
| 18     | 0,50                    | 1,50    | 4,00     | 8              | 4         |

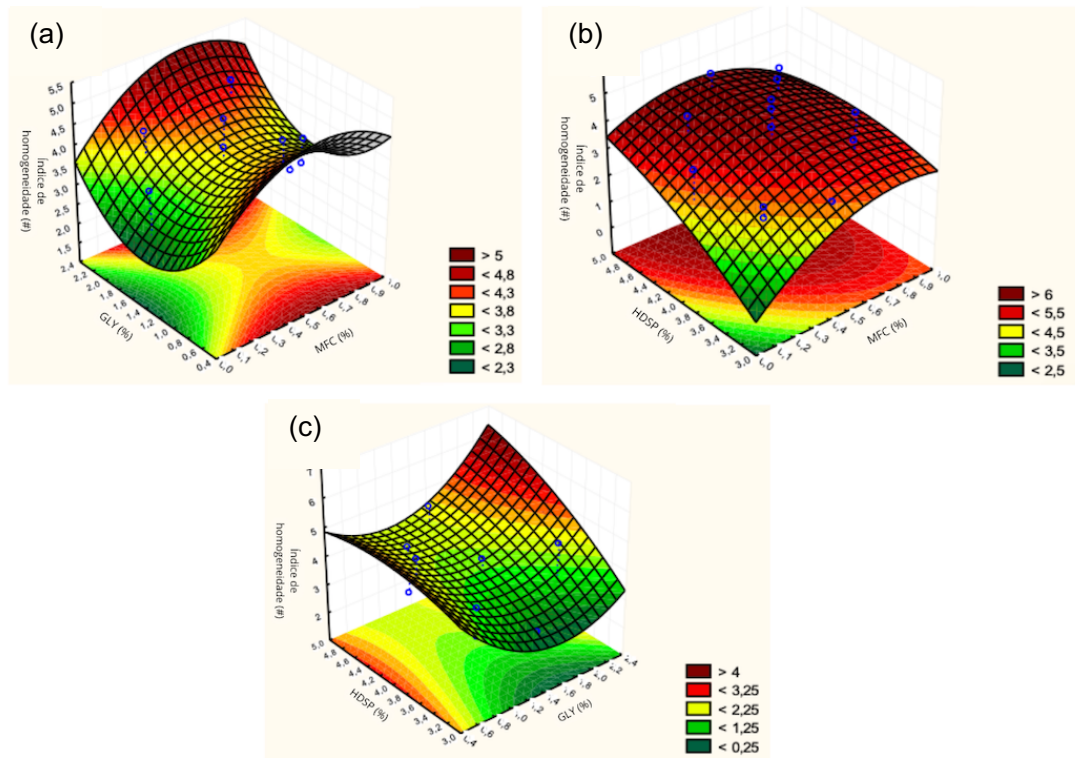
(%: m/m)

Fonte: Aatoria própria (2022)

Além disso, todas as amostras que tiveram seu verso não comprometido pela solução colorida foram aquelas com pelo menos 0,50% de MFC, mas menos de 0,75%, indicando que a presença de domínios cristalinos na nanocelulose promove ligações fortes e a formação de uma rede coesa no nanocompósito e, por consequência, maior homogeneidade quando aplicada como revestimento. Este resultado também evidencia que em concentrações muito elevadas a MFC pode impactar negativamente as propriedades finais apresentadas pelo papel revestido, conforme já observado por diversos pesquisadores, devido ao efeito de aglomeração das nanopartículas (HUBBE *et al.*, 2017; MONDAL, 2018).

O comportamento da variável de resposta frente às variações na composição dos revestimentos pode ser melhor observado através das superfícies de resposta obtidas (Gráfico 6). Nos Gráficos 6a e 6c tem-se que respostas maximizadas podem ser esperadas em variadas concentrações de MFC e HDSP, porém o GLY deve ser utilizado com cautela pois em concentrações intermediárias pode atuar enfraquecendo as ligações entre o amido e a nanocelulose, resultando em superfícies menos homogêneas.

**Gráfico 6 - Efeitos estimados dos fatores (HDSP, MFC e GLY) na homogeneidade**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Em geral, as amostras que apresentaram melhores resultados de permeabilidade à óleos e gorduras e índice HG apresentaram pobres propriedades mecânicas. Isto pode ser explicado por diversos fatores, sendo o principal destes envolvendo a concentração de MFC, uma vez que é comumente utilizada como agente de reforço em nanocompósitos. É possível que o limite superior de concentração utilizado no trabalho tenha sido insuficiente para promover o fortalecimento do papel, porém nas concentrações aplicadas e com o método de preparo utilizado, as nanopartículas se dispersaram de maneira a fornecer uma estrutura bastante homogênea em grande parte dos ensaios.

Como sugestão para trabalhos futuros, novas regiões de interesse podem ser pesquisadas a fim de avaliar os impactos de teores mais elevados de MFC na resistência à tração do papel Kraft.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho tornou possível a elaboração de papéis Kraft revestidos com um nanocompósito formado por amido modificado (HDSP), celulose microfibrilada (MFC) e glicerol (GLY) para aplicação em embalagens. O revestimento produzido no Ensaio 8 apresentou as melhores propriedades de barreira sendo indicado, portanto, para aplicação em embalagens de alimentos para consumo rápido focando, principalmente, em alimentos com altos teores de gordura, uma vez que o revestimento produzido se mostrou eficaz na contenção de compostos apolares.

Além disso, os revestimentos produzidos apresentaram, em geral, uma boa homogeneidade e superfícies uniformes, evidenciando que a metodologia utilizada para a aplicação em laboratório foi eficiente. Para a aplicação em larga escala, o comportamento reológico das suspensões possui características favoráveis, apresentando comportamento pseudoplástico.

Apesar dos dados experimentais não se apresentarem bem ajustados ao modelo proposto, foi possível observar a influência das variáveis de controle nas respostas selecionadas através das superfícies de resposta obtidas. Como principais conclusões tem-se que: (i) teores acima de 4,0% de HDSP produzem suspensões mais viscosas e revestimentos mais uniformes com maior resistência à óleos e gorduras; (ii) altos teores de GLY diminuem a viscosidade e podem contribuir na resistência à óleos e gorduras; (iii) a MFC se mostrou mais eficiente nas propriedades de barreira em concentrações intermediárias (entre 0,50 e 0,75%); e (iv) gramaturas de revestimento inferiores à 20 g/m<sup>2</sup> afetam positivamente as propriedades mecânicas e negativamente as de barreira.

Para trabalhos futuros sugere-se a avaliação de outras regiões de interesse, para estudar como um incremento nos teores de MFC impactaria nas respostas, realizar testes de estabilidade térmica e biodegradabilidade das embalagens, realizar a caracterização morfológica das superfícies e avaliar a possibilidade de incorporar óleos ou extratos naturais encapsulados para tornar a embalagem ativa.

## REFERÊNCIAS

- ABNT NBR NM-ISO 187. **Papel, cartão e pastas celulósicas - atmosfera normalizada para condicionamento e ensaio e procedimento de controle da atmosfera e condicionamento das amostras.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil, 2000.
- ABNT NBR NM-ISO 536. **Papel e cartão - determinação de gramatura.** Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil, 2000.
- ARRIETA, M. P. et al. Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 265–275, 2015.
- AZEREDO, H. M. C.; ROSA, M. F.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 664–671, 2017.
- BANGAR, S. P. et al. Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: a review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 30, n. July, p. 100743, 2021.
- BAYATI, F.; BOLUK, Y.; CHOI, P. Diffusion behavior of water at infinite dilution in hydroxypropyl xylan films with sorbitol and cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1305–1311, 2014.
- BIDEAU, B.; LORANGER, E.; DANEAULT, C. Nanocellulose-polypyrrole-coated paperboard for food packaging application. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, n. June, p. 128–133, 1 out. 2018.
- BIERBAUM, R. et al. Novel entities and technologies: environmental benefits and risks. **Environmental Science and Policy**, v. 105, p. 134–143, 2020.
- BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- BOX, G. E. P. .; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. Madison: [s.n.].
- CADER MHD HANIFFA, M. A. et al. Review of bionanocomposite coating films and their applications. **Polymers**, v. 8, n. 7, p. 1–33, 2016.
- CERVI, C. M. B. **Papel cartão revestido com filmes de gelatina e quitosana**



**aditivados com extrato etanólico de própolis e cúrcuma para embalagem de alimentos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

CHENG, Y. et al. Effect of gelatin Bloom values on the physicochemical properties of starch/gelatin–beeswax composite films fabricated by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, n. November, p. 106466, 2020.

CHI, K.; WANG, H.; CATCHMARK, J. M. Sustainable starch-based barrier coatings for packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 103, n. October 2019, p. 105696, 2020.

DO VAL SIQUEIRA, L. et al. Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives. **Current Opinion in Food Science**, v. 38, p. 122–130, 2021.

DOBY, D. Ripples. **I am her tribe**, 2018.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080–2092, 2000.

DURY-BRUN, C. et al. Properties of treated papers and plastic film influencing ethyl ester transfer. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 1, p. 114–125, 2008.

HASSAN, E. A. et al. Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 219–226, 2016.

HERRERA, M. A.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Barrier and mechanical properties of plasticized and cross-linked nanocellulose coatings for paper packaging applications. **Cellulose**, v. 24, n. 9, p. 3969–3980, 2017.

HUBBE, M. A. et al. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: a review. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 2143–2233, 2017.

HUBBE, M. A.; PRUSZYNSKI, P. Greaseproof paper products: a review emphasizing ecofriendly approaches. **BioResources**, v. 15, n. 1, p. 1978–2004, 2020.

IBÁ, I. B. DE Á. **Pulp and paper industry in Brazil and in the world – an overview.** [s.l: s.n.].

JIN, K. et al. Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 168, p. 331–338, 2021.

JOHANSSON, C. et al. Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications - a review of recent developments. **BioResources**, v. 7, n. 2, p. 2506–2552, 2012.

JUNG, J. et al. One-step synthesis of starch-silver nanoparticle solution and its application to antibacterial paper coating. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 2285–2290, 2018.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: a review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 2017.

KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE; HERNANDEZ, J. A. **Polpa e papel**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná (UFPR), , 2013.

KOPPOLU, R. et al. Continuous processing of nanocellulose and polylactic acid into multilayer barrier coatings. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 12, p. 11920–11927, 2019.

KROCHTA, J. M. Food packaging. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Eds.). . **Handbook of food engineering**. 2. ed. [s.l.] CRC Press: Taylor & Francis Group, 2007. p. 847–928.

LAROTONDA, F. D. S. et al. Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 394–402, 2005.

LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–764, 2012.

LAVOINE, N. et al. Antibacterial paperboard packaging using microfibrillated cellulose. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 9, p. 5590–5600, 2015.

LI, H. et al. Starch and its derivatives for paper coatings: a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, n. January, p. 213–227, 2019.

LIU, J. et al. Soluble soybean polysaccharide/nano zinc oxide antimicrobial nanocomposite films reinforced with microfibrillated cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 159, p. 793–803, 2020.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MENZEL, C.; KOCH, K. Impact of the coating process on the molecular structure of starch-based barrier coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, p. n/a-n/a, 2014.

MISHRA, R. K. et al. Recent progress in selected bio-nanomaterials and their engineering applications: an overview. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 3, p. 263–288, 2018.

MISHRA, R. K.; SABU, A.; TIWARI, S. K. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: status and prospect. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 949–978, 2018.

MONDAL, S. Review on nanocellulose polymer nanocomposites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 13, p. 1377–1391, 2018.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. In: 4<sup>a</sup> ed ed. [s.l.] LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009. p. 266.

MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2016.

NECHITA, P.; ROMAN (IANA-ROMAN), M. Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. **Coatings**, v. 10, n. 6, p. 566, 2020.

NI, S. et al. Starch-based flexible coating for food packaging paper with exceptional hydrophobicity and antimicrobial activity. **Polymers**, v. 10, n. 11, 2018.

NOORBAKHSH-SOLTANI, S. M.; ZERAFAT, M. M.; SABBAGHI, S. A comparative study of gelatin and starch-based nano-composite films modified by nano-cellulose and chitosan for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, n. January, p. 48–55, 2018.

NUNES, T. C. **Otimização dos parâmetros da flotação de minério de ferro utilizando metodologia de superfície de resposta.** [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2019.

OJOGBO, E.; OGUNSONA, E. O.; MEKONNEN, T. H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. **Materials Today Sustainability**, v. 7–8, p. 100028, 2020.

ORTIZ, C. M. et al. Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films based on soy protein and clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 79, p. 416–427, 2018.

PHILIPP, P.; D' ALMEIDA, M. L. . **Celulose e papel.** 2. ed. [s.l: s.n.]. v. 1

RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. Bio-based coatings for paper applications. **Coatings**, v. 5, n. 4, p. 887–930, 2015.

ROBERT, N. T. F. **Paper packaging production.** Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro – REDETEC, , 2007.

SAAD, A. DE S. **Estudo da qualidade do papel kraft em função da variação de fibra reciclada.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2018.

SABERI, B. et al. Optimization of physical and optical properties of biodegradable edible films based on pea starch and guar gum. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 342–352, 2016.

SCAFFARO, R. et al. Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: a short review. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019.

SHAH, U. et al. Art and science behind modified starch edible films and coatings: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Antimicrobial wrapping paper coated with a ternary blend of carbohydrates (alginate, carboxymethyl cellulose, carrageenan) and grapefruit seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, n. May, p. 92–101, 2018.

SOGUT, E.; SEYDIM, A. C. Development of chitosan and polycaprolactone based active bilayer films enhanced with nanocellulose and grape seed extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 195, n. April, p. 180–188, 2018.

SUN, S. et al. Effects of low polyhydroxyalkanoate content on the properties of films based on modified starch acquired by extrusion blowing. **Food Hydrocolloids**, v. 72, p. 81–89, 2017.

SVAGAN, A. J.; HEDENQVIST, M. S.; BERGLUND, L. Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3–4, p. 500–506, 2009.

TANG, Y. et al. Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: rheological behavior and surface application to cellulosic paper. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 752–759, 2016.

TAPPI. **TAPPI 494: Tensile properties of paper and paperboard**: using constant rate of elongation apparatus, 2006.

TAPPI. **TAPPI 559: Grease resistance test for paper and paperboard**, 1996.

THOMAS, P. et al. Comprehensive review on nanocellulose: recent developments, challenges and future prospects. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 110, n. April, p. 103884, 2020.

TIAN, S. et al. Preparation and characteristics of starch esters and its effects on dough physicochemical properties. **Journal of Food Quality**, v. 2018, 2018.

TOLENTINO, N. M. DE C. **Processos químicos industriais**: matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão. 1 Edição ed. São Paulo: Érica, 2015.

TYAGI, P. et al. High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. **Cellulose**, v. 25, n. 6, p. 3377–3391, 2018.

VAEZI, K.; ASADPOUR, G.; SHARIFI, S. H. Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging paper. **Polymer Testing**, v. 80, 1 dez. 2019.

WANG, X. et al. Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 240, n. 16, 2020.

YANG, S. et al. Surface treatment of cellulosic paper with starch-based composites reinforced with nanocrystalline cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 36, p. 13980–13988, 2014.

ZANELA, J. et al. Modified starches on the properties of extruded biodegradable materials of starch and polyvinyl alcohol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 12, p. 3211–3220, 2020.

ZHAI, X. et al. Effects of high starch content on the physicochemical properties of starch/PBAT nanocomposite films prepared by extrusion blowing. **Carbohydrate Polymers**, v. 239, n. March, p. 116231, 2020.