



WESLEY DE OLIVEIRA

**PAPEL KRAFT REVESTIDO COM COLÁGENO, GLÚTEN DE
TRIGO E NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

LAVRAS – MG

2022

WESLEY DE OLIVEIRA

**PAPEL KRAFT REVESTIDO COM COLÁGENO, GLÚTEN DE TRIGO E
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

LAVRAS – MG

2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Oliveira, Wesley de.

Papel kraft revestido com colágeno, glúten de trigo e
nanofibrilas de celulose / Wesley de Oliveira. - 2022.

65 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Proteínas. 2. Microfibrilas de celulose. 3. Propriedades de
barreira. I. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. II. Título.

WESLEY DE OLIVEIRA

**PAPEL KRAFT REVESTIDO COM COLÁGENO, GLÚTEN DE TRIGO E
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

**KRAFT PAPER COATED WITH COLLAGEN, WHEAT GLUTEN AND
CELLULOSE NANOFIBRILS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 10/02/2022.

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli UFLA

Dra. Camila Soares Fonseca UFLA

Dra. Iara Fontes Demuner UFV

Dr. José Benedito Guimarães Júnior UFLA

Dr. Mario Guimarães Junior CEFET-MG

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Orientador

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo apoio.

Aos amigos e colegas do laboratório de nanotecnologia florestal pela ajuda.

Ao orientador e coordenador Gustavo pela paciência e ensinamentos.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Biomateriais pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

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

RESUMO

O papel é altamente higroscópico e poroso, influenciando nas propriedades de barreira e limitando sua utilização. Polímeros naturais, como o colágeno, glúten de trigo e nanofibrilas de celulose (NFC) apresentam potencial para revestir papel, possibilitando aumento das propriedades de barreira. Os papéis não possuem propriedades suficientes de barreira para preservar as mercadorias da deterioração. Diante disso, o objetivo deste trabalho produzir papéis revestidos e avaliar o efeito do revestimento de duas camadas no papel *kraft* com suspensões de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) com teores de 2 e 4%, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) com teores de 2 e 4%. Obteve-se as gramaturas de recobrimento 5, 10, 15, 20 e 25 g/m². Avaliou-se a gramatura, a espessura, a resistência a óleo, absorção de água (COBB), a molhabilidade, a taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) e a morfologia (MEV) dos papéis revestidos, que foram comparados ao papel *kraft* de referência (80 g/m²). As imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos papéis revestidos mostraram uma redução significativa dos espaços vazios presentes no papel *kraft* de referência sem revestimento. A resistência a óleo aumentou para os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em relação ao papel sack kraft de referência, aumentou para os papéis revestidos com glúten de trigo com gramaturas de 20 e 25 g/m² e para o papel revestido com glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2% de gramatura 25 g/m². A absorção de água (COBB) diminuiu para os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%), porém para os papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) a absorção de água aumentou em relação ao papel *kraft* de referência. A molhabilidade aumentou para todos os revestimentos, pois seus ângulos de contato foram menores que o do papel de referência (106,18°), ficando abaixo de 90°, demonstrando que todos os revestimentos são hidrofílicos. Ocorreu a redução de TPVA e PVA em todos os papéis revestidos em comparação com o papel *kraft* de referência (80 g/m²). Os melhores resultados de TPVA e PVA foram observados para o revestimento de colágeno com gramatura 20 g/m² e para o glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramatura 25 g/m², o que ocasionou uma diminuição na permeação de gases. Pode-se concluir que o revestimento de colágeno apresentou os melhores resultados na diminuição da absorção de água e aumento da resistência ao óleo, podendo então atuar como material de revestimento de papéis.

Palavras-chave: Proteínas, Microfibrilas de celulose, Embalagens, Propriedades de barreira, Molhabilidade, Resistência a óleo.

ABSTRACT

Paper is highly hygroscopic and porous, influencing barrier properties and limiting its use. Natural polymers such as collagen, wheat gluten and cellulose nanofibrils (NFC) have the potential to coat paper, enabling increased barrier properties. Papers do not have sufficient barrier properties to preserve goods from spoilage. Therefore, the objective of this work is to produce coated papers and evaluate the effect of two-layer coating on kraft paper with collagen suspensions, collagen with cellulose nanofibrils (C/NFC) with contents of 2 and 4%, wheat gluten and gluten of wheat with cellulose nanofibrils (G/NFC) with contents of 2 and 4%. Coating weights of 5, 10, 15, 20 and 25 g/m² were obtained. The weight, thickness, oil resistance, water absorption (COBB), wettability, water vapor transmission rate (TPVA) and morphology (MEV) of coated papers were evaluated, which were compared to paper reference kraft (80 g/m²). Scanning electron microscope (SEM) images of the coated papers showed a significant reduction in voids present in the uncoated reference kraft paper. Oil resistance increased for papers coated with collagen and collagen with cellulose nanofibrils (2 and 4%) compared to reference sack kraft paper, increased for papers coated with wheat gluten with weights of 20 and 25 g/m² and for paper coated with wheat gluten with cellulose nanofibrils 2% of grammage 25 g/m². Water absorption (COBB) decreased for papers coated with collagen and collagen with cellulose nanofibrils (2 and 4%), but for papers coated with wheat gluten and wheat gluten with cellulose nanofibrils (2 and 4%) the water absorption increased in relation to the reference kraft paper. The wettability increased for all coatings, as their contact angles were smaller than that of the reference paper (106.18°), staying below 90°, demonstrating that all coatings are hydrophilic. There was a reduction in TPVA and PVA in all coated papers compared to the reference kraft paper (80 g/m²). The best results of TPVA and PVA were observed for the collagen coating with a weight of 20 g/m² and for wheat gluten with cellulose nanofibrils (G/NFC) 2% of weight of 25 g/m², which caused a decrease in the gas permeation. It can be concluded that the collagen coating showed the best results in reducing water absorption and increasing oil resistance, which can then act as a coating material for papers.

Keywords: Proteins, Cellulose microfibrils, Packaging, Barrier properties, Wettability, Oil resistance.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	9
PRIMEIRA PARTE.....	9
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVOS.....	10
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	11
3.1 Embalagens celusósicas.....	11
3.2 Colágeno.....	14
3.3 Glúten de trigo.....	16
3.4 Nanofibrilas de celulose.....	19
4 CONCLUSÃO DO REFERENCIAL TEÓRICO.....	21
5 REFERÊNCIAS	22
SEGUNDA PARTE.....	28
ARTIGO.....	28
TERCEIRA PARTE.....	64
1 CONCLUSÃO DA DISSERTAÇÃO.....	65
2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65

APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A primeira parte desta dissertação apresenta uma introdução com as justificativas para realização deste trabalho, os objetivos, o referencial teórico, a conclusão e as referências bibliográficas.

A segunda parte apresenta o artigo científico deste trabalho e a conclusão.

A terceira parte apresenta a conclusão da dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

PRIMEIRA PARTE

1 - INTRODUÇÃO

O papel consiste em uma matriz de fibras de celulose interligadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas nas fibras adjacentes. O tamanho e espessura das fibras variam em função da matéria-prima, do processo de polpação e do objetivo da aplicação. É um dos materiais mais versáteis para a fabricação de embalagens, no entanto não pode ser usado como material para embalagem de barreira sem tratamentos especiais, isso inclui revestimento de dispersão ou extrusão, e imersão em cera. O papel apresenta porosidade, geralmente reduzida pela incorporação de minerais (JOHNSTON et al., 2019).

O papel é forte quando seco, mas se desintegra facilmente na água, porque a água quebra as ligações de hidrogênio (LINDSTRÖM et al., 2005) Assim, em muitas aplicações de papel, alguns aditivos de resistência à umidade são usados para aumentar a tolerância do papel à água por meio da hidrofobização ou formação de ligações químicas entre as fibras (LINDSTRÖM et al., 2005).

Em virtude da elevada higroscopicidade, o papel absorve umidade do ambiente, podendo causar perda das propriedades mecânicas originais. Para minimizar este problema, diversas técnicas foram desenvolvidas com foco na impregnação de materiais não-higroscópicos e biodegradáveis (NARAYAN et al., 2020). O desenvolvimento de materiais compostos, papel-biopolímero, pode combinar suas propriedades distintas melhorando a sua performance (JOHNSTON et al., 2019).

A maioria dos papéis não possui suficientes propriedades de barreira para preservar as mercadorias da deterioração, assim não impede a transmissão de oxigênio, água ou óleo, devido

a hidrofiliçidade e alta porosidade dos papéis. Para reduzir esse problema de transmissão de gases de oxigênio e vapor de água em embalagens de papel são adicionados polímeros de laminação como polietileno (PE), álcool etileno vinílico (EVOH) e polipropileno (PP), sendo assim a maioria dos papéis de embalagem de barreira possuem materiais plásticos (RILEY et al., 2012). Como a maioria dos plásticos à base de petróleo não é biodegradável, não renovável e com baixa reciclabilidade, isso oferece um risco ambiental crescente (LEJA et al., 2010). Sendo assim, a necessidade de materiais renováveis e biodegradáveis está aumentando em todos os setores industriais, inclusive em materiais de embalagem.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver revestimentos para papel *kraft* com suspensões de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) m/m, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) m/m, com o intuito de aumentar as propriedades de barreira ao vapor d'água, diminuir a molhabilidade e aumentar a resistência à óleo.

2 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da aplicação de revestimentos em papéis *kraft* utilizando colágeno e glúten de trigo separadamente e combinados com nanofibrilas de celulose em diferentes proporções, avaliando-se o efeito da gramatura nas propriedades hidrofóbicas, de barreira ao vapor de água e resistência a óleo em papéis.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Analisar a gramatura (5, 10, 15, 20 e 25 g/m²), que confere barreira ao papel.
- Avaliar o efeito da adição das camadas de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose, sobre o papel na permeabilidade ao vapor de água.

- Avaliar o efeito da adição das camadas de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose, sobre o papel na molhabilidade.
- Avaliar a morfologia do papel após o revestimento através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3 - REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Embalagens celulósicas

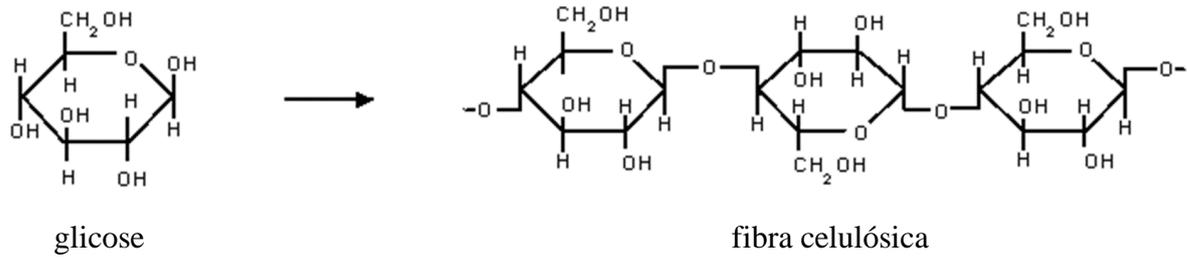
Um aumento na consciência ambiental do consumidor resulta em uma maior demanda pela substituição de embalagens sintéticas por materiais recicláveis e biodegradáveis. Diferentes materiais recicláveis vêm sendo estudados, mas poucos estão sendo comercializados. As embalagens recicláveis mais utilizadas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

As fibras de madeira são compostas principalmente de celulose, um polímero linear composto de unidades de glicose conectadas por ligações glicosídicas (SJÖSTRÖM, 1993).

A celulose de fibra longa, proveniente de madeiras classificadas como “madeira mole” ou “conífera”, é a matéria-prima básica para a fabricação do papel para o saco multifolhado. Existe uma relação entre o comprimento da fibra de celulose utilizada na fabricação do papel e seu grau de resistência, quanto maior o comprimento da fibra, maior é resistência do papel, características estas necessárias ao saco multifolhado (ROBERTSON, 1993).

O papel, que consiste de um aglomerado de fibras torcidas e intercaladas umas com as outras, é uma matriz de fibras de celulose ($C_6H_{10}O_5$) interligadas por ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas nas fibras adjacentes. É fabricado basicamente em duas fases: a produção da polpa que contém as fibras celulósicas e a formação da folha. A produção da polpa é obtida através de um processo químico chamado de “processo sulfato ou *kraft*”, palavra em sueco e alemão para definir “força” e que também ficou sendo utilizada para identificar o papel *kraft* (ROBERTSON, 1993).

Figura 1 – Formação da matriz celulósica

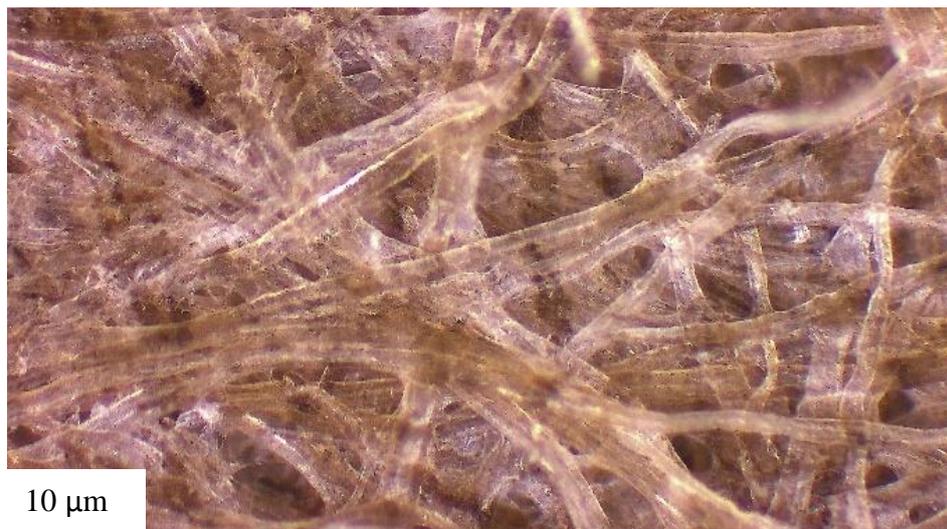


Fonte: Michael J. Bortner (2003)

O papel *kraft* extensível tem como principal característica sua elasticidade, pois tem a propriedade de se estender e absorver uma grande quantidade de energia sem se romper. Esta característica é obtida na formação da folha, que consiste em gerar micro deformações no papel, invisível a olho nu, que permite um maior alongamento contra as solicitações externas (ARDITO, 1996).

A aparência da superfície do papel *kraft* extensível é a mesma do papel *kraft* natural, nenhuma mudança nas características da celulose e no preparo da polpa são necessários.

Figura 2 – Imagem de microscopia óptica do papel de referência (80 g/m²) com resolução 10x.



Fonte: próprio autor

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

Papel e derivados à base de celulose são materiais de embalagem compostável, devido à sua capacidade de renovação, reciclagem e biodegradabilidade. No entanto, antes da aplicação industrial na embalagem, o papel geralmente precisa ser revestido com outros materiais como o polietileno, poli(tereftalato de etila), poli(tereftalato de butila), etc., para melhorar as suas propriedades de barreira contra água ou vapor d'água. Estes polímeros derivados fósseis são difíceis para qualquer recuperação ou degradação. Assim, eles estão sendo gradualmente substituídos por materiais biopoliméricos na indústria de fabricação de papel para revestimento de superfícies (ZHANG et al., 2014).

Embora não exista uma definição limite entre o papel e o papel cartão, as normas ISO utilizam a gramatura para esta classificação, sendo papéis com gramatura maior a 250 g/m² referem-se ao papel cartão, existem algumas exceções dependendo do país da utilização dos materiais (TANNER et al., 2005).

O papel cartão tem espessura superior a 300 µm e pode ser utilizado para a produção de caixas, promovendo proteção mecânica para alimentos embalados (KROCHTA, 2007). O papel cartão também pode ser transformado em um material mais forte, o papel cartão ondulado, que é utilizado na produção de caixas para transporte como embalagem terciária e quaternária (KROCHTA, 2007).

Materiais biopoliméricos originados a partir de recursos renováveis, tais como polissacáridos, proteínas e lípidios, ou combinações de tais componentes, têm o potencial para substituir os revestimentos de papel sintéticos atuais, uma vez que oferecem vantagens ambientais favoráveis de reciclagem e reutilização. Derivados de resíduos agroindustriais como alternativa para materiais de embalagem de poliolefinas podem reduzir a importação e exploração de petróleo e seus derivados, e proporcionam uma oportunidade para fortalecer a economia agrícola. Além disso, polímeros biodegradáveis desenvolvidos para materiais de embalagem têm propriedades de aplicação adequadas e podem ser descartados após o uso de uma forma economicamente e ecologicamente aceitável, através da compostagem (ALLOUI et

al., 2011). Biopolímeros oriundos de fontes renováveis, como a gelatina, por exemplo, apresentam potencial para substituir os revestimentos sintéticos atuais para papel, uma vez que oferecem vantagens ambientais favoráveis para reciclagem e reutilização (KHWALDIA et al., 2014).

O desenvolvimento de uma embalagem celulósica revestida com colágeno, que é um biopolímero natural, se apresenta de forma promissora a atender às atuais demandas do mercado consumidor e às exigências ambientais. Pode-se dizer que esta embalagem poderá ser capaz de prolongar a vida de prateleira do alimento mantendo as características desejáveis para consumo e segurança microbiológica, bem como a minimizar o uso de matérias-primas de fontes não renováveis como o plástico, reduzindo desta forma o impacto gerado pelo excessivo descarte de resíduos de embalagens tradicionais ao meio ambiente (ARFAT et al., 2017).

GASTALDI et al. (2007) utilizou as proteínas glúten de trigo, caseinato de cálcio e farelo de glúten de milho, como matéria-prima para preparar soluções de revestimento para papel. Como esperado, as espessuras do papel revestido aumentaram com um aumento de peso de revestimento. Os autores observaram ainda que a microestrutura dos papéis revestidos apresentou diferenças na estrutura e morfologia entre as três matérias-primas, isso devido a estrutura das moléculas dos revestimentos.

Revestimentos de nanofibrilas de celulose (NFC) no papel foram estudados como papéis de embalagem de barreira ecológicos, assim como filmes de NFC, mostrando baixa permeabilidade contra oxigênio, óleo e ar, o que pode ser vantajoso como camada de barreira (AULIN et al., 2010; KUMAR et al., 2017). Um revestimento de NFC pode não diminuir o suficiente a transmissão de vapor de água e molhabilidade do papel, pois papéis revestidos de NFC são mais absorventes que o papel laminado em PE (LAVOINE et al., 2014; MOUSAVI et al., 2018).

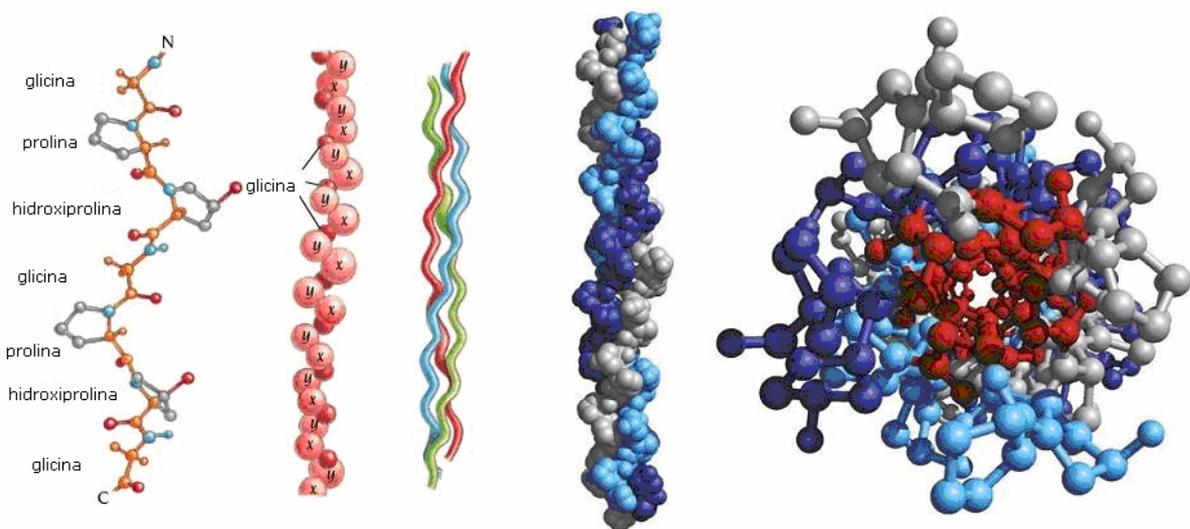
3.2 Colágeno

Colágeno é uma das proteínas mais abundantes em mamíferos, é responsável por cerca de 20 a 30% das proteínas totais do corpo humano e de outros animais, é constituído por três polipeptídeos helicoidais associados em uma tripla-hélice. É extraído de peles, ossos e tecidos conjuntivos de animais, representando uma típica fonte de material renovável de recursos naturais de origem animal (MARTUCCI et al., 2006, ARVANITOYANNIS et al., 1998). Sua

macromolécula consiste de resíduos de aminoácidos de proporções e distribuição variáveis ao longo da cadeia macromolecular (CHIELLINI et al., 2001). É uma proteína fibrosa que contém cadeias peptídicas dos aminoácidos glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina. Essas cadeias são organizadas de forma paralela a um eixo, formando as fibras de colágeno, que proporcionam resistência e elasticidade à estrutura presente (DAMODARAN et al., 2010; CAMPBELL, 2000; LINDEN et al., 2000).

A molécula de colágeno tem 280 nm de comprimento, com massa molecular de 300.000 Da, estabilizada por pontes de hidrogênio e por ligações intermoleculares (Figura 3). A sequência de aminoácidos no colágeno é, em geral, uma unidade tripeptídica, glicina-X-prolina ou glicina-X-hidroxiprolina, onde o X pode ser qualquer um dos 20 aminoácidos-padrão. Cada molécula de colágeno pode ter até três cadeias diferentes, que se unem na formação do procolágeno (LEHNINGER, 1995; LINDEN et al., 2000).

Figura 3 - Estrutura primária, secundária e terciária do colágeno.



Fonte: adaptado de Damodaran (2009)

O colágeno apresenta estrutura molecular relativamente simples e é insolúvel em água, em virtude da grande concentração de aminoácidos hidrofóbicos, quer no interior da proteína, quer na superfície. O colágeno representa uma exceção à regra de que os grupos hidrofóbicos precisam estar escondidos no interior da molécula proteica. O núcleo hidrofóbico, portanto,

contribui menos para a estabilidade estrutural da molécula, enquanto as ligações covalentes assumem um papel especialmente importante (LINDEN et al., 2000).

Durante o processo de fabricação, a matéria-prima dos animais é tratada com um ácido diluído ou álcali, resultando na clivagem parcial das ligações cruzadas, formando assim uma estrutura que é solúvel em água levemente aquecida. (KARIM et al., 2009). O colágeno é uma matéria-prima utilizado para a produção de gelatina, cosméticos e alimentos, bem como uma alternativa para a fabricação de filmes comestíveis e / ou biodegradáveis (KITTIPIHATTANABAWON et al., 2005).

O colágeno em sua forma bruta, na forma de pó ou fibras, pode ser submetido à reação de hidrólise, isso leva à produção da gelatina e do colágeno hidrolisado (WOLF et al., 2009; WALRAND et al., 2008). A característica mais importante do colágeno hidrolisado é a sua composição de aminoácidos, fornecendo um alto nível de glicina e prolina, dois aminoácidos essenciais para a estabilidade e a regeneração das cartilagens (WALRAND et al., 2008).

Dentre os biomateriais utilizados para preparação de filmes e revestimentos comestíveis, o colágeno tem sido amplamente utilizado devido a seu espectro de características funcionais, tais como excelentes propriedades de formação de película, elevada capacidade de ligação com a água e propriedades emulsionantes. Além disso, suas vantagens incluem baixo custo, alta disponibilidade e capacidades de biocompatibilidade e biodegradabilidade (WANG et al., 2015).

WOLF et al (2009) realizaram um estudo para determinar as características físico-químicas de colágeno em pó para a produção de filmes contendo as fibras de colágeno e colágeno em pó que apresentaram praticamente o mesmo teor de proteínas, porém diferiram no tamanho e formato da partícula e solubilidade em água. As características do colágeno podem ser exploradas para a produção de filmes, sendo o pó a base da matriz do filme, e as fibras agem como preenchedores, exercendo um efeito de reforço. Filmes com o conteúdo de proteínas fornecidas pela combinação de 50% de colágeno em pó e 50% de fibras de colágeno apresentaram característica uniforme, garantindo o envolvimento das fibras na matriz do filme.

3.3 Glúten de trigo

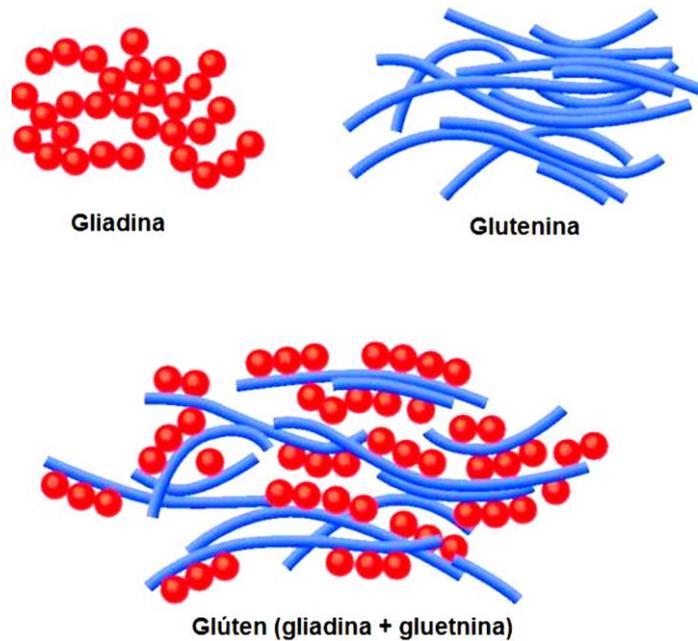
O glúten de trigo é uma fonte potencial interessante para materiais de base biológica devido ao seu baixo preço e pelo fato de ser um subproduto da produção de amido e etanol.

Glúten de trigo é um termo geral para as proteínas insolúveis em água da farinha de trigo. É composto por uma mistura de moléculas polipeptídicas, consideradas como proteínas globulares. Consiste principalmente de proteínas de armazenamento classificadas em dois grupos, a gliadina monomérica e as proteínas poliméricas de glutenina (SHEWRY et al., 1995; WIESER, 2007).

O glúten é uma substância elástica, aderente, insolúvel em água e responsável pela formação da estrutura das massas dos alimentos. É formado por um complexo de proteína-lipídio-carboidrato, onde 75% é proteína, 15% é carboidrato e 6% é lipídio. As proteínas do glúten equivalem a 80% das proteínas totais dos grãos e pertencem a duas classes: a gliadina, que pertence à classe das prolaminas, e a glutenina, que pertence a classe das glutelinas (SGARBIERI, 1996). A fração protéica é formada pela hidratação da gliadina e glutenina que são ligadas entre si e a outros componentes macromoleculares, através de vários tipos de ligações químicas (ARAUJO, 2008). Para os celíacos a porção tóxica do glúten está relacionada às prolaminas (SILVA, 2010).

A coesividade e a elasticidade são características do glúten que facilitam a formação de filme (GENNADIOS et al., 1994), devido a gliadina (prolamina) e glutenina (glutelina). A gliadina (aminoácidos sulfurados, cistina e cisteína) é uma proteína bastante extensível, mas pouco elástica, responsável pela ductibilidade e coesividade, enquanto a glutenina é o polímero responsável pela elasticidade da estrutura (LACERDA, 2008) A complexa mistura dessas duas cadeias proteicas longas resulta na formação da massa com propriedades de coesão e viscoelasticidade, na qual o glúten retém a água nos interstícios das cadeias proteicas.

Figura 4 – Estrutura do glúten de trigo



Fonte: adaptado de FASANO (2011).

As propriedades funcionais do glúten de trigo, tais como propriedades de barreira seletiva de gás, insolubilidade na água, propriedades adesivas / coesivas, comportamento viscoelástico e propriedades formadoras, foram exploradas no desenvolvimento de revestimentos comestíveis baseados em glúten de trigo (GONTARD, 1992; GENNADIOS, 1993, 1994).

Foram desenvolvidas técnicas para a produção de papel com dispersões de revestimento em que o glúten é usado como um aglutinante. Essas suspensões apresentam boas propriedades de formação de filme e o revestimento resultante tem uma forte adesão a vários substratos (DERKSEN, 1995).

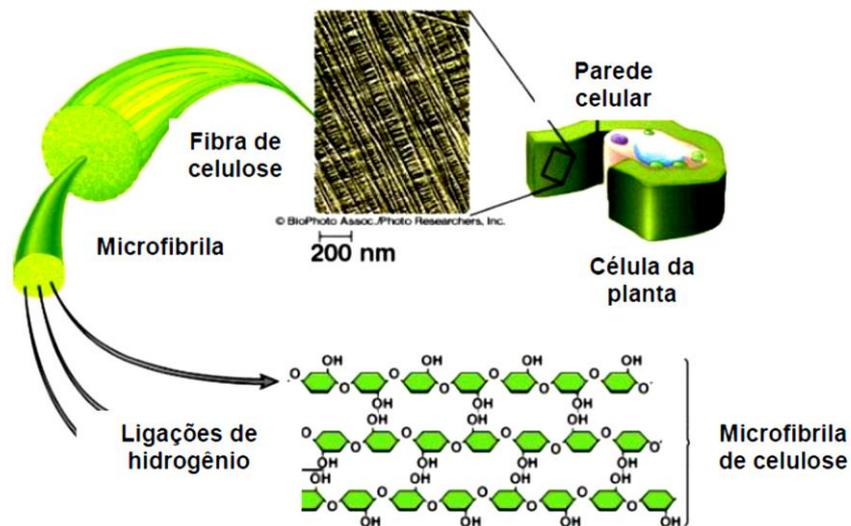
Em vários estudos foi constatado que os filmes bioplásticos à base de glúten de trigo fornecem uma boa barreira ao oxigênio em condições secas (M. GÆALLSTEDT et al., 2004; B. LAGRAIN et al., 2010; S. TUNC et al., 2007; V. MICARD et al., 2001; A. GENNADIOS et al., 1993), mas baixa barreira ao vapor d'água e baixa resistência à óleo. A maior parte dos estudos se concentra no desenvolvimento de filmes de glúten de trigo a partir de sistemas a base de solventes (álcool etílico), que apresentaram propriedades de formação de filme muito

promissoras para revestimentos em cartões e também para a produção de espuma polimérica (T. O. J. BLOMFELDT et al., 2011; C. GUILLAUME et al., 2010).

3.4 Nanofibrilas de celulose

A nanocelulose é uma nova classe de bionanomaterial sustentável, geralmente isolada por hidrólise ácida concentrada (nanocelulose cristalina ou nanocristais de celulose, NCC) ou processos de desintegração mecânica (nanofibrilas de celulose, NFC, ou microfibrilas de celulose ou celulose microfibrilada, MFC) e exibe excelentes características, incluindo biodegradabilidade, renovabilidade, excelentes propriedades mecânicas, alta superfície e peso leve, mas é mais conhecido por seu efeito de nano-reforço em muitas matrizes poliméricas (CHI, K. et al., 2017b; DUFRESNE et al., 2017). Além disso, devido à estrutura de rede densamente compactada que é formada por nanopartículas ligadas a hidrogênio, a nanocelulose surgiu como revestimento de barreira para materiais de embalagem à base de papel (HUBBE et al., 2017).

Figura 5 – Fibras de celulose



Fonte: Adaptado de Doors sliding – MacGraw-Hill Companies (2012)

Três tipos de nanoestruturas de celulose são explorados para aplicações comerciais: nanofibrilas de celulose (NFCs), nanocristais de celulose (NCCs) e nanocelulose bacteriana

(NB), que diferem entre si por tamanho, estrutura cristalina, fonte e processo de extração. Nanofibrilas de celulose (NFCs) são obtidas de diferentes fontes e procedimentos (SIQUEIRA et al., 2009; TONOLI et al., 2012; TONOLI et al., 2016). Pode ser extraído por delaminação de material celulósico (madeira ou fibras não lenhosas) por pressão mecânica e / ou após tratamento químico ou enzimático. As regiões amorfa e cristalina constituem essas estruturas, com um diâmetro médio entre 20 e 50 nm e vários micrômetros de comprimento (GARCIA et al., 2016). NCCs são estruturas cristalinas que podem ser obtidas por hidrólise ácida com tamanho médio de 5 a 70 nm de diâmetro e comprimento de 100 a 250 nm. Por último, o NB é produzido a partir de açúcares e álcoois de baixo peso molecular por síntese bacteriana, em uma abordagem de baixo para cima, com tamanho médio de 20 a 100 nm de diâmetro (KLEMM et al., 2011).

Nanofibrilas de celulose (NFCs), são constituídas por um biopolímero natural abundante formado pela conexão repetida de moléculas de D-glicose que ocorrem nas paredes celulares de fibras vegetais, têm recebido grande interesse porque são renováveis, biodegradáveis, estáveis não tóxicos e baratas (HENRIKSSON et al., 2008; IWAMOTO et al., 2007; SIRÓ et al., 2010). Nas nanofibrilas de celulose (NFCs), a viscosidade é muito importante, pois pode afetar a qualidade do produto final (K OKSMAN et al., 2006). Os NFCs são materiais excelentes e muito utilizados como reforço composto e na produção de revestimentos e filmes devido a suas propriedades mecânicas e físicas, como a baixa densidade (B WANG et al., 2007). Os filmes de nanofibrila (NFC) são produzidos pelo método de fundição, apresentando assim melhores propriedades físicas e mecânicas do que os papéis convencionais (M HENRIKSSON et al., 2008). A absorção de umidade é o principal obstáculo que restringe os filmes de NFC na utilização em embalagens (Y QING et al., 2015), alguns resíduos que podem permanecer após os pré-tratamentos, como o branqueamento, podem influenciar as propriedades de absorção dos filmes de NFC. Um desses resíduos é a lignina que apresenta propriedades hidrofóbicas e consiste em uma estrutura molecular de repetição do fenilpropano: álcoois cumarílico, sinapílico e coniferílico (M THUNGA et al., 2013; R SILVA et al., 2009).

Existem várias aplicações para o uso do NFC, como melhoria das propriedades do papel (AULIN et al., 2010; LAVOINE et al., 2016; MIRMEHDI et al., 2017) e na indústria de embalagens (MISSOUM et al., 2013).

Devido à sua alta área de superfície, os materiais em nanoescala têm a capacidade de melhorar as propriedades mecânicas e de barreira. Os NFCs podem formar uma grande estrutura de rede e, assim aumentar a resistência mecânica e diminuir a permeabilidade ao vapor de água

e aos gases nas folhas de papel. Sendo assim, os NFCs podem ser usados no desenvolvimento de embalagens celulósicas, englobando recipientes e materiais de embalagem, produtos de embalagem flexíveis e rígidos, e embalagens primárias e secundárias (MISSOUM et al., 2013), ou ainda pode ser utilizado como uma camada de revestimento para melhorar as propriedades de barreira e mecânicas nas embalagens de papel (BENEVENTI et al., 2014; LI et al., 2015; NAIR et al., 2014).

4 – CONCLUSÃO DO REFERENCIAL TEÓRICO

A revisão bibliográfica apresentou informações sobre as embalagens, o colágeno, o glúten de trigo, as nanofibrilas de celulose e o papel *kraft*.

Através do referencial teórico pode-se definir os métodos experimentais que foram adotados no desenvolvimento desta pesquisa.

Espera-se que esta pesquisa contribua no desenvolvimento de revestimentos para recobrir o papel *kraft*.

5 - REFERÊNCIAS

- A. GENNADIOS, A. H. BRANDENBURG, C. L. WELLER AND R. F. TESTIN, J. AGRIC. Food Chem., 1993, 41, 1835–1839.
- ABE, K. (2016) Nanofibrillation of dried pulp in NaOH solutions using bead milling. *Cellulose* 23:1257–1261.
- ALOUI, H., KHWALDIA, K., SLAMA, M. BEN, HAMDIA, M. Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 1063–1072, 2011.
- ARAÚJO, HALINA MAYER CHAVES. Impacto da doença celíaca na saúde, nas práticas alimentares e na qualidade de vida de celíacos. 2008. 95p. Dissertação (mestrado) – Pós-graduação em nutrição humana da universidade de Brasília – Distrito Federal, Brasília, 2008.
- ARVANITTOYANNIS I S, NAKAYAMA A, AIBA S. Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers* 1998; 37: 371-382.
- ARDITO, E. F. Papel Extensível para Sacos Multifolhados. *Informativo CETEA*, V8, N3, mai./jun. – 1996
- ARFAT, Y. A. et al. Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 62, p. 191-202, 2017.
- AULIN C, GÄLLSTEDT M, LINDSTRÖM T (2010) Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 17:559–574. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>
- AULIN, C.; GÄLLSTEDT, M.; LINDSTRÖM, T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings. *Cellulose*. 2010, 17(3), 559–574. doi:10.1007/s10570-009-9393-y.
- B WANG, M SAIN, Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2521-2527
- B. LAGRAIN, B. GODERIS, K. BRIJS AND J. A. DELCOUR, *Biomacromolecules*, 2010, 11, 533–541.
- BENEVENTI, D.; CHAUSSY, D.; CURTIL, D.; ZOLIN, L.; GERBALDI, C.; PENAZZI N. Highly Porous Paper Loading with Microfibrillated Cellulose by Spray Coating on Wet Substrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 10982–10989. doi:10.1021/ie500955x.
- C. GUILLAUME, J. PINTE, N. GONTARD AND E. GASTALDI, *Food Res. Int.*, 2010, 43, 1395–1401.
- C.MANGAVEL, N. ROSSIGNOL, A. PERRONNET, J. BARBOT, Y. POPINEAU AND J. GUEGUEN, *Biomacromolecules*, 2004, 5, 1596–1601.
- CHAD, R. M., AND SCHWARTZ, C. A., “Fluorochemical Sizing,” In Reynolds, W. F. (ed.), *The Sizing of Paper* (2nd ed.): 87-101, TAPPI Press, Atlanta (1989).

- CHI, K., & CATCHMARK, J. M. (2017b). Enhanced dispersion and interface compatibilization of crystalline nanocellulose in polylactide by surfactant adsorption. *Cellulose*, 24(11), 4845e4860.
- CHIELLINI E, CINELLI P, FERNABDES E G, KENAWY E R S, LAZZERI A. Gelatin-Based Blends and Composites. Morphological and Thermal Mechanical Characterization. *Biomacromolecules* 2001; 2: 806-811.
- CHINNAMA, P. R.; MANTRAVADIA, R.; JIMENEZA, J. C.; DIKINB, D. A.; WUNDERA, S. L. Lamellar, Micro-Phase Separated Blends of Methyl Cellulose and Dendritic Polyethylene Glycol. *Carbohydr. Polym.* 2016, 136, 19–29. doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.087.
- CAMPBELL MK. *Bioquímica*. 3. ed. Porto Alegre (RS): Artmed; 2000.
- CHO, M. J.; PARK, B. D. Tensile and Thermal Properties of Nanocellulose-Reinforced Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2011, 17(1), 36–40. doi:10.1016/j.jiec.2010.10.006.
- CHOI, K.H., KIM, A.R., CHO, B.U. (2016) Effects of alkali swelling and beating treatments on properties of kraft pulp fibers. *BioResources* 11:3769–3782.
- COBB, R. M., “What I Do Not Know About Sizing and Capillary Flow,” *Technical Association Papers* 18:209 (1935); *Paper Trade Journal* 100(16):42 (1935).
- COBB, R. M., AND LOWE, D. V., “A Sizing Test and Sizing Theory,” *Technical Association Papers* 17:213 (1934); *Paper Trade Journal* 98(12):43 (1934).
- CODWISE, P. W., “Water Resistance of Paper,” *Technical Association Papers* 19:231 (1936); *Paper Trade Journal* 102(3):39 (1936).
- DAMODARAN S, PARKIN KL, FENNEMA OR. *Química de alimentos de Fennema*. 4. ed. Porto Alegre (RS): Artmed; 2010.
- DERKSEN JTP, CUPERUS FP, KOLSTER P. 1995. Paints and coatings from renewable resources. *Ind Crops Prod* 3:225–36
- DESMAISONS, J., BOUTONNET, E., RUEFF, M., DUFRESNE, A., BRAS, J. (2017) A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* 174:318–329.
- DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; ABOUZAYED, F. I. Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 22–30, 2012.
- DUFRESNE, A. (2017). Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, 1e8.
- EGY, W. L., “The Cobb Sizing Test,” *Pulp Paper Magazine*, Canada 38(7):499 (1937).
- FORTUNATI, E.; RINALDI, S.; PELTZER, M.; BLOISE, N.; VISAI, L.; ARMENTANO, I.; JIMÉNEZ, A.; LATTERINI, L.; KENNY, J. M. Nano-Biocomposite Films with Modified Cellulose Nanocrystals and Synthesized Silver Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2014, 101, 1122–1133. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.055.
- GALLSTEDT, M.; HEDENQUIST, M.S. Packaging-related mechanical and barrier properties of pulp-fiber-chitosan sheets. *Carbohydrate Polymers*, v.63, p. 46-53, 2006.

- GASTALDI, E., CHALIER, P., GUILLEMIN, A., GONTARD, N. Microstructure of protein-coated paper as affected by physico-chemical properties of coating solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 301, n. 1-3, p. 301–310, 2007.
- GENNADIOS A, BRANDENBURG AH, WELLER CL, TESTIN RF. 1993. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *J Agric Food Chem* 41:1835–9.
- GENNADIOS A, MCHUGH T, WELLER CL, KROCHTA JM. 1994. Edible coatings and films based on proteins. In: Krotcha JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo MO, editors. *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, Pa.: Technomic Publishing Co. Inc.
- GONTARD N, GUILBERT S, CUQ JL. 1992. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response-surface methodology. *J Food Sci* 57:190–5.
- GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SINGH, P.; RATHORE, B. S.; CHAUHAN, P. Cellulose acetate–zirconium (IV) phosphate nano-composite with enhanced photo-catalytic activity. *Carbohydrate Polymers*, v. 95, n. 1, p. 434–440, 2013.
- HENRIKSSON M, BERGLUND LA, ISAKSSON P, LINDSTROM T, NISHINO T (2008) Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromol* 9:1579–1585
- HUBBE, M. A., FERRER, A., TYAGI, P., YIN, Y., SALAS, C., Pal, L., et al. (2017). Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *Bio-Resources*, 12(1), 2143e2233.
- JOHNSTON, J. H.; MORAES, J.; BORRMANN, T. Conducting polymers on paper fibres. *Synthetic Metals*, v. 153, n. 1-3, p. 65–68, 2019.
- K OKSMAN, A.P MATHEWET, BONDESON D, KVIEN I, Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2776-2784
- KARIM, A. A.; BHAT, R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 3, p. 563–576, 2009.
- KHVALDIA, K. et al. Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 99, p. 508-516, 2014.
- KITTIPHATTANABAWON, P., BENJAKUL, S., VISESSANGUAN, W., NAGAI, T., TANAKA, M., 2005. Characterization of acid-soluble collagen from skin and bone of bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*). *Food Chem.* 89, 363–372.
- KROCHTA, J. M. Food Packaging. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. *Handbook of Food Engineering*. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. Cap. 13.
- KUMAR V, KOPPOLU VR, BOUSFIELD D, TOIVAKKA M (2017) Substrate role in coating of microfibrillated cellulose suspensions. *Cellulose* 24:1247–1260.
<https://doi.org/10.1007/s105070-017-1201-5>
- LACERDA, LIZIANE D. (2008). Avaliação das propriedades físico-químicas de proteína isolada de soja, amido e glúten e suas misturas. Dissertação de Mestrado. PPG em Química da UFRGS. Porto Alegre, RS.
- LAVOINE N, BRAS J, DESLOGES I (2014) Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose. *J Appl Polym Sci* 131:1–11.
<https://doi.org/10.1002/app.40106>

- LAVOINE, N.; GUILLARD, V.; DESLOGES, I.; GONTARD, N.; BRAS, J. Active Bio-Based Food-Packaging: Diffusion and Release of Active Substances Through and From Cellulose Nanofiber Coating Toward Food-Packaging Design. *Carbohydr. Polym.* 2016, 149, 40–50. doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.048.
- LEHNINGER AL. *Princípios de bioquímica*. 2. ed. São Paulo (SP): Sarvier; 1995.
- LEJA K, LEWANDOWICZ G (2010) Polymer biodegradation and biodegradable polymers—a review. *Pol J Environ Stud* 19:255–266
- LI, F.; MASCHERONI, E.; PIERGIOVANNI, L. The Potential of Nanocellulose in the Packaging Field: A Review. *Packag Technol Sci.* 2015, 28, 475–508. doi:10.1002/pts.2121.
- LINDEN G, LORIENT D. *New ingredients in food processing: biochemistry and agriculture*. Boca Raton (FL): CRC Press; 2000.
- LINDSTRÖM T, WÅGBERG L, LARSSON T (2005) Sobre a natureza de resistência da junta em papel - Uma revisão das resinas de resistência a seco e úmido usadas na fabricação de papel. In: 13º Simpósio de Pesquisa Fundamental. The Pulp and Paper Fundamental Research Society Cambridge, UK, pp 457-562
- M HENRIKSSON, L.A BERGLUND, P ISAKSSON, T LINDSTRÖM, T NISHINO, Cellulose nano-paper structures and high toughness, *Biomoleculares*. 9 (2008) 1579-1585
- M THUNGA, K CHEN, D GREWELL, M.R. KESSLER, Bio-renewable precursor fibers from lignin/polylactide blends for conversion to carbon fibers, *Carbon*. 68 (2013) 159-166
- M. GÆALLSTEDT, A. MATTOZZI, E. JOHANSSON AND M. S. HEDENQVIST, *Biomacromolecules*, 2004, 5, 2020–2028.
- MARTUCCI J F, RUSECKAITE R A, VÁSQUEZ A. Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatina films. *Materials Science and Engineering A*. 2006; 435-436: 681-686.
- MIRMEHDI, S.; HEIN, P. R. G. H.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; DIAS, M. V.; TONOLI, G. H. D. Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers. *Food Packaging and Shelf Life*, In Press, 2017.
- MIRMEHDI, S.; HEIN, P. R. G.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; DIAS, M. V.; TONOLI, G. H. D. Cellulose Nanofibrils/Nanoclay Hybrid Composite as a Paper Coating: Effects of Spray Time, Nanoclay Content and Corona Discharge on Barrier and Mechanical Properties of the Coated Papers. *Food Packaging and Shelf Life*; In Press, 2017. (Doi: 10.1016/j.fpsl.2017.11.007).
- MOUSAVI SMM, AFRA E, TAJIVIDI M, BOUSFIELD DW, DEHGHANI-FIROUZABADI M (2018) Application of cellulose nanofibril (CNF) as coating on paperboard at moderate solids content and high coating speed using blade coater. *Prog Org Coat* 122:207–218. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.024>
- NAIR, S. S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y.; RAGAUSKAS, A. J. High Performance Green Barriers Based on Nanocellulose. *Sustainable Chem. Proc.* 2014, 2, 23. doi:10.1186/s40508-014-0023-0.
- NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films. US Patent no 5,869,647, 2020.

- PARK, C.W., HAN, S.Y., CHOI, S.K., LEE, S.H. (2017) Preparation and properties of holocellulose nanofibrils with diferente hemicellulose content. *BioResources* 12:6298–6308.
- R SILVA, S.K. HARAGUCHI, E.C. MUNIZ, A.F. RUBIRA, Applications of lignocellulosic fibers in poymer chemistry and in composites, *Quim. Nova.* 32 (2009) 661-671
- RENGEL, G. L., AND YOUNG, R. C., “Internal Sizing with Fluorochemicals for Oil Resistance,” In Swanson, J. W. (ed.), *TAPPI Monograph 33 - Internal Sizing of Paper and Paperboard*: 170-188, TAPPI, NY (1971).
- RHIM, J. W.; LEE, J. H.; HONG, S. I. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. *LWT - Food Science and Technology*, v. 39, n. 7, p. 806–813, 2006.
- RILEY A (2012) Paper and paperboard packaging. In: Emblem A, Emblem H (eds) *Packaging technology: fundamentals, materials and processes*, 1st edn. Woodhaed Publishing, Cambridge.
- ROBERTSON, G. L. *Food packaging: principles and practice*. New York: Marcel Dekker, Inc, 1993. 676p.
- S. TUNC, H. ANGELLIER, Y. CAHYANA, P. CHALIER, N. GONTARD AND E. GASTALDI, *J. MEMBR. SCI.*, 2007, 289, 159–168.
- S. W. CHO, M. GALLSTEDT AND M. S. HEDENQVIST, *J. AGRIC. FOOD CHEM.*, 2010, 58, 7344–7350.
- SGARBIERI, VALDOMIRO C. *Proteínas em alimentos protéicos*. São Paulo: Editora livraria Varela, 1996.
- SILVA, RAFAEL PLAZA. *Detecção e quantificação de glúten em alimentos industrializados por técnica de ELISA*. 2010. 73p. *Dissertação (mestrado) – Gastroenterologia clínica – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2010.*
- SHAO, Y.; YASHIRO, T.; OKUBO, K.; FUJII, T. Effect of Cellulose Nano Fiber (CNF) on Fatigue Performance of Carbon Fiber Fabric Composites. *Compos. Part A.* 2015, 76, 244–254. doi:10.1016/j.compositesa.2015.05.033.
- SHEWRY, P.R., NAPIER, J.A., TATHAM, A.S., 1995. Seed storage proteins: structures and biosynthesis. *Plant Cell* 7, 945.
- SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. *Biomacromolecules*, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.
- SIRÓ I., PLACKETT D.: Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17, 459–494 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- SJÖSTRÖM E (1993) *Química da madeira: fundamentos e aplicações cátions*. Academic Press, San Diego
- T. O. J. BLOMFELDT, R. KUKTAITE, E. JOHANSSON AND M. S. HEDENQVIST, *Biomacromolecules*, 2011, DOI: 10.1021/bm200067f.

TANNER D.; AMOS, N. Paper and Card Packaging of Frozen Foods. In: SUN, D. W. Handbook of Frozen Food Processing and Packaging. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005, Cap. 31.

TONOLI, G. H. D.; HOLTMAN, K. M.; GLENN, G.; FONSECA, A. S.; WOOD, D.; WILLIAMS. T.; SA, V. A.; TORRES, L.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTS, W. J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from Eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose*, v. 23, p. 1-18, 2016.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

V. MICARD, M. H. MOREL, J. BONICEL AND S. GUILBERT, *Polymer*, 2001, 42, 477–485.

V.M. HERNANDEZ-IZQUIERDO AND J. M. KROCHTA, *J. Food Sci.*, 2008, 73, 30–39.

VOLK, N.; HE, R.; MAGNIEZ, K. Enhanced Homogeneity and Interfacial Compatibility in Melt Extruded Cellulose Nano-Fibers Reinforced Polyethylene via Surface Adsorption of Poly (Ethylene Glycol)-Block-Poly(Ethylene) Amphiphiles. *Eur. Polym. J.* 2015, 72, 270–281. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.09.025.

WALRAND S, CHIOTELLI E, NOIRT F, MWEWA S, LASSEL T. Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma. *J Agric Food Chem.* 2008;56(16):7790–5.

WANG, Y., LIU, A., YE, R., WANG, W., LI, X. Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin – calcium carbonate composite films. *Food Chemistry*, v. 166, p. 414–422, 2015.

WIESER, H., 2007. Chemistry of gluten proteins. *Food Microbiol.* 24, 115–119.

WOLF KL, SOBRAL PJA, TELIS VRN. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for selfcomposite film production. *Food Hydrocoll.* 2009;23(7):1886-94.

Y QING, Z CAI, Y WU, Facile preparation of optically transparent and hydrophobic cellulose nanofibril composite films, *Ind. Crop. Prod.* 77 (2015) 13–20

ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. Beeswax-chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. *Applied Surface Science*, v. 300, p. 80–85, 2014.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

PAPEL KRAFT REVESTIDO COM COLÁGENO, GLÚTEN DE TRIGO E NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Wesley de Oliveira, Maressa Carvalho Mendonça, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas, Soraia Vilela Borges, Marali Vilela Dias, Gustavo Henrique Denzin Tonoli

RESUMO

O papel é altamente higroscópico e poroso, influenciando nas propriedades de barreira e limitando sua utilização. Polímeros naturais, como o colágeno, glúten de trigo e nanofibrilas de celulose (NFC) apresentam potencial para revestir papel, possibilitando aumento das propriedades de barreira. Os papéis não possuem propriedades suficientes de barreira para preservar as mercadorias da deterioração. Diante disso, o objetivo deste trabalho produzir papéis revestidos e avaliar o efeito do revestimento de duas camadas no papel *kraft* com suspensões de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) com teores de 2 e 4%, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) com teores de 2 e 4%. Obteve-se as gramaturas de recobrimento 5, 10, 15, 20 e 25 g/m². Avaliou-se a gramatura, a espessura, a resistência a óleo, absorção de água (COBB), a molhabilidade, a taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) e a morfologia (MEV) dos papéis revestidos, que foram comparados ao papel *kraft* de referência (80 g/m²). As imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) dos papéis revestidos mostraram uma redução significativa dos espaços vazios presentes no papel *kraft* de referência sem revestimento. A resistência a óleo aumentou para os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em relação ao papel sack kraft de referência, aumentou para os papéis revestidos com glúten de trigo com gramaturas de 20 e 25 g/m² e para o papel revestido com glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2% de gramatura 25 g/m². A absorção de água (COBB) diminuiu para os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%), porém para os papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) a absorção de água aumentou em relação ao papel *kraft* de referência. A molhabilidade aumentou para todos os revestimentos, pois seus ângulos de contato foram menores que o do papel de referência (106,18°), ficando abaixo de 90°, demonstrando que todos os revestimentos são hidrofílicos. Ocorreu a redução de TPVA e PVA em todos os papéis revestidos em comparação com o papel *kraft* de referência (80 g/m²). Os melhores resultados de TPVA e PVA foram observados para o revestimento de colágeno com gramatura 20 g/m² e para o glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramatura 25 g/m², o que ocasionou uma diminuição na permeação de gases. Pode-se concluir que o revestimento de colágeno apresentou os melhores resultados na diminuição da absorção de água e aumento da resistência ao óleo, podendo então atuar como material de revestimento de papéis.

Palavras-chave: Proteínas, Microfibrilas de celulose, Embalagens, Propriedades de barreira, Molhabilidade, Resistência ao óleo.

ABSTRACT

Paper is highly hygroscopic and porous, influencing barrier properties and limiting its use. Natural polymers such as collagen, wheat gluten and cellulose nanofibrils (NFC) have the potential to coat paper, enabling increased barrier properties. Papers do not have sufficient barrier properties to preserve goods from spoilage. Therefore, the objective of this work is to produce coated papers and evaluate the effect of two-layer coating on kraft paper with collagen suspensions, collagen with cellulose nanofibrils (C/NFC) with contents of 2 and 4%, wheat gluten and gluten of wheat with cellulose nanofibrils (G/NFC) with contents of 2 and 4%. Coating weights of 5, 10, 15, 20 and 25 g/m² were obtained. The weight, thickness, oil resistance, water absorption (COBB), wettability, water vapor transmission rate (TPVA) and morphology (MEV) of coated papers were evaluated, which were compared to paper reference kraft (80 g/m²). Scanning electron microscope (SEM) images of the coated papers showed a significant reduction in voids present in the uncoated reference kraft paper. Oil resistance increased for papers coated with collagen and collagen with cellulose nanofibrils (2 and 4%) compared to reference sack kraft paper, increased for papers coated with wheat gluten with weights of 20 and 25 g/m² and for paper coated with wheat gluten with cellulose nanofibrils 2% of grammage 25 g/m². Water absorption (COBB) decreased for papers coated with collagen and collagen with cellulose nanofibrils (2 and 4%), but for papers coated with wheat gluten and wheat gluten with cellulose nanofibrils (2 and 4%) the water absorption increased in relation to the reference kraft paper. The wettability increased for all coatings, as their contact angles were smaller than that of the reference paper (106.18°), staying below 90°, demonstrating that all coatings are hydrophilic. There was a reduction in TPVA and PVA in all coated papers compared to the reference kraft paper (80 g/m²). The best results of TPVA and PVA were observed for the collagen coating with a weight of 20 g/m² and for wheat gluten with cellulose nanofibrils (G/NFC) 2% of weight of 25 g/m², which caused a decrease in the gas permeation. It can be concluded that the collagen coating showed the best results in reducing water absorption and increasing oil resistance, which can then act as a coating material for papers.

Keywords: Proteins, Cellulose microfibrils, Packaging, Barrier properties, Wettability, Oil resistance.

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente o uso de polímeros biodegradáveis naturais tem sido extenso, pois oferecem muitas vantagens sobre polímeros sintéticos ou não biodegradáveis para aplicações de revestimento de embalagens. Os materiais de embalagem à base de biopolímeros, provenientes de recursos renováveis naturais, como polissacarídeos, proteínas e lipídios, tornaram-se uma das principais preocupações dos pesquisadores para substituir os materiais sintéticos (KOKOSZKA et al., 2021).

Embalagens biodegradáveis são produzidas como alternativa para as embalagens sintéticas, assim atendem a crescente demanda por segurança ambiental e sustentabilidade. Filmes de biopolímeros naturais são derivados de matérias primas renováveis, tais como lipídeos, polissacarídeos, proteínas e seus derivados estão disponíveis em abundância, devido a sua renovabilidade (AVELLA M et al., 2005). Os biopolímeros são degradados pela ação de organismos naturais, restando apenas subprodutos orgânicos como CO₂ e H₂O, sem resíduos tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente (LIU et al., 2014). A compostabilidade é muito significativa para materiais de biopolímeros, isso porque embora a reciclagem seja cara em termos de energia, a compostagem permite o descarte das embalagens no solo, transformando-a em água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos (URAYAMA et al., 2003).

As proteínas são os componentes estruturais e funcionais das células vegetais e animais constituídas por aminoácidos ligados por ligações peptídicas. Proteínas de fontes vegetais e animais têm sido amplamente relatadas para a preparação de filmes. As proteínas vegetais normalmente utilizadas são a proteína de soja, glúten de trigo, zeína de milho e proteína de soro de leite, enquanto a gelatina, colágeno e queratina são proteínas animais comumente estudadas para a fabricação de filmes (ZHOU et al., 2009).

A celulose é o biopolímero mais abundante e um dos mais importantes, é o produto da biossíntese de plantas, animais ou bactérias. São utilizados vários derivados de celulose para o desenvolvimento de filmes com propriedades melhoradas em comparação aos filmes de celulose nativos. A celulose foi reconhecida como a principal alternativa no desenvolvimento de novos materiais, pois é renovável e uma fonte essencial de material renovável para as indústrias (KLEMM et al., 2011; ABITBOL et al., 2016). Nanoestruturas de celulose podem ser obtidas de várias fontes de matérias lignocelulósicas e seus diâmetros são em nanoescala (< 100 nm). Diferentes nanoestruturas de celulose podem ser obtidas, como nanofibrilas de celulose (NFCs) da eletrofiação, (HÄRDELIN et al., 2013), celulose bacteriana (ERBAS et al.,

2015), nanocristais de celulose (NCCs) (TONOLI et al. 2012; PRADO et al., 2017) e celulose microfibrilada (MFC) ou nanofibrilas de celulose NFC (TONOLI et al., 2016; SCATOLINO et al., 2017a; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2018).

O papel e o cartão são os principais materiais renováveis amplamente utilizados para embalagens, porém são restritos para uso em embalagens, devido as precárias propriedades de barreira, sua grande porosidade e permeabilidade (HULT et al., 2010). As camadas finas de revestimento são poderosas ferramentas para aprimorar muitas das propriedades das embalagens de bebidas e alimentos (JOHANSSON et al., 2012). A espessura dessas camadas normalmente varia de décimos de nanômetros para alguns micrômetros.

O objetivo desta pesquisa foi revestir o papel *kraft* com suspensões de colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%), glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%), com a finalidade de diminuir os espaços vazios e poros, do papel, aumentando-se assim as propriedades de barreira ao vapor d'água, resistência à óleo e diminuindo-se a molhabilidade.

2 - METODOLOGIA

2.1 Materiais

Papel *kraft* comercial de gramatura 80 g/m².

Colágeno hidrolisado em pó tipo 1 da C2 alimentos, contendo em sua composição 8,3% de proteínas.

Glúten de trigo em pó da C2 alimentos, contendo em sua composição 7% de carboidratos, 45% de proteínas, 2% de gorduras totais e 0,1% de fibra alimentar.

Nanofibrilas de celulose obtidas de polpas de *Eucalyptus* sp, não branqueada com teor (concentração) de 3,72% de celulose, produzida no laboratório de nanotecnologia florestal.

2.2 Métodos

2.2.1 Obtenção das nanofibrilas de celulose

A polpa de eucalipto inicial foi embebida em água deionizada e desintegrada em um agitador mecânico (Fisatom, modelo 722). Em seguida, a polpa foi desfibrilada em um SuperMasscolloider (Modelo: MKCA6-2J, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japão) a 1.500 rpm, utilizando uma suspensão de polpa com consistência sólida de 1% (p/p) e 30 passagens através do desfibrilador (TONOLI et al., 2016; SCATOLINO et al., 2017a; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2018; DIAS, 2019; MARTINS, 2021).

2.2.2 Preparo das suspensões dos revestimentos

A suspensão de colágeno foi preparada com 40% dissolvidos em água destilada, deixou-se em repouso por 1 hora, após este tempo a solução foi aquecida com agitação magnética constante (2000 rpm), a 85 °C em banho-maria por 10 minutos e adicionou-se 5% de glicerol.

A suspensão de glúten de trigo foi preparada com 20% dissolvidos em água destilada, sob aquecimento em banho-maria com agitação magnética constante (2000 rpm), a 70 °C por 30 minutos.

As suspensões de colágeno com nanofibrilas (2 e 4%) m/m, foram feitas adicionando-se 9,6 e 19,2 g de nanofibrilas de celulose, respectivamente, sob agitação manual, a temperatura ambiente na suspensão de colágeno inicialmente preparada.

As suspensões de glúten de trigo com nanofibrilas (2 e 4%) m/m, foram feitas adicionando-se 5,15 e 10,31 g de nanofibrilas de celulose, respectivamente, sob agitação manual, a temperatura ambiente na suspensão de glúten de trigo inicialmente preparada.

2.2.3 Caracterização das suspensões dos revestimentos

2.2.3.1 Teor de sólidos

Inicialmente, foram colocados na estufa 18 beckeres por 24 horas à 100 °C, após este período foram pesados (Bv), em seguida foram acrescentadas 2,5 g de suspensões nos beckeres, sendo 3 amostras para cada suspensão e pesados com a massa úmida (Mu). Novamente os beckeres foram colocados na estufa por 24 horas à 100 °C, e após este período foram pesados obtendo-se a massa seca (Ms).

O teor de sólidos foi calculado pela equação:

$$Ts = \frac{(Ms - Bv)}{Mu} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde Ts = teor de sólidos (%), Ms = massa seca (g), Bv = becker vazio (g) e Mu = massa úmida (g).

2.2.3.2 pH

O medidor de pH foi utilizado para determinar a concentração de pH nas 6 amostras das suspensões.

O pHmetro da marca pH METER modelo W3B, foi calibrado de acordo com os valores referenciados em cada uma das soluções de calibração em dois ou mais pontos.

O eletrodo foi submerso em cada uma das 6 amostras (100 ml), no qual produziu milivolts que foram transformados para uma escala de pH.

2.2.3.3 Viscosidade

Utilizou-se o viscosímetro Brookfield rotacional para medir-se a viscosidade (cP), o torque (%) e a rotação (rpm).

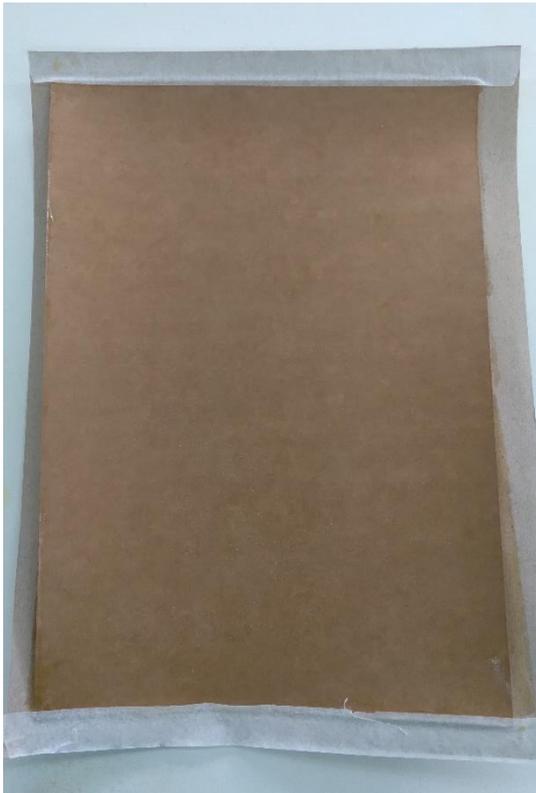
O viscosímetro foi inserido nas suspensões (100 ml) que foram analisadas e a medição ocorreu através dos diversos spindles (também chamados de rotores) S62, S63 e S64, no momento da medição, esse spindle é imerso na amostra a ser analisada e gira com velocidade de 30 a 100 rpm.

2.2.4 Produção dos papéis revestidos

Os papéis *kraft* foram cortados no tamanho A4, colocados na estufa à 100 °C por 10 minutos, após este período foram pesados.

Para a aplicação do revestimento, o papel foi fixado em um fundo de papel cartão com fita adesiva, e então colocado sobre a máquina de revestimento da marca MATHIS modelo SVA-IR-B.

Figura 1 - Papel fixado no papel cartão



Fonte: próprio autor

Figura 2 – Papel fixado na máquina



Fonte: próprio autor

As suspensões foram depositadas sobre substrato de papel *kraft* de 80 g/m² através de uma seringa próxima a barra na máquina de revestimento.

A aplicação foi feita através de 6 barras extensoras ou barras tipo BIRD, com variações de 0, 25, 35, 50, 75 e 100 mm, que permite depositar 155 mm úteis de revestimento (menor ou maior) e a largura de aplicação da barra extensora (barra com ranhura) é de até 230 mm.

Figura 3 – Aplicação com seringa



Fonte: próprio autor

Figura 4 - Barras extensoras



Fonte: próprio autor

A pressão da barra aplicadora se deu através da variação de 0 a 7 pesos removíveis, variando-se a quantidade de pesos para se obter a gramatura desejada.

O transporte da barra foi automático por meio de um motor de corrente contínua, com velocidade ajustável, para garantir a reprodutibilidade da aplicação.

Figura 5 – Pesos removíveis aplicados na máquina de revestimento



Fonte: próprio autor

Produziu-se papéis revestidos contendo duas camadas de colágeno de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m². Não sendo possível obter a gramatura 5 g/m² no revestimento de colágeno, isso devido à alta taxa de teor de sólidos e baixa viscosidade da suspensão, mesmo usando barra número zero (0) com sete (7) pesos.

Foram produzidos papéis revestidos de colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) de gramaturas 15, 20 e 25 g/m². Não foi possível obter as gramaturas de 5 e 10 g/m² nos revestimentos de colágeno com nanofibrilas de celulose 2 e 4%, devido ao alto teor de sólidos nas suspensões, mesmo usando barra número zero (0) com sete (7) pesos.

Também foram produzidos papéis revestidos de glúten de trigo, glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2%) nas gramaturas de 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (4%) nas gramaturas de 10, 15, 20 e 25 g/m². Não sendo possível obter a gramatura 5 g/m² no revestimento de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4%, isso devido à alta viscosidade da suspensão, mesmo usando barra número zero (0) com sete (7) pesos.

A tabela 1 apresenta as gramaturas obtidas para todos os revestimentos.

Tabela 1 – Revestimentos e gramaturas obtidas

GRAMATURA (g/m ²)	REVESTIMENTO					
5	glúten, G/NFC 2%					
10	colágeno,	glúten, G/NFC 2%, G/NFC 4%				
15	colágeno, C/NFC 2%, C/NFC 4%,	glúten, G/NFC 2%, G/NFC 4%				
20	colágeno, C/NFC 2%, C/NFC 4%,	glúten, G/NFC 2%, G/NFC 4%				
25	colágeno, C/NFC 2%, C/NFC 4%,	glúten, G/NFC 2%, G/NFC 4%				

Colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose 2% (C/NFC 2%), colágeno com nanofibrilas de celulose 4% (C/NFC 4%), glúten de trigo, gluten de trigo com nanofibrilas de celulose 2% (G/NFC 2%) e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% (G/NFC 4%).

Para a gramatura de 5 g/m² foi utilizada a barra zero (0), que proporcionou deposição de menor quantidade de revestimento com o auxílio de pesos. Para as gramaturas maiores utilizou-se barras de maior número, variando-se a quantidade de pesos.

Após a aplicação de cada camada de revestimento, o papel foi colocado na estufa a 100 °C por 10 minutos para secagem, foi pesado e a gramatura foi calculada através de planilha no excel.

2.2.5 Avaliação da espessura, gramatura e densidade relativa

Mediu-se a espessura nos papéis revestidos produzidos usando um micrômetro Regmed (modelo ESP / SA-10, Brasil) de acordo com a norma ASTM D645-Método padrão de 97 (2007).

Para análise da gramatura (ASTM D646-96) o papel foi pesado após a secagem na estufa, 100 °C por 10 minutos, e então calculada a gramatura pela planilha no excel de acordo com a equação:

$$g = \frac{m}{A} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: g = gramatura (g/m²); m = massa (g) e A = área da folha (m²)

A densidade relativa foi calculada com os resultados obtidos da gramatura e espessura, através do quociente da gramatura pela espessura das amostras, conforme equação:

$$DR = \frac{g}{e} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: DR = densidade relativa (g/dm³); g = gramatura (g/dm²) e e = espessura (dm).

2.2.6 Teste de resistência a óleo

Foram preparadas soluções (kit) feitas a partir de óleo de rícino, n-heptano e tolueno, variando a quantidade destes materiais em cada kit. Os kits preparados vão de 1 (menos agressivo) ao 12 (mais agressivo), de acordo com a norma TAPPI 559 pm-96 (1996) (RENGEL et al., 1971. CHAD et al., 1989).

A tabela 2 apresenta as quantidades de óleo de rícino, tolueno e n-heptano nos 12 kits.

Tabela 2 - Misturas de reagentes para preparação de soluções de kits.

KIT	ÓLEO DE RÍCINO (g)	TOLUENO (mL)	N-HEPTANO (mL)
1	969.0	0	0
2	872.1	50	50
3	775.2	100	100
4	678.3	150	150
5	581.4	200	200
6	484.5	250	250
7	387.6	300	300
8	290.7	350	350
9	193.8	400	400
10	96.9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Fonte: TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) T559 pm 96. Grease resistance teste for paper and paperboard. Peachtree Corners, 1996.

A solução com o número mais alto (a mais agressiva) que permaneceu na superfície do papel sem causar falha (absorção do kit) foi relatada como a “classificação do kit”.

Foram cortados corpos de prova dos papéis revestidos de tamanho 51 x 152 mm.

Selecionou-se uma solução de teste de número de kit intermediário (número 6). De uma altura de cerca de 13 mm (0,5 pol.), soltou-se suavemente uma gota na superfície da amostra de teste e iniciou-se o cronômetro. Após 15 s, removeu-se rapidamente o excesso de solução de teste com uma amostra de algodão e examinou-se imediatamente a área de teste, observando se houve ou não absorção de óleo pelo papel revestido.

2.2.7 Análise de absorção de água (COBB 120)

A análise de absorção de água foi realizada de acordo com a norma ASTM (D585, D685 e D824). Os papéis foram cortados no tamanho 15/15 cm e pesados, posteriormente a amostra foi presa no anel do aparelho de absorção de água, colocou-se 100 ml de água destilada por um tempo de 120 s. Após este tempo a água foi retirada e o papel foi colocado entre folhas absorvedoras com passagem do rolo de mão de peso 10 kg e a massa do papel foi pesada na balança.

2.2.8 Ângulo de contato e molhabilidade

O ângulo de contato com água e a superfície dos papéis foram avaliados usando o goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer - DSA25 (Hamburgo, Alemanha) em triplicata. Uma gota de água deionizada foi depositada na superfície das amostras através de uma seringa a 3,2 mm de altura da superfície. A imagem da gota foi capturada por uma câmera e um sistema de análise de imagem determinou o ângulo médio de contato entre a gota e a superfície do papel em temperatura ambiente (25 °C). A análise foi realizada 1 segundo após o contato da água na amostra, para estabilização da gota, determinando-se o ângulo de contato da água com a superfície da amostra pela média de 10 ângulos médios medidos.

A molhabilidade dos papéis com aplicação de revestimentos de barreira seguiu os procedimentos propostos pela norma ASTM D724-99 (ASTM, 2003). Este método foi feito com a medição do ângulo 5 segundos após o contato e após um período de 55 segundos, em triplicata. A molhabilidade foi calculada utilizando a equação:

$$R = \frac{A-a}{55} \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que, R representa a molhabilidade, em °/s; “ A ” representa o ângulo de contato com a água a 5 segundos em ° ; “ a ” representa o ângulo de contato com a água a 60 segundos, em ° ; e 55 representa a quantidade de segundos para absorção de água pelo papel.

2.2.9 Determinação da taxa de permeabilidade de vapores de água

As medidas da taxa de transmissão de vapor de água (TPVA) foram realizadas de acordo com o método ASTM E96 /E96M-16 (2016) padrão, conforme utilizado por GUIMARÃES JR. et al. (2015). Foram confeccionados corpos de prova de 1,6 cm de diâmetro e acoplados a células de permeação, preenchidas com sílica, essas células foram, então, colocadas em ambiente com 86% de UR a 36 °C. Os resultados são a média de quatro amostras por tratamento, onde as mudanças de massa foram monitoradas durante 8 dias.

A taxa de permeabilidade (TPVA) e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) foram calculadas através das equações 5 e 6:

$$TPVA = \frac{w}{t \cdot A} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde: TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água, onde: w = massa (g) da célula de medida; t = tempo (h); A = área exposta do filme (m²).

A relação w/t será calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (horas).

$$PVA = \frac{TPVA \cdot e}{p \cdot (UR_f - UR_d)} * 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

onde: PVA = permeabilidade ao vapor d'água, TPVA = taxa de permeabilidade ao vapor de água; e = espessura do filme (mm) na célula de medida; p = pressão de vapor da água (2,07 kPa) e URf - URd é a diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 36 °C.

2.3 Caracterização morfológica do papel referência e dos papéis revestidos

A superfície e a seção transversal do papel de referência e dos papéis revestidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Amostras do papel *kraft* de referência (80 g/m²), do papel revestido com colágeno de gramatura 25 g/m² e do papel revestido com glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% de gramatura 25 g/m², foram posicionadas sobre fita de carbono de dupla face aderido ao porta-amostras de alumínio (stubs). Após um período overnight em recipiente com sílica gel para secagem, as amostras foram metalizadas com ouro em aparelho sputtering (Balzers SCD 050). As observações foram realizadas utilizando microscópio eletrônico de varredura FEG de ultra, alta, resolução (UHR) (Tescan-Clara, Czech Republic) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural da Universidade Federal De Lavras (LME/UFLA), nas condições de 10 KeV, 90 pA, com distância de trabalho de 10 mm.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das suspensões

As suspensões foram caracterizadas pelo teor de sólidos, pH e viscosidade, a tabela 3 apresenta os resultados.

Tabela 3 – Teor de sólidos, pH e viscosidade para as suspensões

SUSPENSÃO	TEOR DE SÓLIDOS (%)	pH	VISCOSIDADE (cP)
Colágeno	35,7 ± 1,17	5,79	35,4
C/NFC 2%	35,4 ± 0,15	5,78	257,1

C/NFC 4%	32,3 ± 0,21	5,83	741,3
Glúten	19,2 ± 0,36	5,77	71,3
G/NFC 2%	17,5 ± 0,04	5,89	2226,7
G/NFC 4%	16,9 ± 0,02	5,91	2412,3

Colágeno, colágeno com nanofibrilas de celulose 2 e 4% (C/NFC), glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2 e 4% (G/NFC).

O teor de sólidos da suspensão de colágeno foi 35,7%, resultado ótimo para a aplicação como revestimento de papel, pois haverá maior deposição de material sobre o papel, acrescentando-se 2 e 4% (9,6 e 19,2 g) de nanofibrilas de celulose obteve-se as suspensões de colágeno com nanofibrilas de celulose 2 e 4%, respectivamente, o qual acarretou em pequeno declínio no teor de sólidos. O pH não variou muito com a adição das nanofibrilas de celulose. A viscosidade com a adição de 2% de nanofibrilas de celulose aumentou em 7 vezes e com adição de 4% aumentou em 20 vezes o valor da viscosidade da suspensão de colágeno pura, que era 35,4 cP. Este aumento na viscosidade dificulta a deposição de material sobre o papel.

O teor de sólidos da suspensão de glúten de trigo foi 19,6%, resultado bom para a aplicação como revestimento de papel, pois haverá menor deposição de material sobre o papel, ocasionando a incidência de espaços vazios, acrescentando-se 2 e 4% (5,15 e 10,31 g) de nanofibrilas de celulose obteve-se as suspensões de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2 e 4%, respectivamente, o qual acarretou em pequeno declínio no teor de sólidos. O pH não variou muito com a adição das nanofibrilas de celulose. A viscosidade com a adição de 2% de nanofibrilas de celulose aumentou em 31 vezes, e com adição de 4% aumentou em 33 vezes o valor da viscosidade da suspensão de glúten de trigo pura, que era 71,3 cP.

3.2 Espessura, gramatura e densidade relativa

Gramatura, espessura e densidade relativa são propriedades importantes dos papéis revestidos, pois, uma camada fina de material já é suficiente para mudar sua superfície.

A espessura e a gramatura de todos os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) aumentou em relação ao papel *kraft* de referência (80 g/m²), como esperado, pois foram depositadas duas camadas de material sobre o papel.

A densidade relativa aumentou para os papéis revestidos de colágeno de gramaturas 20 e 25 g/m², e também para o papel revestido de colágeno com nanofibrilas de celulose 2% de gramatura 20 g/m². O aumento dos valores dessa propriedade indica um menor número de espaços vazios nestes papéis revestidos. Para os outros revestimentos, a densidade relativa diminuiu em relação ao papel de referência, indicando um número maior de espaços vazios nestes papéis, estes valores menores estão relacionados a variação da gramatura do papel de referência.

A tabela 4 mostra os valores da espessura, da gramatura e da densidade relativa dos papéis revestidos o colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

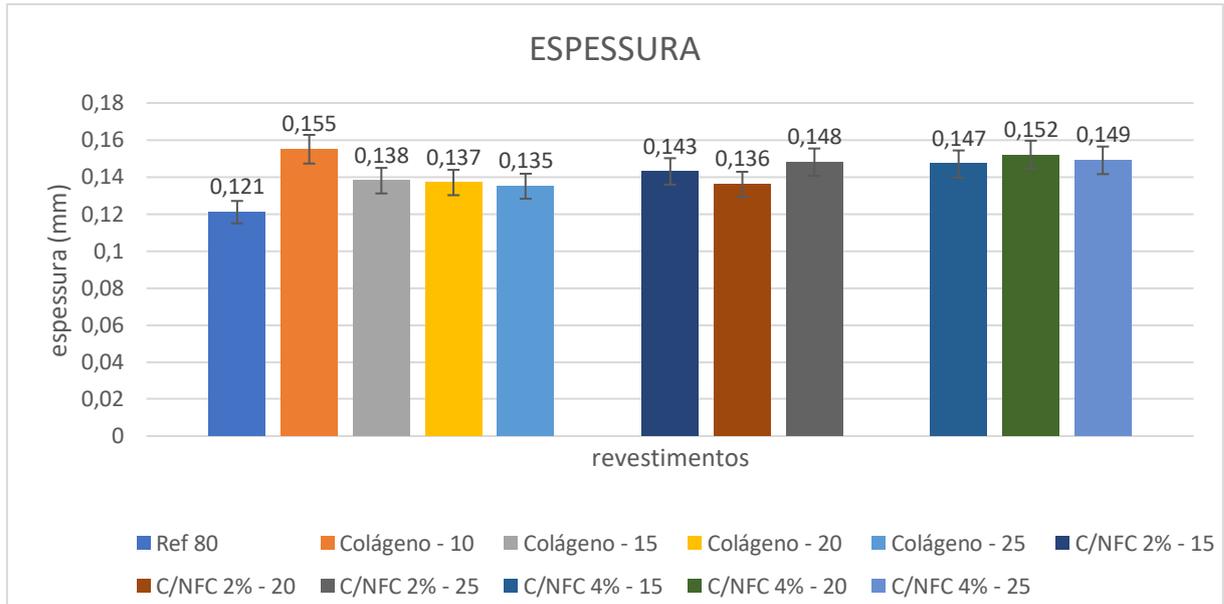
Tabela 4 – Espessura e gramatura do papel *kraft* de referência e para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	ESPESSURA (mm)	GRAMATURA (g/m ²)	DENSIDADE RELATIVA (g/cm ³)
Ref 80	0,121 ± 0,001	86,1 ± 6,1	711,6 ± 50,4
Colágeno -10	0,155 ± 0,003	90,3 ± 0,6	582,6 ± 4,1
Colágeno -15	0,138 ± 0,001	95,4 ± 0,7	691,3 ± 5,0
Colágeno – 20	0,137 ± 0,003	100,4 ± 0,8	732,9 ± 5,8
Colágeno – 25	0,135 ± 0,005	105,5 ± 0,6	781,5 ± 4,5
C/NFC 2% - 15	0,143 ± 0,004	95,1 ± 0,5	665,1 ± 3,4
C/NFC 2% - 20	0,136 ± 0,001	100,7 ± 0,9	740,4 ± 6,6
C/NFC 2% - 25	0,148 ± 0,007	105,3 ± 0,5	711,5 ± 3,4
C/NFC 4% - 15	0,147 ± 0,002	95,6 ± 0,6	650,3 ± 4,0
C/NFC 4% - 20	0,152 ± 0,004	100,5 ± 0,4	661,2 ± 2,6
C/NFC 4% - 25	0,149 ± 0,009	105,1 ± 0,8	705,4 ± 5,3

Colágeno de gramaturas 10, 15, 20, 25 g/m², colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m², colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

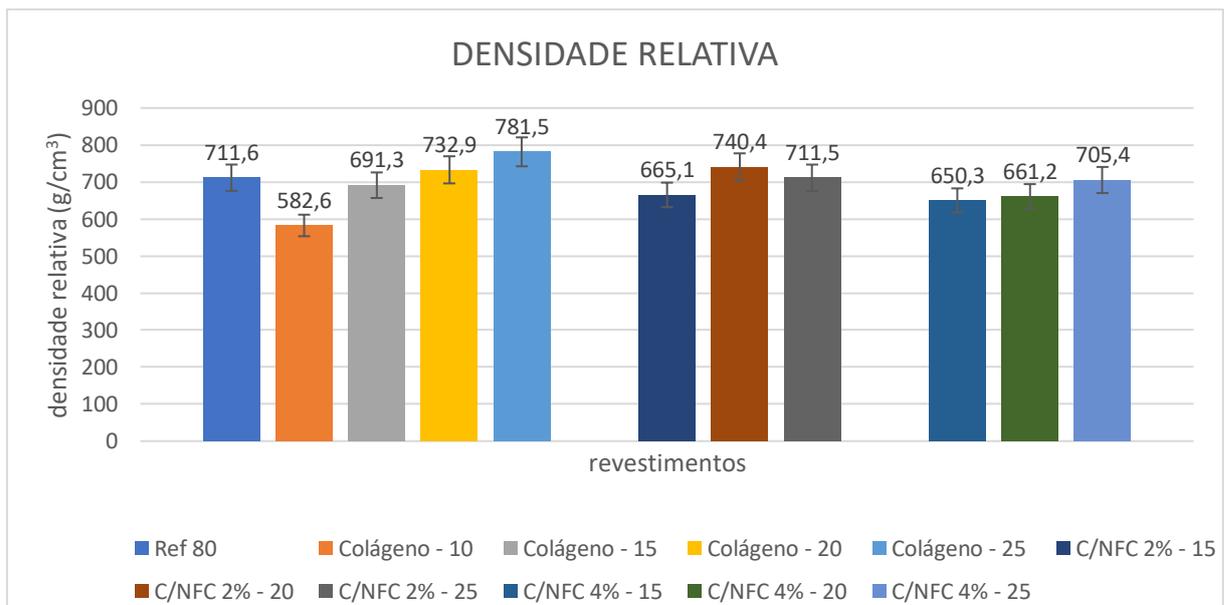
As figuras 6 e 7 mostram os valores da espessura e da densidade relativa dos papéis revestidos o colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

Figura 6: Valores médios da espessura do papel referência (Ref 80) e dos papéis revestidos



Colágeno de gramaturas 10, 15, 20, 25 g/m², colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m², colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

Figura 7: Valores médios da densidade relativa do papel referência (Ref 80) e dos papéis revestidos



Colágeno de gramaturas 10, 15, 20, 25 g/m², colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m² e colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

A espessura e a gramatura de todos os papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) aumentaram em relação ao papel *kraft* de referência (80 g/m²), como esperado, pois foram depositadas duas camadas de material sobre o papel.

A densidade relativa aumentou apenas para o papel revestido de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2% de gramatura 25 g/m². O aumento dos valores dessa propriedade indica um menor número de espaços vazios neste papel revestido. Para os outros revestimentos, a densidade relativa diminuiu em relação ao papel de referência, indicando um número maior de espaços vazios nestes papéis, estes valores menores estão relacionados a variação da gramatura do papel de referência.

A tabela 5 mostra os valores da espessura, da gramatura e da densidade relativa dos papéis revestidos o glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

Tabela 5 - Espessura e gramatura do papel *kraft* de referência, dos papéis revestidos

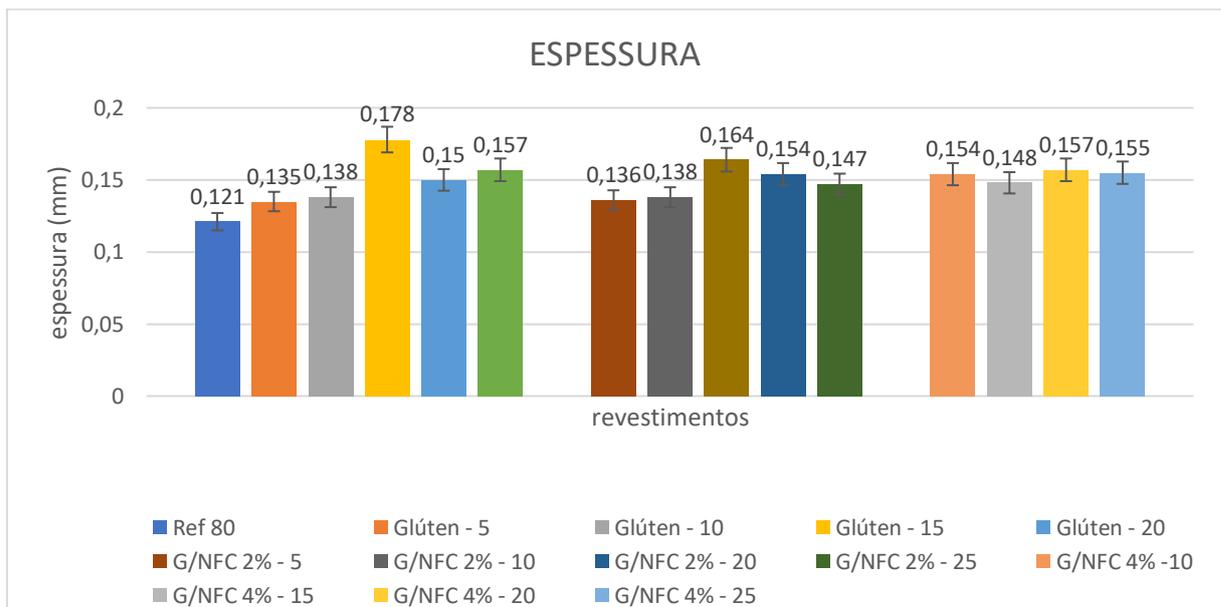
REVESTIMENTO	ESPESSURA (mm)	GRAMATURA (g/m ²)	DENSIDADE RELATIVA (g/cm ³)
Ref 80	0,121 ± 0,001	86,1 ± 6,1	711,6 ± 50,4
Glúten - 5	0,135 ± 0,003	85,1 ± 0,3	633,3 ± 0,7
Glúten - 10	0,138 ± 0,008	90,0 ± 0,5	652,2 ± 3,6
Glúten - 15	0,178 ± 0,009	95,0 ± 0,4	533,7 ± 2,3
Glúten - 20	0,150 ± 0,004	100,1 ± 0,4	667,3 ± 2,7
Glúten - 25	0,157 ± 0,004	105,0 ± 0,5	668,8 ± 3,2
G/NFC 2% - 5	0,136 ± 0,005	85,5 ± 0,3	628,7 ± 2,2
G/NFC 2% - 10	0,138 ± 0,002	90,3 ± 0,2	654,4 ± 1,5
G/NFC 2% - 15	0,164 ± 0,005	95,4 ± 0,8	581,7 ± 4,9
G/NFC 2% - 20	0,154 ± 0,005	100,2 ± 0,2	650,7 ± 1,4
G/NFC 2% - 25	0,147 ± 0,008	105,0 ± 0,7	714,3 ± 4,8
G/NFC 4% - 10	0,154 ± 0,002	90,1 ± 0,3	585,1 ± 2,0
G/NFC 4% - 15	0,148 ± 0,002	95,1 ± 0,3	642,6 ± 2,1

G/NFC 4% - 20	0,157 ± 0,010	100,5 ± 0,1	640,1 ± 0,6
G/NFC 4% - 25	0,155 ± 0,002	105,2 ± 0,1	678,7 ± 0,7

Glúten de trigo, glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

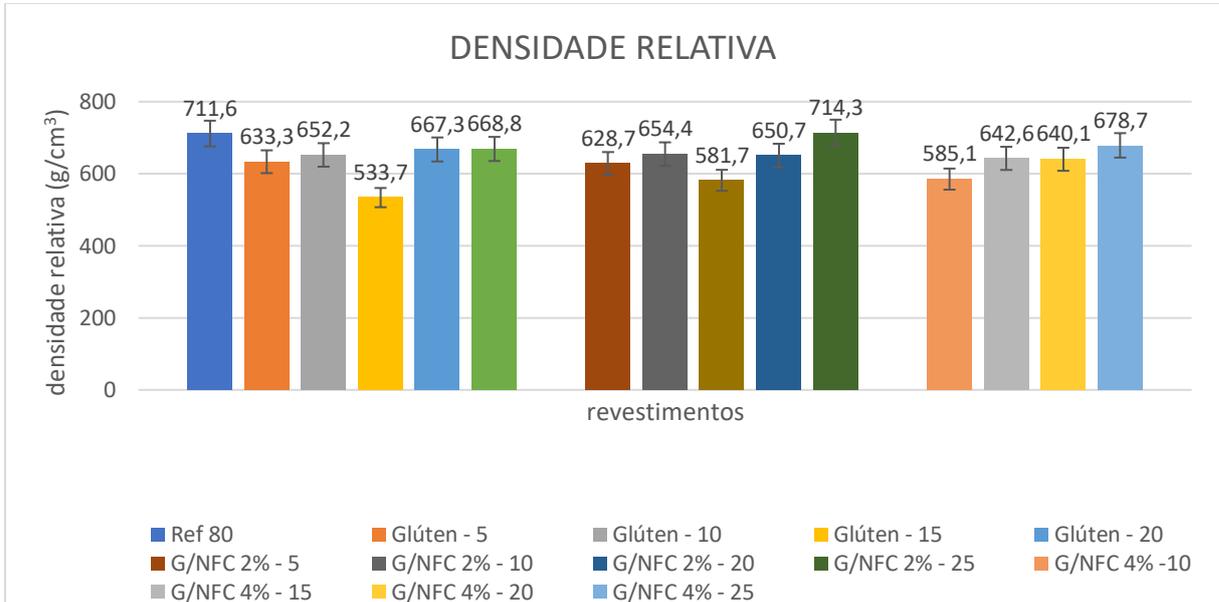
As figuras 8 e 9 mostram os valores da espessura e da densidade relativa dos papéis revestidos o glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

Figura 8: Valores médios da espessura do papel referência (Ref 80) e dos papéis revestidos



Glúten de trigo de gramaturas 5, 10, 15, 20, 25 g/m², glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

Figura 9: Valores médios da densidade relativa do papel referência (Ref 80) e dos papéis revestidos



Glúten de trigo de gramaturas 5, 10, 15, 20, 25 g/m², glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

3.3 Resistência a óleo

O papel de referência não resiste a nenhum kit óleo.

A amostra do papel de referência e os papéis revestidos, com o número da solução do kit ao qual resiste estão mostrados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Absorção de óleo para o papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	KIT
Ref 80	-
Colágeno -10	6
Colágeno -15	6
Colágeno - 20	6
Colágeno - 25	6
C/NFC 2% - 15	6
C/NFC 2% - 20	6

C/NFC 2% - 25	6
C/NFC 4% - 15	9
C/NFC 4% - 20	9
C/NFC 4% - 25	9

Colágeno de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m² e colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

A resistência à óleo aumentou para todos os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em relação ao papel *kraft* de referência. Esses resultados estão relacionados com a presença de aminoácidos hidrofóbicos (glicina e prolina) na estrutura do colágeno.

Os melhores resultados foram obtidos para os revestimentos de colágeno com nanofibrilas de celulose 4% (C/NFC), isso devido a presença da lignina que é hidrofóbica.

Tabela 7 - Absorção de óleo para papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	KIT
Ref 80	-
Glúten - 5	-
Glúten - 10	-
Glúten - 15	-
Glúten - 20	2
Glúten - 25	2
G/NFC 2% - 5	-
G/NFC 2% - 10	-
G/NFC 2% - 15	-
G/NFC 2% - 20	-
G/NFC 2% - 25	2
G/NFC 4% - 10	-
G/NFC 4% - 15	-
G/NFC 4% - 20	-

G/NFC 4% - 25

-

Glúten de trigo, glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

Conclui-se com os resultados para os papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2 e 4% (G/NFC), que a resistência à óleo aumentou apenas para os papéis revestidos com glúten de trigo com gramaturas de 20 e 25 g/m² e para o papel revestido com glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2% de gramatura 25 g/m².

Estes baixos resultados se devem a estrutura do glúten de trigo que forma uma rede com espaços vazios de ar, devido a presença de gliadina e glutenina.

3.4 Absorção de água (COBB 120)

A tabela 8 apresenta os valores de absorção de água para o papel *kraft* de referência (Ref 80), para o colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose 2 e 4% (C/NFC).

Tabela 8 – Absorção de água para o papel *kraft* de referência (Ref 80), para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	COBB 120s (g/m ²)
Ref 80	37,60 ± 2,3
Colágeno - 10	27,05 ± 3,4
Colágeno - 15	23,59 ± 1,5
Colágeno - 20	18,52 ± 6,1
Colágeno - 25	4,15 ± 2,8
C/NFC 2% - 15	25,79 ± 1,2
C/NFC 2% - 20	22,99 ± 1,3
C/NFC 2% - 25	20,83 ± 2,0
C/NFC 4% - 15	23,58 ± 1,3
C/NFC 4% - 20	32,52 ± 1,2
C/NFC 4% - 25	25,32 ± 1,7

Colágeno de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m² e colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

Através dos resultados mostrados na tabela 8 pode-se concluir que a absorção de água diminuiu para os papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em relação ao papel de referência e com o aumento da gramatura obteve os melhores resultados. Sendo o melhor resultado obtido foi o papel revestido de colágeno com gramatura de 25 g/m². Este resultado de absorção de água (COBB) mais baixo é devido a presença dos aminoácidos prolina e glicina, que são apolares, tornando o revestimento parcialmente hidrofóbico.

A tabela 9 apresenta os valores de absorção de água para o papel *kraft* de referência, para o glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 2 e 4% (G/NFC).

Tabela 9 - Absorção de água para o papel *kraft* de referência (Ref 80), para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	COBB 120s (g/m ²)
Ref 80	37,60 ± 2,3
Glúten - 5	57,51 ± 1,0
Glúten - 10	68,07 ± 1,6
Glúten - 15	67,29 ± 3,0
Glúten - 20	62,41 ± 4,3
Glúten - 25	72,44 ± 1,7
G/NFC 2% - 5	58,83 ± 1,4
G/NFC 2% - 10	74,11 ± 3,5
G/NFC 2% - 15	80,03 ± 1,0
G/NFC 2% - 20	86,22 ± 0,1
G/NFC 2% - 25	81,89 ± 0,9
G/NFC 4% - 10	61,71 ± 5,6
G/NFC 4% - 15	67,67 ± 5,0
G/NFC 4% - 20	85,00 ± 1,2
G/NFC 4% - 25	93,53 ± 1,7

Glúten de trigo, glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

Através dos resultados mostrados na tabela pode-se concluir que a absorção de água aumentou para os papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em relação ao papel de referência e com o aumento da gramatura obteve-se os maiores resultados de absorção. Sendo o valor de absorção de água mais alto foi para o papel revestido de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% de gramatura de 25 g/m².

A alta absorção do revestimento de glúten se deve a propriedades de coesão e viscoelasticidade, na qual o glúten retém a água nos interstícios das cadeias proteicas.

Com a adição de nanofibrilas de celulose a absorção de água aumentou ainda mais, pois a presença da lignina faz aumentar a absorção de água.

3.5 Ângulo de contato e molhabilidade

A molhabilidade é a habilidade que um líquido tem em manter contato com uma superfície e pode ser medida pelo ângulo de contato.

Valores baixos de ângulo de contato indicam que o material é hidrofílico, tem ângulo de contato inferior a 90°, e que a gota se espalhou pela sua superfície, enquanto ângulo de contato superior a 90° indica ser um material hidrofóbico.

As tabelas 10 e 11 apresentam os resultados do ângulo de contato e a molhabilidade do papel referência e para os papéis revestidos.

Tabela 10 – Ângulo de contato e molhabilidade para papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	ÂNGULO DE CONTATO (°)	MOLHABILIDADE (°/s)
Ref 80	106,18 ± 8,55	0,01 ± 0,02
Colágeno -10	32,60 ± 4,03	0,19 ± 0,53
Colágeno -15	31,12 ± 2,18	0,10 ± 0,03
Colágeno – 20	29,95 ± 1,61	0,35 ± 0,80
Colágeno – 25	35,77 ± 6,44	0,13 ± 0,00
C/NFC 2% - 15	30,19 ± 0,94	0,08 ± 0,08
C/NFC 2% - 20	28,55 ± 3,49	0,04 ± 0,03
C/NFC 2% - 25	34,17 ± 3,02	0,05 ± 0,01

C/NFC 4% - 15	34,71 ± 3,89	0,32 ± 0,69
C/NFC 4% - 20	32,51 ± 1,30	0,11 ± 0,07
C/NFC 4% - 25	32,83 ± 4,16	0,30 ± 0,64

Colágeno de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m² e colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4% de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

Através dos resultados mostrados na tabela 10 pode-se concluir o ângulo de contato diminuiu para todos os revestimentos de colágeno e de colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4%, em relação ao papel *kraft* de referência, já a molhabilidade aumentou para todos os revestimentos.

Os resultados mostram que os revestimentos de colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose são hidrofílicos e que a gota se espalhou na superfície do papel. A adição de água quebrou as pontes de hidrogênio e as ligações intermoleculares presentes no revestimento. A adição de nanofibrilas de celulose não influenciou muito na absorção, foram mantidos quase os mesmos resultados para o revestimento de colágeno.

Tabela 11 – Ângulo de contato e molhabilidade para papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	ÂNGULO DE CONTATO (°)	MOLHABILIDADE (°/s)
Ref 80	106,18 ± 8,55	0,01 ± 0,02
Glúten - 5	72,57 ± 3,02	0,34 ± 0,05
Glúten - 10	77,37 ± 12,40	0,27 ± 0,03
Glúten - 15	88,40 ± 1,50	0,37 ± 0,04
Glúten - 20	83,84 ± 3,24	0,17 ± 0,02
Glúten - 25	83,30 ± 7,56	0,28 ± 0,06
G/NFC 2% - 5	79,21 ± 1,63	0,33 ± 0,01
G/NFC 2% - 10	84,41 ± 5,57	0,26 ± 0,07
G/NFC 2% - 15	85,82 ± 5,33	0,43 ± 0,03
G/NFC 2% - 20	82,65 ± 2,30	0,20 ± 0,13
G/NFC 2% - 25	72,53 ± 7,88	0,19 ± 0,02

G/NFC 4% - 10	83,91 ± 5,72	0,40 ± 0,09
G/NFC 4% - 15	83,18 ± 3,80	0,28 ± 0,02
G/NFC 4% - 20	82,27 ± 8,08	0,19 ± 0,16
G/NFC 4% - 25	83,43 ± 0,71	0,22 ± 0,66

Glúten de trigo, glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 4% de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m².

Através dos resultados mostrados na tabela 11 pode-se concluir o ângulo de contato diminuiu para todos os revestimentos de glúten de trigo e de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2 e 4%, em relação ao papel *kraft* de referência, já a molhabilidade aumentou para todos os revestimentos. Isso mostra que os revestimentos de glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose são hidrofílicos e que a gota se espalhou na superfície do papel.

Os resultados mostraram que a estrutura do glúten de trigo com espaços vazios absorveu água e a adição de nanofibrilas de celulose não influenciou muito os resultados, devido a sua estrutura de rede.

3.6 Determinação da taxa de permeabilidade de vapores de água

A tabela 12 apresentada os resultados encontrados para a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) do papel referência de 80 g/m² e dos papéis revestidos com colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

Ocorreu a redução de TPVA e PVA em todos os papéis revestidos de colágeno e colágeno com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em comparação com o papel *kraft* de referência (80 g/m²).

O melhor resultado de TPVA e PVA observado foi para o revestimento de colágeno com gramatura 20 g/m², isso devido à ausência de espaços vazios e homogeneidade na superfície da camada conferida pela presença de glicina e prolina que são hidrofóbicas, assim diminuiu a permeação de gases. Observou-se redução de 30% no PVA em relação ao papel de referência (Ref 80).

O pior resultado do foi para o papel revestido com colágeno de gramatura 25 g/m², obtendo uma redução no PVA de 4% em relação ao papel de referência (Ref 80). Este resultado pode estar ligado a estrutura da folha utilizada, pois as folhas não têm estrutura uniforme, variando a quantidade de espaços vazios e poros.

Nos revestimentos de colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4%, a redução do PVA foi em torno de 16% em relação ao papel de referência (Ref 80), com o aumento da gramatura do revestimento a absorção de reduziu gradualmente, isso devido a sua estrutura de rede e a presença da lignina.

Tabela 12 – TPVA e PVA para o papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	TPVA (g/m ² *d)	PVA (g.mm/dia.m ² *Kpa)
Ref 80	1615,71 ± 525,85	35,24 ± 10,99
Colágeno - 10	1181,62 ± 86,30	33,07 ± 1,74
Colágeno - 15	1165,29 ± 126,78	29,06 ± 2,75
Colágeno – 20	1003,18 ± 365,44	24,58 ± 8,97
Colágeno – 25	1387,41 ± 318,73	33,74 ± 8,22
C/NFC 2% - 15	1185,50 ± 318,73	30,43 ± 2,31
C/NFC 2% - 20	1134,70 ± 71,01	29,17 ± 2,43
C/NFC 2% - 25	1094,66 ± 156,13	29,13 ± 2,82
C/NFC 4% - 15	1105,75 ± 78,09	29,03 ± 2,29
C/NFC 4% - 20	1087,76 ± 103,73	29,48 ± 3,40
C/NFC 4% - 25	1039,64 ± 440,09	29,44 ± 2,02

Colágeno de gramaturas 10, 15, 20 e 25 g/m² e colágeno com nanofibrilas de celulose (C/NFC) 2 e 4%, de gramaturas 15, 20 e 25 g/m².

A tabela 13 apresentada os resultados encontrados para a taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) e permeabilidade ao vapor d'água (PVA) do papel referência de 80 g/m² e dos papéis revestidos com glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%).

Ocorreu a redução de TPVA e PVA em todos os papéis revestidos de glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (2 e 4%) em comparação com o papel *kraft* de referência (80 g/m²). Os valores foram baixos devido a estrutura do glúten de trigo que contém espaços vazios.

O melhor resultado de TPVA e PVA observado foi para o revestimento de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2% com gramatura 25 g/m², que diminuiu a permeação de gases, devido a estrutura de rede das nanofibrilas de celulose. Observou-se redução de 16% no PVA em relação ao papel de referência (Ref 80).

Nos demais revestimentos, glúten de trigo e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2 e 4%, a redução do PVA foi em torno de 12% a 1% em relação ao papel de referência (Ref 80). Sendo o papel revestido com G/NFC 2% de gramatura 10 g/m² o pior resultado.

Guillaume et al. (2010) verificaram que a PVA de papel comercial foi reduzida com a aplicação de revestimento à base de glúten do trigo, associado ao preenchimento do polímero natural na estrutura porosa do papel.

Tabela 13 – TPVA e PVA para o papel *kraft* de referência, para os papéis revestidos

REVESTIMENTO	TPVA (g/m ² *d)	PVA (g.mm/dia.m ² *Kpa)
Ref 80	1615,71 ± 525,85	35,24 ± 10,99
Glúten - 5	1318,52 ± 103,79	32,46 ± 2,02
Glúten - 10	1316,65 ± 111,10	33,93 ± 2,12
Glúten - 15	1244,64 ± 149,07	32,04 ± 6,46
Glúten - 20	1120,39 ± 114,20	30,83 ± 3,82
Glúten - 25	1139,81 ± 133,43	32,47 ± 4,62
G/NFC 2% - 5	1321,09 ± 83,36	32,62 ± 3,23
G/NFC 2% - 10	1367,49 ± 75,14	34,74 ± 1,40
G/NFC 2% - 15	1284,88 ± 48,70	33,84 ± 2,73
G/NFC 2% - 20	1105,52 ± 86,58	30,57 ± 1,48
G/NFC 2% - 25	1068,43 ± 150,10	29,44 ± 4,27
G/NFC 4% - 10	1244,25 ± 50,15	34,33 ± 2,57
G/NFC 4% - 15	1231,46 ± 140,05	33,40 ± 3,35
G/NFC 4% - 20	1164,55 ± 36,44	33,01 ± 2,49

G/NFC 4% - 25

1195,00 ± 129,62

34,09 ± 5,88

Glúten de trigo de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose (G/NFC) 2 e 4%, de gramaturas 5, 10, 15, 20 e 25 g/m².

3.7 Morfologia

Foram feitas micrografias da superfície e corte transversal do papel *kraft* de referência, do papel revestido com colágeno de gramatura 25 g/m², que obteve o melhor resultado no teste de absorção de água e micrografias do papel revestido de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% (G/NFC) de gramatura 25 g/m², o qual obteve o pior resultado, absorvendo mais água em comparação a todos revestimentos.

3.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície dos papéis

Foram feitas imagens de MEV do papel sem revestimento, e dos papéis revestidos que apresentaram melhor e pior resultado na absorção de água (COBB), sendo o colágeno de gramatura 25 g/m² e glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% de gramatura 25 g/m², respectivamente.

As micrografias da superfície do papel de referência (80 g/m²) sem revestimento mostram os espaços vazios (figura 10-a) e as setas indicam os poros (figura 10-b).

Figura 10: Micrografias de MEV da superfície do papel referência de 80 g/m²

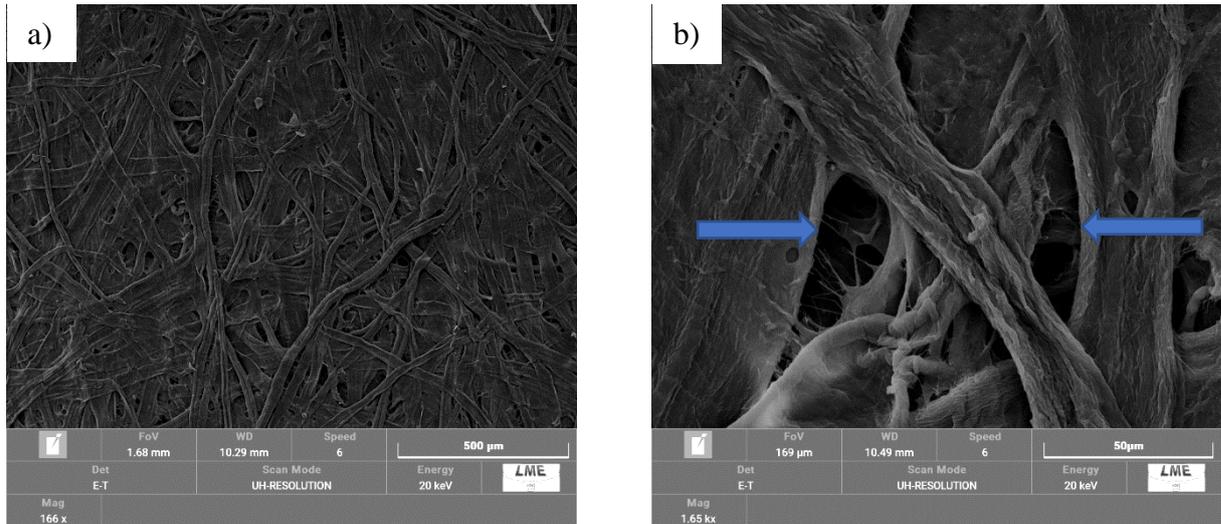


Figura b – as setas indicam poros presentes no papel.

O revestimento de colágeno 25 g/m² (figura 11-a) recobriu todos os espaços vazios do papel de referência, mas o revestimento apresentou algumas trincas, indicadas pelas setas (figura 11-b), mesmo assim foi o revestimento que obteve menor absorção de água em comparação a todos os outros revestimentos.

Figura 11: Micrografias de MEV da superfície do papel revestido com duas camadas de colágeno com gramatura de 25 g/m²

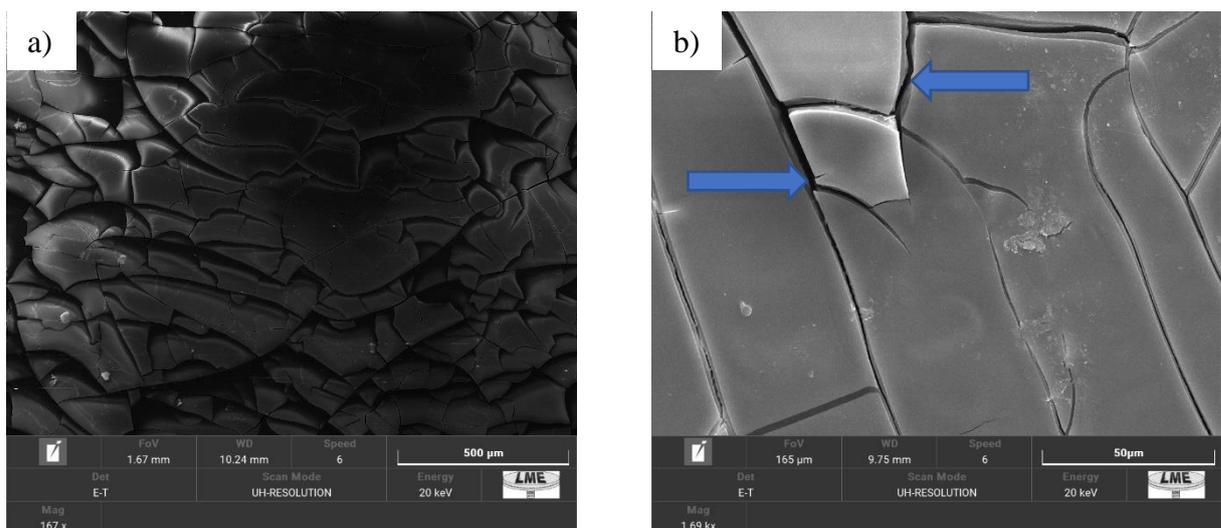


Figura b – as setas indicam trincas presentes no revestimento.

No revestimento de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% (figuras 12-a), ainda é possível ver a incidência de espaços vazios e poros (figura 12-b), indicados pelas setas, comprovando o baixo desempenho na absorção de água.

Figura 12: Micrografias de MEV da superfície do papel com duas camadas de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% de gramatura 25 g/m²

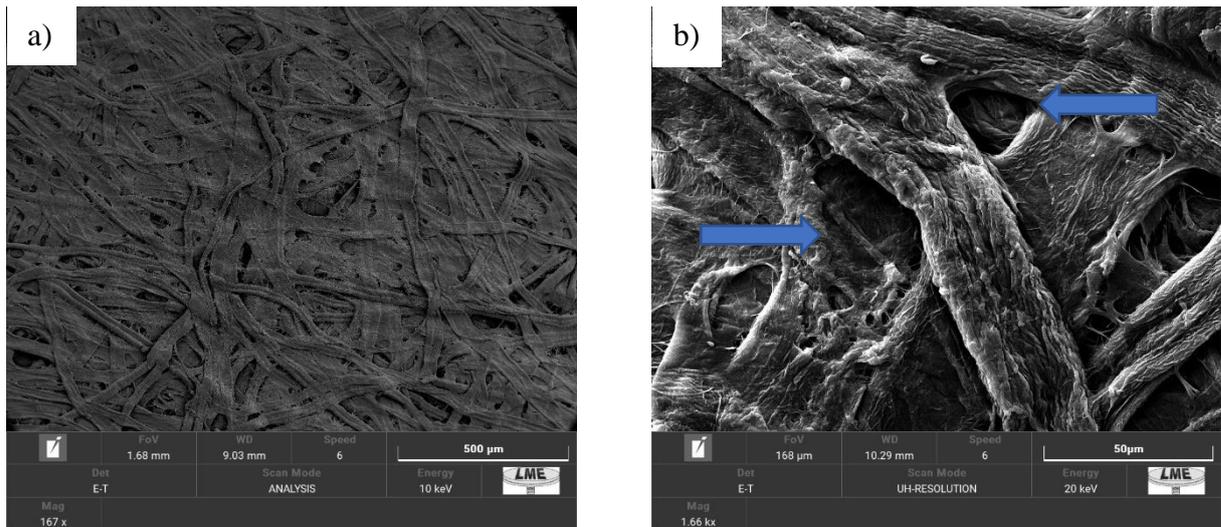


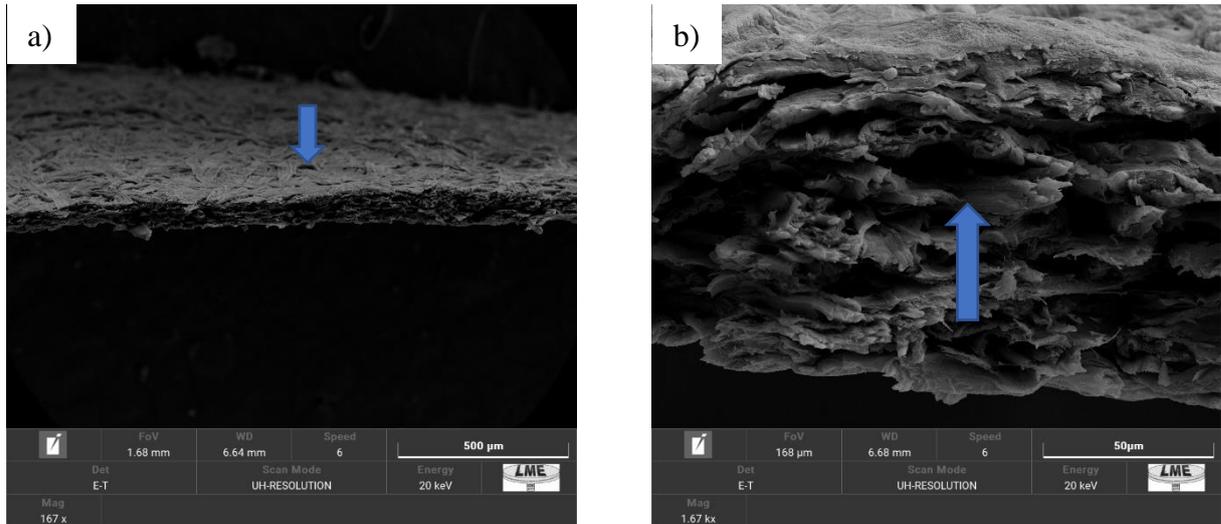
Figura b – as setas indicam a presença de poros e espaços vazios após o revestimento.

As micrografias mostraram a presença de muitos espaços vazios e poros na superfície do papel *kraft* de referência (figura 10-a e 10-b), e após a deposição das camadas de revestimento sobre os papéis, as imagens de MEV mostraram a redução desses espaços vazios em todos os revestimentos.

3.7.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na sessão transversal dos papéis

As micrografias da seção transversal do papel de referência (80 g/m²) sem revestimento mostram os espaços vazios (figura 13-a) e as setas indicam os poros (figura 13-a e 13-b).

Figura 13: Micrografias de MEV da seção transversal do papel referênciade 80 g/m²



As setas indicam poros e espaços vazios presentes no papel (figuras a e b).

As micrografias do papel revestido com colágeno de gramatura 25 g/m², mostram que a camada do revestimento preencheu todos os espaços vazios e poros do papel, conforme indicado pelas setas (figuras 14-a e 14-b). Na figura 14-b, observa-se uma trinca que se formou no revestimento, conforme indicada pelas setas.

Figura 14: Micrografias de MEV da superfície do papel revestido com duas camadas de colágeno com gramatura de 25 g/m²

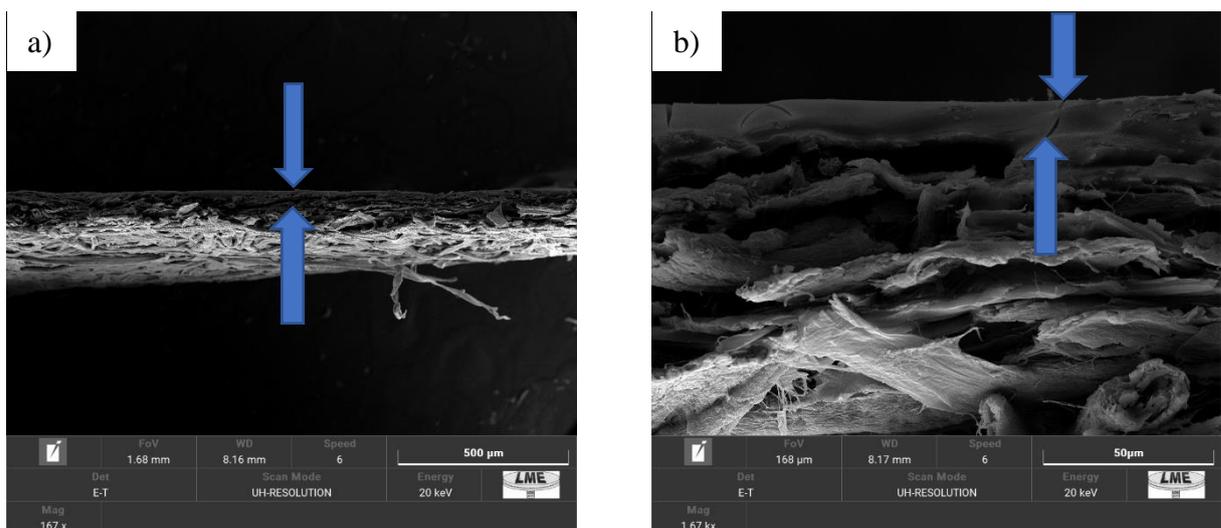


Figura a - as setas mostram a camada de revestimento. Figura b – as setas indicam uma trinca no revestimento.

As micrografias do papel revestido com glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% com gramatura 25 g/m², mostram que a camada do revestimento preencheu parcialmente os espaços vazios e poros do papel, conforme indicado pelas setas (figuras 15-a e 15-b).

Figura 15: Micrografias de MEV da seção transversal do papel revestido com duas camadas de glúten de trigo com nanofibrilas de celulose 4% de gramatura 25 g/m²

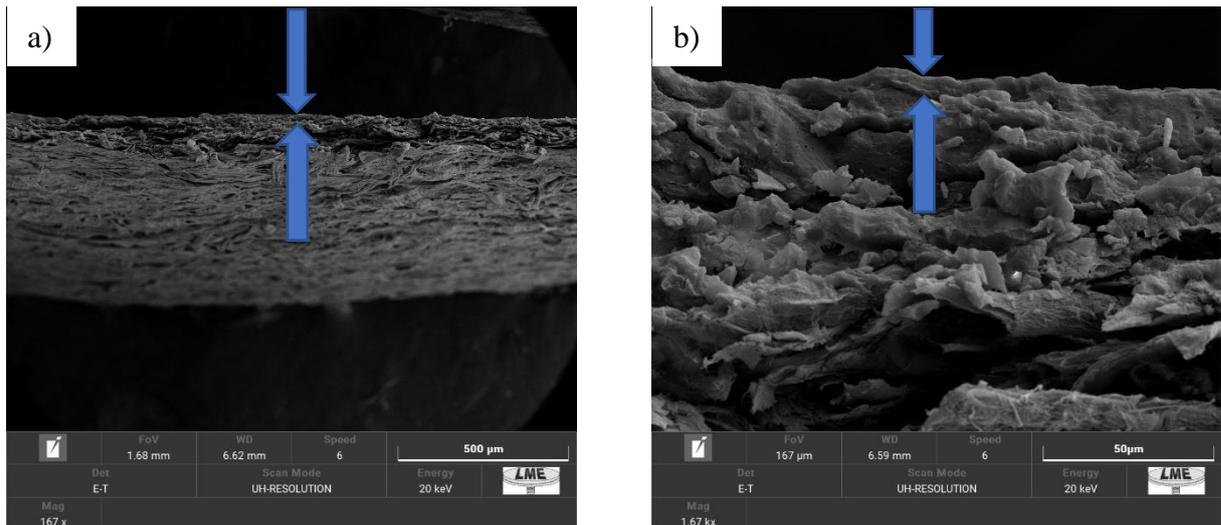


Figura a - as setas mostram a camada de revestimento. Figura b – as setas indicam o preenchimento parcial do revestimento.

As micrografias da seção transversal dos papéis revestidos mostraram que os espaços vazios presentes no papel referência *kraft* de 80 g/m² (figuras 13-a e 13-b), diminuíram com a incorporação das camadas dos revestimentos.

4 – CONCLUSÕES DO ARTIGO

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que:

- Os papéis revestidos de colágeno com 4% de nanofibrilas de celulose aumentaram a resistência a óleo em comparação aos papéis não revestidos;
- Os papéis revestidos com colágeno diminuíram a absorção de água quando comparados aos papéis não revestidos, sendo o de gramatura 25 g/m² o papel com menor absorção;

- Todos os papéis revestidos apresentaram ângulos de contato menores que os papéis não revestidos, portanto são hidrofílicos;
- Em todos os papéis revestidos houve diminuição do PVA, sendo o papel revestido com colágeno de gramatura 20 g/m², com a menor permeabilidade de vapor de água;
- As imagens de MEV da superfície e da sessão transversal dos papéis revestidos mostraram que a adição de colágeno reduz significamente a ocorrência de espaços vazios no papel.

Portanto, este trabalho mostra o alto potencial do colágeno como revestimento de papel para a melhora da absorção de água, da resistência a óleo e das propriedades de barreira ao vapor de água de papéis revestidos.

5 – REFERÊNCIAS

ABITBOL, T., RIVKIN, A., CAO, Y., NEVO, Y., ABRAHAM, E., BEN-SHALOM, T., LAPIDOT, S., SHOSEYOV, O. (2016) Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Curr. Opin. Biotechnol.* 39:76–88.

AVELLA M, DE VLIÉGER JJ, ERRICO ME, FISCHER S, VACCA P, VOLPEMG (2005) Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chem* 93:467–474.

CHAD, R. M., AND SCHWARTZ, C. A., “Fluorochemical Sizing,” In Reynolds, W. F. (ed.), *The Sizing of Paper* (2nd ed.): 87-101, TAPPI Press, Atlanta (1989).

ERBAS KIZILTAS, E., KIZILTAS, A., GARDNER, D.J. (2015) Synthesis of bacterial cellulose using hot water extracted wood sugars. *Carbohydr. Polym.* 124:131–138.

GUILLAUME, C. et al. Wheat gluten-coated papers for bio-based food packaging: Structure, surface and transfer properties. *Food Research International*, Barking, v. 43, p. 1395-1401, 2010.

GUIMARÃES JUNIOR, M., TEIXEIRA, F.G., TONOLI, G.H.D. (2018) Effect of the nanofibrillation of bamboo pulp on the thermal, structural, mechanical and physical properties of nanocomposites based on starch/poly(vinyl alcohol) blend. *Cellulose* 25:1823–1849.

HÄRDELIN, L., PERZON, E., HAGSTRÖM, B., WALKENSTRÖM, P., GATENHOLM, P. (2013) Influence of molecular weight and rheological behavior on electrospinning cellulose nanofibers from ionic liquids. *J. Appl. Polym. Sci.* 130:2303–2310.

HULT, E. L.; IOTTI, M.; LENES, M. Efficient Approach to High Barrier Packaging Using Microfibrillar Cellulose and Shellac. *Cellulose*. 2010, 17, 575–586. doi:10.1007/s10570-010-9408-8.

JOHANSSON C, BRAS J, MONDRAGON I ET AL (2012) Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications—a review of recent developments. *BioResources* 7:2506–2552. <https://doi.org/10.15376/biores.7.2.2506-2552>

KLEMM, D., KRAMER, F., MORITZ, S., LINDSTRÖM, T., ANKERFORS, M., GRAY, D., DORRIS, A. (2011) Nanocelluloses: a new family of naturebased materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50:5438–5466.

KOKOSZKA S, DEBEAUFORT F, HAMBLETON A, LENART A AND VOILLEY A, Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. *Innov Food Sci Emerg Technol* 11:503–510 (2010).

LIU, J., WANG, B., LIN, L., ZHANG, J., LIU, W., XIE, J., & DING, Y. (2014). Functional, physicochemical properties and structure of cross-linked oxidized maize starch. *Food Hydrocolloids*, 36, 45–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.013>.

PRADO, N.R.T., RAABE, J., MIRMEHDI, S., LEMOS, A., RAMOS, S., JUNIOR, M.G., TONOLI, G.H.D. (2017) Strength improvement of hydroxypropyl methylcellulose/starch films using cellulose nanocrystals strength improvement of hydroxypropyl methylcellulose/starch films using cellulose nanocrystals. *Cerne* 23:423–434.

RENGEL, G. L., AND YOUNG, R. C., “Internal Sizing with Fluorochemicals for Oil Resistance,” In Swanson, J. W. (ed.), *TAPPI Monograph 33 - Internal Sizing of Paper and Paperboard*: 170-188, TAPPI, NY (1971).

SCATOLINO, M. V.; SILVA, D. W.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. Influence of cellulose viscosity and residual lignin on water absorption of nanofibril films. *Procedia Engineering*, v. 200, p. 155-161, 2017a.

TONOLI, G. H. D.; HOLTMAN, K. M.; GLENN, G.; FONSECA, A. S.; WOOD, D.; WILLIAMS. T.; SA, V. A.; TORRES, L.; KLAMCZYNSKI, A.; ORTS, W. J. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from Eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. *Cellulose*, v. 23, p. 1-18, 2016.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

URAYAMA, H.; MOON, S.I.; KIMURA, Y. *MACROMOL.* Microstructure and thermal properties of polylactides with different L- and D- unit sequences: importance of the helical nature of the L-sequenced segments. *Mater. Eng.* 2003, 288, 137–143.

VUKIC M, GRUJIC S, ODZAKOVIC B (2017) Application of edible films and coatings in food production Milan. *Adv Appl Ind Biomater*:121–138

WIHODO M, MORARU CI (2013) Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: a review. *J Food Eng* 114(3):292–302

TERCEIRA PARTE

1 - CONCLUSÃO DA DISSERTAÇÃO

O papel possui potencial para ser utilizado na fabricação de embalagens por ser reciclável, renovável e de baixo custo, entretanto apresenta algumas limitações quanto as propriedades de barreira. Assim, existe a necessidade de testar a aplicação de camadas de revestimento no papel para o desenvolvimento de embalagens celulósicas, afim de conferir melhores propriedades de barreira ao vapor de água, diminuir a absorção de água e aumentar a resistência a óleo. Por isso, este trabalho buscou avaliar o efeito da adição de colágeno, glúten de trigo e nanofibrilas de celulose nas propriedades de barreira ao vapor de água, absorção de água e resistência a óleo no papel.

Os resultados mostraram que os papéis revestidos de colágeno com 4 % de nanofibrilas de celulose são os mais eficientes na resistência a óleo em comparação ao papel de referência.

A deposição de revestimento também influenciou a absorção de água. Os papéis revestidos com colágeno mostraram o melhor resultado quando comparados ao papel não revestido, sendo o de gramatura 25 g/m² o papel com menor absorção. Ao analisar as microscopias de MEV dos papéis, foi observado que a adição das camadas de colágeno recobriu totalmente a superfície do papel, reduzindo a quantidade de espaços vazios e poros presentes no papel.

A adição dos revestimentos também influenciou a molhabilidade do papel. Todos os papéis revestidos apresentaram ângulos de contato menores que o papel não revestido (ângulo de contato > 90°), portanto são hidrofílicos e não conseguiram superar o ângulo formado entre a gota de água e sua superfície (106,18°) do papel de referência.

A deposição das camadas dos revestimentos contribuiu para a melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água do papel *kraft*, pois houve diminuição do PVA em todos os papéis revestidos.

Enfim, este trabalho mostrou que as suspensões de revestimento preenchem os espaços vazios e poros nas fibras do papel *kraft*. Esse efeito pode favorecer as propriedades de barreira ao vapor de água, diminuir a absorção de água e aumentar a resistência a óleo, potencializando

a utilização destes revestimentos para substituir os revestimentos com polímeros sintéticos em papéis.

2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de potencializar o estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Aplicar o revestimento em papel de maior gramatura;
- Avaliar a aplicação de mais camadas de revestimento;
- Avaliar a aplicação da combinação de camadas de revestimentos diferentes;
- Utilizar camadas de revestimentos com gramaturas mais altas;
- Realizar o experimento da energia de superfície.