



ALISSON FARLEY SOARES DURÃES

**APLICAÇÃO DE TANINOS NO RECOBRIMENTO DE PAPEL
KRAFTLINER PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS**

LAVRAS – MG

2022

ALISSON FARLEY SOARES DURÃES

**APLICAÇÃO DE TANINOS NO RECOBRIMENTO DE PAPEL *KRAFTLINER* PARA
PRODUÇÃO DE EMBALAGENS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira para obtenção do título de Doutor.

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).**

Durães, Alisson Farley Soares.

Aplicação de Taninos no Recobrimento de Papel *Kraftliner*
para Produção de Embalagens / Alisson Farley Soares Durães. -
2022.

187 p. : il.

Orientador(a): Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Coorientador(a): Fábio Akira Mori.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Embalagens. 2. Taninos. 3. Alta barreira. I. Tonoli, Gustavo
Henrique Denzin. II. Mori, Fábio Akira. III. Título.

ALISSON FARLEY SOARES DURÃES

**APLICAÇÃO DE TANINOS NO RECOBRIMENTO DE PAPEL *KRAFTLINER* PARA
PRODUÇÃO DE EMBALAGENS**

**APPLICATION OF TANNINS IN KRAFTLINER PAPER COATING FOR PACKAGING
PRODUCTION**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 17 de março de 2022.

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli- UFLA

Dr. Jordão Cabral Moulin- UFES

Dra. Marali Vilela Dias- UFLA

Dra. Juliana Cristina da Silva- Klabin S/A

Dra. Mirian Kalinke da Silva- Klabin S/A

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli
Orientador

**LAVRAS-MG
2022**

“O que eu faço é uma gota no meio de um oceano. Mas sem ela, o oceano não seria o mesmo.”

Madre Teresa de Calcutá

*Dedico a Deus, à minha família,
aos amigos e a todas as pessoas que
compartilharam da minha caminhada durante
todo o percurso estudantil,
a vocês dedico.*

AGRADECIMENTOS

Durante os últimos anos houve momentos de muita tristeza, perdas, solidão, dedicação, disciplina, isolamento, medo e ao mesmo tempo vontade de fazer diferente, fazer o melhor. Ao mesmo tempo o desânimo e o cansaço mesclaram com conselhos, momentos de superação, amizades e palavras de motivação. Assim, agradeço a Deus por tudo que permitiu acontecer, pois sei que as muitas vezes em que dei passos para trás foram para impulsionar a chegar mais longe.

Agradeço a minha família, que sempre direcionava orações para meus estudos e minha saúde física e mental. Aprender a lidar com a pandemia e a distância da minha família quando mais precisávamos uns dos outros doeu muito. Mas hoje estamos juntos, estamos bem. Fazer pesquisa nesse momento de isolamento e cuidados redobrados foi desafiador. E poder contar com algumas pessoas durante esse período foi decisivo para dar coragem e ânimo, assim aproveito para agradecer às amizades sinceras que pude encontrar nesse caminho. Em especial a Uasmim e Evelize que, juntos, podemos compartilhar os estudos, a felicidade de encerrar o mestrado e ingressar no doutorado. Agradeço a Maressa, um ser humano cheio de Deus, com quem compartilhei momentos de tristeza à felicidade que tive enquanto conduzíamos a pesquisa. E a todos os colegas do laboratório de nanotecnologia florestal, os quais compartilhamos muitas risadas e aprendizados. Agradeço ao laboratório de frutos e pós-colheita no departamento de Ciências dos Alimentos, que muito fizeram por mim durante a condução da pesquisa, em especial a Ana Lázara por ser solícita sempre que precisei e Hanna que não mediu esforços para executar e ensinar sobre atividade antioxidante. Agradeço a Mateus Esteves, que com incentivo e acolhimento não mediu esforços para ajudar, orientar e me acalmar com conselhos, direções e ombro amigo.

Agradeço ao Gustavo Tonoli, orientador e amigo. A condução da pesquisa e da orientação faz de você um pesquisador diferenciado. Conseguimos publicar alguns artigos, ter reconhecimento de pesquisa em eventos internacionais, além de nos permitir socialização em eventos diversos. Agradeço e tenho gratidão por tudo que ensinou. Agradeço à banca de professores, por participar e contribuir com ideias e sugestões para esta pesquisa. Agradeço à UFLA, em especial ao programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, por todo suporte para condução deste trabalho. E a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. A todos muito obrigado.

RESUMO

A procura por embalagens mais sustentáveis vem crescendo junto com avanço tecnológico e setor de bens de consumo. O uso e aplicação de extratos vegetais em papéis podem compor o processo de produção das embalagens e agregar muitas vantagens ao produto, com os compostos bioativos (como, por exemplo, os taninos). Os taninos são extraídos de fonte renovável e esta tese contribui com informações sobre a biorrefinaria dos componentes/produtos da floresta. Os taninos são compostos polifenólicos, utilizados industrialmente para diversos fins, em virtude do seu caráter reativo, podendo ser usado na produção de adesivos, cosméticos e nos recobrimentos de embalagens. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi desenvolver embalagens com elevadas propriedades de barreiras a óleo, água, por meio da incorporação de taninos em outros polímeros para o desenvolvimento de novas formulações, além disso atribuir barreira a luz e atividade antioxidante às novas embalagens. Para o preparo das formulações foram utilizados taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*) e barbatimão (*stryphnodendron adstringens*), além de cera de carnaúba, látex, biolátex e nanofibrilas de celulose. As formulações foram caracterizadas quanto a viscosidade, teor de sólidos e pH. A aplicação foi realizada em papel *Kraftliner*, com a máquina de recobrimento laboratorial tipo barra. Posteriormente os papéis com barreira foram submetidos a análise de Kit óleo, Kit óleo no vinco, ângulo de contato, molhabilidade, Cobb 120, TPVA, dureza da superfície do recobrimento ou filme de barreira e propriedades mecânicas. Para a avaliação da atividade antioxidante foi otimizado o solvente extrator e realizada a análise com 3 metodologias diferentes (ABTS^{*+}, β -caroteno/ácido linoleico e Complexo Fosfomolibdênio). Foi avaliada também a colorimetria dos papéis produzidos. Os resultados mostraram que a adição de taninos pode favorecer o potencial de barreira, melhorando a característica da superfície do papel, reduzindo a interação com óleos/gorduras e vapores d'água, além de agregar características antioxidantes, aumentando, por conseguinte, a proteção do produto embalado. Além disso, os resultados provaram que é possível reduzir a quantidade de materiais derivados do petróleo, como o verniz poliácrlato (VP), com o incremento de material de fonte renovável, e trazem dados para suporte a estudos teóricos adicionais.

Palavras-chave: Biopolímeros. Biorrefinaria. Propriedade de barreira. Biodegradável. Antioxidante. Látex. Celulose microfibrilada (MFC).

ABSTRACT

The demand for more sustainable packaging has been growing along with technological advancement and consumer goods sector. The use and application of plant extracts in papers can make up the production process of the packaging and add many advantages to the product, with bioactive compounds (such as tannins). The tannins are extracted from a renewable source and this thesis contributes with information about the biorefinery of the components/products of the forest. Tannins are polyphenolic compounds, used industrially for various purposes, due to their reactive character, and can be used in the production of adhesives, cosmetics and packaging coatings. In this sense the objective of this work was to develop packaging with high properties of barriers to oil, water, through the incorporation of tannins in other polymers for the development of new formulations, in addition to giving light barrier and antioxidant activity to new packaging. Tannins of acácia Negra (*Acacia mearnsii*) and barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) were used to prepare the formulations, as well as wax of carnauba, latex, biolátex and cellulose nanofibrils. The formulations were characterized in terms of viscosity, solids content and pH. The application was performed on kraftliner paper, with the bar type laboratory coating machine. Subsequently, the barrier papers were subjected to oil kit analysis, oil kit in the crease, contact angle, wettability, Cobb 120, TPVA, surface hardness of the coating or barrier film and mechanical properties. For the evaluation of antioxidant activity, the extracting solvent was optimized and the analysis was performed with 3 different methodologies (ABTS*+, β -carotene/linoleic acid and Phosphomolybdenum Complex). The colorimetry of the papers produced was also evaluated. The results showed that the addition of tannins can favor the barrier potential, improving the characteristic of the paper surface, reducing the interaction with oils/fats and water vapours, as well as adding antioxidant characteristics, increasing the protection of the packaged product. In addition, the results proved that it is possible to reduce the amount of petroleum-based materials, such as polyacrylate varnish (PV), with the increase of renewable source material, and bring data to support additional theoretical studies.

Keywords: Biopolymers. Biorefinery. Barrier property. Biodegradable. Antioxidant. Latex. Microfibrillated cellulose (MFC).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Processo de regeneração das cascas em 2 estágios diferentes em espécies diferentes. A imagem 1 representa o corte inicial, e a imagem 2 representa a fase de regeneração mais avançada com produção de tecidos por meio do câmbio.....	31
Figura 2- Esquema generalizado, exemplificando as etapas no processo de obtenção dos taninos.....	32
Figura 3- Estrutura de taninos hidrolisáveis	33
Figura 4- Estrutura de taninos condensáveis	34
Figura 5- Imagem representativa da doação eletrônica de um composto antioxidante a um radical livre.....	37
Figura 6- Imagem representativa da decomposição celular em banana promovido pela incidência de radicais livres e pelo ataque a célula sadia.....	38
Figura 7- Estrutura da celulose.....	40
Figura 8- Papel recoberto usando pincel, com destaque para regiões de ranhuras produzidas pelas cerdas do pincel	56
Figura 9- Papel recoberto usando barra metálica a mão livre, com destaque para regiões de aglomeração e distribuição heterogênia das formulações.....	57
Figura 10- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.....	57
Figura 11- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.....	58

Artigo 1

Figura 1- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.....	67
Figura 2- Etapas do processo de recobrimento do papel <i>Kraftliner</i> em máquina de recobrimento laboratorial tipo barra. Em 1 é apresentado o papel na máquina antes do recobrimento. Em 2, é apresentado a adição da formulação (indicado por setas) junto da barra de aplicação. Em 3 é apresentado o papel com recobrimento.	67

Figura 3- Esquema de aplicação e avaliação do Kit óleo nos papéis com recobrimento, em a) é demonstrado na folha plana e em b) é demonstrado o preparo para criação do vinco e avaliação do Kit óleo no vinco produzido.....	72
Figura 4- Esquema de montagem do equipamento, com apresentação do Kit de lápis e escala de dureza.	73
Figura 5- Papéis <i>Kraftliner</i> tamanho A4 (210 x 297 mm) com e sem recobrimento. A escala refere-se a 10cm.....	76
Figura 6- Valores de Kit óleo para os papéis com adição de segunda camada de VP. A faixa em destaque se refere as formulações controle sem adição de taninos.....	78
Figura 7- Esquema para avaliação dos papéis recobertos com algumas formulações e submetidas ao teste de Kit óleo, apresentando Kit óleo 12 na presença de tanino de acácia negra (imagens da direita). O papel sem recobrimento (controle) não apresentou qualquer resistência; a formulação com cera falhou no Kit óleo 12, enquanto a formulação na presença de biolátex apresentou resistência ao Kit óleo.....	78
Figura 8- Esquema para avaliação dos papéis com adição das formulações submetidas ao teste de Kit óleo 8 na presença de tanino de acácia negra. Os papéis sem recobrimento (controle) não apresentaram nenhuma resistência; a formulação com cera apresentou resistência ao Kit 8.....	79
Figura 9- MEV dos papéis sem recobrimento (controle) em posição superficial e corte transversal (9a, 9e) com setas apontando as fibras expostas; papel controle com recobrimento de VP (9b, 9f); papel com recobrimento de cera/VP (9c, 9g) com setas indicando as fibras parcialmente recobertas e recobrimento de cera/barbatimão/VP em posição superficial com aproximações diferentes (9d, 9h) com setas indicando pontos de não-uniformidade na superfície.....	81
Figura 10- Valores de ângulo de contato e molhabilidade das formulações com segunda camada de VP.....	84
Figura 11- Valores médios e de desvio-padrão para o teste Cobb 120. As imagens mostram que, para os recobrimentos contendo cera, foram gerados elevados valores de Cobb 120, sendo a formulação diluída e eliminada durante a análise. Com as imagens, é possível observar a área em que o recobrimento foi retirado.....	86

Figura 12- Componentes de energia de superfície (polares e dispersivos) dos papéis com e sem recobrimento.....	90
Figura 13- Representação esquemática do teste de dureza a lápis e interpretação do resultado em papel recoberto com cera/VP. Na escala de dureza quanto maior o valor de B mais macio é o lápis. Na figura representada o lápis 2B começou a retirar o recobrimento, enquanto o lápis 3B manteve a qualidade, logo foi selecionado com a dureza máxima do recobrimento avaliado.....	91
Figura 14- Análise de PCA das propriedades de barreiras em papéis recobertos com formulações com taninos vegetais.....	93
Figura 15- Propriedades de barreiras avaliadas em gramaturas diferentes, para 3 tipos de formulações diferentes, com segunda camada de VP.....	96

Artigo 2

Figura 1- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis. Foi aplicado a mesma formulação em duas camadas, sendo a gramatura total de 15g/m ²	111
Figura 2- Etapas realizadas na condução do teste Cobb 120. Após obter os papéis nas dimensões desejadas, é feito a aferição do peso seco, após isso o teste é conduzido nas etapas representadas. A etapa 1 consiste em fixar o papel no centro do aparelho e separar 100 mL de água. A etapa 2 consiste em adicionar a água no papel e aguardar 120 seg. Etapa 3, retirar a água após os 120 seg. Etapa 4, retirar o excesso de água, para isso o papel é colocado entre vários papéis filtro, passando a calandra de 10kg sobre ele (repetir o processo 5 vezes). Etapa 5, o papel está sem o excesso de água e pronto para aferir o peso na balança.....	114
Figura 3- Representação esquemática do processo de montagem do teste de TPVA dos papéis com e sem recobrimento.....	115
Figura 4- Kit de avaliação para o teste de resistência de dureza ao lápis.....	117
Figura 5- Representação esquemática da construção do teste de desintegração em solo.....	119
Figura 6- Representação dos papéis <i>Kraftliner</i> (tamanho 210 x 297 mm) com recobrimento e sem recobrimento. Setas indicando locais de rugosidade e ondulações produzidos após a secagem do	

papel e pontos mais escuros indicando concentração de tanino durante o recobrimento. A barra de escala corresponde a 10 cm.....	123
Figura 7- Valores de Kit óleo e Kit óleo no vinco para os papéis com e sem recobrimento.....	125
Figura 8- Representação esquemática do teste Kit óleo no vinco nos papéis com recobrimento na presença e ausência de taninos. A face recoberta representa a superfície com recobrimento e a face não recoberta corresponde ao verso do papel onde foi adicionado a gota de óleo no vinco. A face não recoberta sem a mancha de óleo, mostra a eficiência do recobrimento, não permitindo a permeação do óleo.....	126
Figura 9- Representação esquemática do teste Kit óleo no papel controle e nos papéis com formulação sem adição de taninos (cera e 3%NFC) e com tanino (cera, Tcat e 3%NFC). Ao adicionar tanino é possível visualizar que a face inferior não apresentou migração do óleo, apresentando resistência ao óleo para Kit 10.....	127
Figura 10-a) Representação esquemática do teste de molhabilidade e ângulo de contato realizado no goniômetro e b) representação esquemática da alteração do ângulo de contato obtido na superfície do papel com e sem tanino.	129
Figura 11- Valores de ângulo de contato e molhabilidade das formulações com 3% de NFC.....	130
Figura 12- Valores de Cobb 120 para os papéis com adição de 3% de NFC nas formulações.....	132
Figura 13- - Imagens de MEV da superfície e corte transversal de papéis com recobrimento de cera e NFC (a, b, c), em que se observa maior disposição de fibras na superfície da imagem b; papéis com recobrimento de cera, tanino de barbatimão e NFC (d, e, f), em que se observa maior recobrimento da superfície com as fibras menos visíveis; g) representa o papel controle, mostrando a porosidade do papel.....	134
Figura 14- Avaliação da solubilização do recobrimento em água durante 24 horas. a) Avaliação da perda percentual de massa durante as 8 primeiras horas, b) Avaliação da perda percentual de massa durante 24 horas e análise estatística em gráfico indicado por cores e c) imagem representativa da	

coloração da água como resultado da solubilização das formulações após o período avaliado.....	136
Figura 15- a) Avaliação da desintegração do recobrimento em solo durante 30 dias. b) Avaliação da perda percentual de massa durante 30 dias e análise estatística em gráfico indicado por cores.....	138
Figura 16- Gráficos das propriedades mecânicas realizadas nos papéis com e sem recobrimento, em que a) resistência a tração, b) módulo Young, c) alongamento na ruptura, d) tensão e e) força de punctura.....	141
Figura 17- Análise de PCA das propriedades de barreiras em papéis recobertos com formulações em presença de taninos.....	144
Figura 18- Propriedades de barreiras avaliadas em gramaturas diferentes, para 3 tipos de formulações de recobrimento diferentes, contendo 3% de NFC.....	147

Artigo 3

Figura 1- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.....	162
Figura 2- Esquema representativo do preparo da amêndoa e construção da embalagem.....	165
Figura 3- a) Superfície de contorno e o b) Gráfico de pareto do processo de otimização dos solventes no processo extrativo.....	170
Figura 4- Representação esquemática da superfície externa das embalagens recobertas com biolátex e tanino de acácia negra (amostras 1, 2 e 3) e embalagem controle (sem recobrimento) avaliadas durante o segundo dia de análise. Dentro das embalagens contém 25 g de amêndoas moídas. As embalagens referentes aos demais dias apresentaram comportamento similar ao observado nesta imagem.....	176

LISTA DE TABELA

Artigo 1

Tabela 1- Formulações produzidas com taninos vegetais e polímeros	65
Tabela 2- Formulações de barreira contendo 50% de taninos em relação aos polímeros.....	74
Tabela 3- Propriedades avaliadas (Kit óleo, Kit óleo no vinho, teste Cobb 120, ângulo de contato, molhabilidade e dureza a lápis) nos papéis recobertos e sem recobrimento (controle).....	77
Tabela 4- Valores TPVA e PVA dos tratamentos em estudo	88
Tabela 5- Fracionamento da gramatura em cada camada para obtenção da gramatura total.....	94

Artigo 2

Tabela 1-Formulações produzidas para aplicação no recobrimento.....	110
Tabela 2- Formulações contendo 3% de NFC e 50% de taninos (m/m) em relação aos polímero..	121
Tabela 3-Propriedades avaliadas nos papéis com recobrimento.....	124
Tabela 4- Valores TPVA e PVA dos tratamentos em estudo.....	132
Tabela 5- Fracionamento da gramatura em cada camada para obtenção da gramatura total.....	146

Artigo 3

Tabela 1- Formulações produzidas para o recobrimento dos papéis.....	161
Tabela 2- Delineamento de solventes para processo de extração de extratos fenólicos.....	163
Tabela 3- Médias da determinação de coloração (Luminosidade, croma e ° Hue) dos papéis recobertos com taninos.....	167
Tabela 4- Médias seguidas de desvio padrão da determinação dos teores de compostos fenólicos totais obtidos durante o processo de otimização do solvente de extração	169
Tabela 5- Médias da determinação dos teores de compostos fenólicos totais em papéis recobertos e não recoberto (controle).....	171
Tabela 6- Médias das determinações das atividades antioxidantes (ABTS ^{*+} , β-caroteno/ácido linoleico e Complexo Fosfomolibdênio).	173

Tabela 7- Valores médios em % de perda de massa das amêndoas embaladas em embalagens com recobrimento e no controle, referente a cada dia analisado.....	177
Tabela 8- Valores médios referentes às avaliações das cores (Luminosidade, Cromo e °Hue) realizadas nas amêndoas em embalagens com recobrimentos e embalagem controle, ao longo dos 10 dias de análise.....	178
Tabela 9- Valores médios referentes à avaliação comparativa do índice de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARs) realizadas nas amêndoas embaladas em embalagens com recobrimento e no controle, ao longo dos 10 dias de análise.....	179

LISTA DE ABREVIACÕES

Ac.Negra.	Acácia Negra
Barb.	Barbatimão
Biol.	Biolátex
BHA.	butil-hidroxi-anisol
BHT.	butil-hidroxitolueno
cP.	Centipoise
g.m ⁻² .	Gramas por metro quadrado
MEV.	Microscopia Eletrônica de Varredura
NFC.	Nanofibrilas de celulose
PG.	Propil galato
PVA.	Permeabilidade ao vapor de gua
RPM.	Rotao por Minuto
TBHQ.	Terc-butil-hidroquinona
TCatiônico.	Tanino Catiônico
TPVA.	Taxa de permeabilidade ao vapor de gua
VP.	Verniz poliacrilato

SUMÁRIO

Capítulo 1

	APRESENTAÇÃO DESTA TESE.....	22
1.	INTRODUÇÃO	22
2.	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo geral.....	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	25
3.1	Embalagens	25
3.2	Papéis e embalagens de alta barreiras	27
3.3	Biorrefinarias	29
3.4	Extratos vegetais - Taninos.....	30
3.4.1	Taninos hidrolisáveis	32
3.4.2	Taninos condensáveis.....	33
3.4.3	Uso e aplicações dos taninos vegetais	35
3.4.4	Atividade antioxidante.....	36
3.5	Celulose.....	40
3.5.1	Nanofibrilas de celulose	41
3.6	Cera de Carnaúba.....	42
3.7	Látex	43
4	Considerações finais do referencial teórico	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

Capítulo 2

	CONSIDERAÇÕES SOBRE O DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DESTA PESQUISA.....	55
--	--	----

Capítulo 3- Artigo 1

	FORMULAÇÃO E APLICAÇÃO DE BARREIRAS SUSTENTÁVEIS COM COMPOSTO TÂNICO BIOATIVO.....	59
1.	INTRODUÇÃO	62
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	63

2.1	Materiais	63
2.2	Preparo de soluções de barreira	64
2.3	Preparo das misturas de polímeros para recobrimento do papel.....	65
2.4	Avaliação do pH das soluções	66
2.5	Teor de sólidos das soluções de recobrimento.....	66
2.6	Viscosidade das soluções de recobrimento.....	66
2.7	Recobrimento dos papéis	66
2.8	Impacto da redução de gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira	68
2.9	Caracterização dos papéis recobertos	68
2.9.1	Espessura e gramatura	68
2.9.2	Ângulo de contato, molhabilidade, energia de superfície e teste de Cobb 120 dos papéis recobertos	68
2.9.3	Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA).....	70
2.9.4	Resistência à graxa (ou Kit óleo).....	71
2.9.5	Teste de dureza tipo lápis para determinar a dureza dos recobrimentos.....	72
2.10	Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
2.11	Estatística aplicada ao experimento	73
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1	Produção e caracterização das formulações.....	74
3.2	Aplicação e caracterização dos papéis com recobrimento	75
3.2.1	Resistência a graxa (Kit óleo e óleo no vinco)	78
3.2.2	Barreira a água dos papéis: ângulo de contato, molhabilidade e teste Cobb 120.....	83
3.2.3	Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)	88
3.2.4	Energia de superfície dos papéis	90
3.2.4	Dureza ao Lápis	90
3.2.4	Análise de componentes principais (PCA).....	93
3.2	Impacto da redução de gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira dos papéis.....	94
4	CONCLUSÃO	97
	Agradecimentos.....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

Capítulo 4- Artigo 2

	INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS NAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE PAPÉIS <i>KRAFTLINER</i>	104
1.	INTRODUÇÃO	107
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	108
2.1	Materiais	108
2.2	Preparo de soluções de recobrimento	109
2.3	Preparo das misturas de polímeros para recobrimento do papel.....	109
2.4	Avaliação do pH das misturas para recobrimento	110
2.5	Teor de sólidos das misturas de recobrimento.....	110
2.6	Viscosidade das misturas poliméricas de recobrimento	111
2.7	Recobrimento dos papéis	111
2.8	Redução da gramatura de recobrimento e sua influência nas propriedades de barreira.....	112
2.9	Caracterização dos papéis recobertos	112
2.9.1	Espessura e gramatura.....	112
2.11.2	Ângulo de contato, molhabilidade e teste Cobb 120	112
2.11.3	Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA).....	114
2.11.3	Solubilização dos papéis em água.....	116
2.11.4	Resistência à graxa.....	116
2.11.5	Dureza de recobrimento com teste tipo lápis.....	117
2.12	Ensaio de desintegração em solo	118
2.13	Propriedades de resistência mecânica.....	119
2.14	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	119
2.15	Estatística aplicada ao experimento.....	120
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	120
3.1	Produção e caracterização das formulações de barreira	120
3.2	Recobrimento e caracterização dos papéis	122
3.2.1	Resistência a graxa (Kit óleo e óleo no vinco)	124
3.2.2	Barreira a Água: Ângulo de Contato, Molhabilidade, Teste Cobb 120 e Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA).....	128

3.2.3	Solubilização em água dos papéis com aplicação de barreiras	135
3.2.4	Ensaio de desintegração em solo dos papéis com aplicação de barreira	137
3.2.5	Dureza ao lápis dos recobrimentos	139
3.2.6	Ensaio mecânicos dos papéis com aplicação de barreira	140
3.3	Análise de componentes principais (PCA)	144
3.4	Influência da redução gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira dos papéis.....	146
4	CONCLUSÃO	148
	Agradecimentos.....	149
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
Capítulo 5- Artigo 3		
POTENCIALIZAÇÃO DO EFEITO ANTIOXIDANTE POR MEIO DA ADIÇÃO DE TANINOS EM RECOBRIMENTO DE PAPÉIS PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS		
		155
1.	INTRODUÇÃO	158
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	160
2.1	Materiais	160
2.2	Preparo de formulações para recobrimento do papel <i>kraftliner</i>	160
2.3	Preparo das formulações de polímeros para recobrimento do papel <i>kraftliner</i>	161
2.4	Recobrimento dos papéis	161
2.5	Ensaio colorimétrico	162
2.6	Otimização do solvente de extração para a determinação do teor de compostos fenólicos e atividades antioxidantes.....	162
2.7	Preparo de extratos do papel com recobrimento e determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante	164
2.9	Estatística aplicada ao experimento	166
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	167
3.2.1	Aplicação de barreiras	167
3.2.2	Ensaio colorimétrico.....	167
3.2.3	Otimização das concentrações dos solventes de extração de compostos fenólicos em papel.....	169

3.2.4	Determinação de teor de compostos fenólicos totais nos papéis recobertos	171
3.2.5	Atividade antioxidante.....	173
3.2.6	Teste de prateleira	176
4	CONCLUSÃO	180
	Agradecimentos.....	181
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
	Capítulo 6	
	CONCLUSÕES DA TESE E SUGETÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	186

APRESENTAÇÃO DESTA TESE

Esta tese de doutorado foi organizada na seguinte forma: (i) no **capítulo 1** foi inicialmente apresentada uma introdução sobre o assunto, destacando as justificativas para desenvolvimento do trabalho, bem como indicando os problemas a serem resolvidos por esta tese e seus objetivos, e em seguida é apresentada a revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na tese; (ii) no **capítulo 2** é apresentado a parte inicial da pesquisa, os caminhos que foram trilhados considerando os pontos positivos e negativos dos testes realizados até a consolidação dos ensaios com a máquina de recobrimento; no **capítulo 3** é apresentado o artigo 1, que avalia as propriedades de barreira de papéis recobertos a partir de bicamadas, sendo uma composta de formulações combinadas de taninos com outros polímeros e outra camada com verniz poliacrilato (VP); (iii) no **capítulo 4** é apresentado o artigo 2, que avalia o efeito da aplicação de bicamadas de mesma formulação no papel, e a resposta nas propriedades de barreiras e propriedades mecânicas (iv) no **capítulo 5** é apresentado o artigo 3, que avalia o efeito antioxidativo desempenhado nos papéis como resposta da adição de taninos e a influência dessas embalagens nos alimentos; (v) no **capítulo 6** são apresentadas as conclusões da tese e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

O uso de embalagem foi registrado a muitos anos atrás. No passado, produtos da natureza como as folhas de plantas foram utilizadas como as primeiras embalagens, sendo usadas para transportar, armazenar e conservar alimentos e água. Com o aumento do consumo de produtos industrializados devido ao crescimento populacional, a embalagem tem evoluído de acordo com o desenvolvimento da infraestrutura e economia do país, tornando-se fundamental para disponibilizar produtos com segurança e informação.

Entre os diversos polímeros utilizados no processo de produção de embalagens, destacam-se o poliestireno expandido e o polietileno. O primeiro é também conhecido como isopor e trata-

se de um polímero derivado do petróleo de grande aplicabilidade; o segundo, por sua vez, é considerado um dos plásticos mais importantes, uma vez que é muito utilizado pela indústria de alimentos na produção de embalagens flexíveis. Entretanto, ambos têm como desvantagem o fato de persistirem muito tempo no ambiente para degradação e serem derivados do petróleo, um recurso não renovável. Nesse sentido, o desenvolvimento e a busca de novos materiais, produtos e processos se tornam uma necessidade e devem basear-se nos princípios de sustentabilidade, ecologia industrial, ecoeficiência e química verde (ABDUL KHALIL et al., 2012). Com o aumento das preocupações ambientais com os desafios da sustentabilidade e do descarte no fim da vida útil, os materiais derivados de recursos renováveis têm sido fortemente elegidos como possíveis substitutos. Segundo Missio et al. (2018), árvores podem fornecer componentes químicos básicos para produzir ativos de embalagem biodegradáveis com o uso da celulose, tanino e lignina.

Nesse cenário, a celulose, considerada como o biopolímero mais abundante e renovável na natureza, é uma das matérias-primas mais baratas existentes para a preparação de vários materiais funcionais. Processos, como a nanofibrilação, produzem material celulósico com área superficial alta (CARLSSON et al., 2012; SEHAQUI et al., 2011b) coberto com grupos hidroxila, que atuam em diversas frentes. A estrutura da celulose é formada por meio de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas, podendo ocorrer na mesma molécula, sendo responsáveis pela rigidez das cadeias, ou entre moléculas adjacentes, que são responsáveis pela formação da sua estrutura molecular (WANG; SAIN, 2007).

Assim, uma grande quantidade de materiais à base de celulose tem sido usada pela indústria de embalagens para diferentes fins, como materiais de embalagem e recipientes, embalagens primárias e secundárias, embalagens flexíveis e rígidas (LEE et al., 2008). De fato, existem inúmeros benefícios quando a celulose é usada em embalagens de papel, como, por exemplo, leveza no peso, baixo custo e a mais importante, sustentabilidade (NAIR et al., 2010). Infelizmente, existem algumas desvantagens inerentes ao uso de papel comum preparado a partir de fibras lignocelulósicas. Isso inclui a baixa barreira do papel à água, vapor de água, oxigênio, óleo, e essas deficiências precisam ser melhoradas para produzir embalagens de alta qualidade (HYDEN, 1929, p.5) para assim serem inseridas no mercado.

Muitas indústrias de embalagens fazem uso de recobrimentos não sustentáveis como plástico ou alumínio, buscando conservar as características dos produtos embalados. Todavia, espera-se que produtos naturais, como os taninos, sejam cada vez mais inseridos nos processos de produção de embalagens ativas.

Aliados à exploração sustentável, os taninos e outras macromoléculas constituintes vegetais têm sido alvos de inovações científicas com muitas propostas de aplicações. Essa visão sustentável de reaproveitamento da biomassa florestal em gerar diversos produtos ampliando seu potencial de aplicação e reduzindo os resíduos no processo caracteriza-se como uma biorrefinaria. Os processos dentro das biorrefinarias incluem diversas rotas de produção, capazes de, a partir da matéria prima, derivar novos produtos, como químicos de alto valor, biomateriais e energia. Esse conceito busca ressignificar os processos tradicionais visando a ganhos econômicos, redução de impactos negativos ao ambiente e atuando fortemente na sustentabilidade das cadeias agroindustriais (FERNANDO et al., 2006). Exemplo prático disso é a valorização da casca, folhas e raízes de espécies florestais que, além da produção de energia, podem ser direcionadas para a extração dos seus componentes químicos, como os taninos.

Os taninos são componentes secundários das plantas e podem ser encontrados em maior concentração nas cascas, atuando no sistema de defesa da planta. São constituídos quimicamente por moléculas com elevada quantidade de hidroxilas livres e compostos fenólicos que podem combinar com outros materiais por meio de ligações químicas. Fator relevante é a atividade antioxidante natural apresentada pelos taninos, que pode intervir na iniciação ou propagação de reações em cadeia de oxidação que originam compostos tóxicos como cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos. Dessa maneira, esse mecanismo de ação pode contribuir para a conservação e a qualidade do alimento, o que torna promissor a sua aplicação na produção de embalagens. Com processo de extração simples, a literatura retrata o uso de taninos em produtos como destinação farmacêuticas, médicas, adesivos.

Diante disso, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a interação de alguns polímeros com diferentes taninos e o seu potencial uso no recobrimento de papéis para produção de embalagens mais sustentáveis ou com o conteúdo de materiais renováveis maximizados, e comprovar a atividade antioxidante desempenhada por meio da aplicação dos taninos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito da aplicação de taninos combinados com outros polímeros (cera de carnaúba, NFC, látex e biolátex), nas propriedades de barreira e antioxidante de papéis para embalagem.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a resposta da combinação de taninos com outros polímeros (cera de carnaúba, NFC, látex e biolátex) no recobrimento do papel *Kraftliner*, quanto a sua capacidade em proporcionar melhorias nas propriedades de barreiras a óleo, água, vapor de água, além de verificar a fixação do recobrimento nos papéis.
- Avaliar a influência da redução da gramatura (9, 12 e 15g/m²) nas propriedades de barreiras.
- Avaliar as propriedades mecânicas (alongamento, força máxima na ruptura, rigidez e punctura) e o ganho de atividade antioxidante pelo papel antes e após o recobrimento.
- Avaliar a interação da embalagem produzida com o alimento (perda de massa, coloração e atividade antioxidante do alimento).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Embalagens

A indústria de alimentos é a maior usuária de embalagens, compreendendo grande parte das vendas em escala mundial. Esse valor é atrelado ao desenvolvimento econômico e ao crescimento populacional (WALLIS; WEIL; MADI, 2012).

A preservação de produtos, a qualidade e o tempo de prateleira são desafios constantes da indústria alimentícia. A busca de embalagens corretas para conservação de produtos pode reduzir perdas, porém a embalagem vai muito além das suas funções primárias, que são de proteger o conteúdo, de facilitar transporte e promover armazenagem e manuseio; ela está atrelada à visibilidade do produto, considerada ponto importante no processo de divulgação (WERLE et al., 2016).

As embalagens são consideradas essenciais para a sociedade, a qual é atribuída enormes funções. As embalagens, além de conservar e proteger alimentos, promovem a segurança deles, atuando como barreiras a diversas contaminações que possam colocar em risco a saúde das pessoas. Ademais, as embalagens contribuem para reduzir o desperdício de alimentos (COLES, 2003; VERGHESE et al., 2013; CUNHA; FONSECA, 2016). As embalagens podem ser classificadas de acordo com o contato delas com o alimento. São consideradas embalagens primárias aquelas que ficam em contato direto com o alimento e são constituídas por produtos que buscam evitar a contaminação por químicos ou ações externas. A embalagem secundária, no que lhe diz respeito, contém uma ou mais embalagens primárias e objetivam gerar proteção à embalagem primária, como isopor, madeira e papelão. As embalagens terciárias, por fim, protegem os alimentos e são junções de embalagens primárias e secundárias (BARÃO, 2011, p.31).

Cada alimento necessita de uma embalagem específica, que se adapte a requisitos de proteção para sua conservação, por meio da proteção à luz, barreira à umidade, barreira a gases (vapor de água, O₂, CO₂, etc.), óleo, (SARANTÓPOULOS, 2002, p.267). Além da proteção, embalagens também podem servir de mecanismo modificador da atmosfera ao redor do fruto e isso pode alterar os processos vitais dos alimentos (BELAY; CALEB; OPARA, 2016).

Assim, muitas tecnologias têm sido desenvolvidas e aplicadas na produção de embalagens para gerar redução de perdas e promover segurança dos alimentos. Esse desenvolvimento busca garantir a qualidade do que é embalado.

Paralelamente, a atenção aos problemas ambientais tem permitido enxergar cada vez mais as embalagens de fontes não renováveis como precursores de impactos negativos em todo ambiente. Por essas razões, o desenvolvimento de materiais com características sustentáveis tem ganhado notoriedade e espaço nas pesquisas (WANG; RHIM; HONG, 2016).

3.2 Papéis e embalagens de alta barreiras

Embalagens com recobrimentos biodegradáveis podem apresentar na sua composição polissacarídeos, lipídios ou proteínas e têm por objetivo promover estabilidade e proteção dos alimentos contra fatores externos, podendo ainda modificar a atmosfera no entorno dos produtos, retardando, assim, a deterioração decorrente do amadurecimento, no caso de frutas e hortaliças (HAN, 2014, p.43); o que contribui para gerar extensa vida útil aos alimentos. Os recobrimentos agregam barreiras os quais impedem a perda de massa, além de poderem carregar algum aditivo funcional, como antioxidantes, agente antimicrobiológico, vitaminas e pigmentos nas suas embalagens (PIERMARIA et al., 2015).

A proteção de alimentos para evitar perda alimentícia é uma prática antiga. A utilização de biopolímeros, como recobrimento em frutas utilizando cera, é datada desde os séculos XII e XIII, pelos chineses (PARK, 1999, p.6) e foi muito utilizada no início do século XX para aplicação em frutas como maçãs. Frutas revestidas com essas ceras e outras emulsões parafinadas conseguem criar barreiras de proteção ao alimento, reduzindo, desse modo, a transmissão de vapor de água e de oxigênio; isso, por consequência, diminui a taxa respiratória e conserva o alimento por mais tempo (ERBIL, MUFTUGIL, 1986; GIANCONE et al., 2008). Esse mecanismo de proteção foi empregado ao longo dos anos para o desenvolvimento de embalagens de alta barreira à água, ao ar e ao óleo, entretanto, alguns materiais que compõem essas embalagens — para fornecer a elas melhores propriedades, como alumínio e plásticos— são objetos de estudos e passíveis de substituição do ponto de vista ambiental.

O uso de polímeros naturais na composição de embalagens vem sendo estudado com o objetivo de realizar substituição parcial dos polímeros derivados do petróleo que hoje são usados em virtude dos decorrentes problemas ambientais gerado por materiais de difícil degradação. É

possível ver na literatura alguns trabalhos com polímeros naturais como a quitosana, que provém de fontes renováveis e é capaz de formar filmes flexíveis e resistentes, com barreira eficiente a oxigênio, além de atividade antimicrobiana (TORRES et al., 2005). O desenvolvimento de filmes biodegradáveis à base de proteína de soro de leite, gelatina e alginato de sódio já foram anteriormente explorados (WANG et al., 2010). Uso de milho-zeína em filmes de polipropileno para fornecer barreira ao oxigênio para a indústria de embalagens flexíveis (TIHMINLIOGLU et al., 2010), e outros polissacarídeos, como amido, celulose/nanocelulose (CHAUHAN, CHAKRABARTI, 2012), proteínas como glúten de trigo, proteínas da soja e lipídios (CHANDRA, RUSTGI, 1998). Segundo Cazon et al. (2017), a produção de recobrimentos biodegradáveis à base de polissacarídeos constitui boa barreira à permeação de gases, porém seu caráter hidrofílico pode explicar o baixo desempenho como barreira ao vapor de água (GALUS; KADZIŃSKA, 2015). Filmes também foram produzidos a partir da mistura de caseína com ácido tânico, o qual gerou características viscoelástico e boa resistência à tração comparados a filmes puros (PICCHIO et al., 2018). A produção de filmes a partir de polifenóis obtidos da casca da uva combinados com etilcelulose aumentou o efeito de plastificação e reduziu a resistência a tração (OLEJAR et al., 2014). As propriedades mecânicas dos recobrimentos apontadas nesses estudos são de grande importância quando o assunto é a aplicação como embalagem, afinal a capacidade de deformação e resistência à fratura do material deve ser sempre levada em consideração (FALGUERA et al., 2011).

Pena e Torres (1991) citam que os recobrimentos podem atuar como carreadores de agentes com função específica como antioxidante, antimicrobiana, corante, aromática, entre outras. Inúmeras pesquisas têm mostrado o potencial uso dos recobrimentos incorporados com agentes ativos na manutenção e prolongamento da vida útil de alimentos, sejam eles de origem animal ou vegetal. Agentes ativos de origem vegetal, por exemplo, podem ser explorados em diversas biomassas, como resíduos agrícolas, culturas de ciclos curtos, resíduos orgânicos, resíduos florestais e madeireiros. Toda essa biomassa disponibilizada pode ser aproveitada como matéria prima para abastecer biorrefinaria e gerar produtos, extrativos com valor agregado.

3.3 Biorrefinarias

A biorrefinaria é considerada uma economia de base renovável promissora e mais sustentável em decorrência da gama de produtos que pode ser gerada e, como consequência, muitas oportunidades de negócios (LUOMA et al., 2011). O termo biorrefinaria se refere à exploração e conversão da biomassa em um conjunto de produtos, com reduções de desperdício e de emissões de poluentes no ambiente. O objetivo desse setor consiste na exploração da biomassa e sua conversão em produtos com maior valor agregado de forma sustentável, entretanto é necessário conhecer a matéria-prima lignocelulósica, bem como os processos de desconstrução para que possam ser desenvolvidas rotas eficientes, sustentáveis e ambientalmente seguras de exploração.

Diante desse conceito, é possível observar que o setor de celulose e papel, em virtude da experiência na desconstrução parcial da biomassa para produção de polpa celulósica, apresenta grande potencial para implantar plataforma de biorrefinaria. Durante todo o preparo da madeira no campo até o processamento na indústria, muitos componentes arbóreos podem ser extraídos e melhor explorados, gerando, assim, economias, como a lignina, resinas (breu, terebentina), produção de pellets, obtenção e aplicação de nanofibrilas de celulose, rotas de hidrólises para produção de açúcares com posterior conversão de combustíveis líquidos (NALI; RIBEIRO; HORA, 2016). Nesse cenário, é possível observar muitos derivados que podem ser obtidos das árvores e apresentar diversas aplicações, como é o caso das cascas.

Para as indústrias, as cascas já foram vistas como geradoras de vapor e de energia elétrica, representando, desse modo, enorme ganho do ponto de vista econômico, sendo consideradas como um combustível barato e oportuno. Além disso, a queima das cascas provocava o desabastecimento de resíduo nos pátios das fábricas. Nos últimos anos, com as cobranças de práticas florestais sustentáveis, outras formas de exploração começaram a se intensificar, o que permitiu enxergar muito mais oportunidade de maximizar a utilização dos recursos naturais. Do ponto de vista químico, as cascas possuem uma composição de interesse que pode levá-las a serem exploradas *in natura* ou processadas para obtenção de compostos químicos essenciais e que podem servir de base para diversos produtos de vários segmentos. Como as cascas representam proteção para as plantas, a constituição química da maioria delas está voltada para a presença de compostos polifenólicos

(taninos, ácidos fenólicos), ceras e quercetinas. Vale destacar que grande parte desses compostos podem ser extraídos com água ou com solventes químicos (FOELKEL, 2006, p. 109).

Em razão da riqueza química encontrada nas cascas, muitos avanços científicos podem e poderão surgir da incorporação desses componentes variáveis, agregando, dessa maneira, avanços na ciência, além contribuir com a sustentabilidade florestal e estimulando financeiramente as indústrias com implantação de rotas de extração de compostos secundários nas plataformas de biorrefinarias.

Nesse cenário, os taninos, constituintes que apresentam aplicações variadas, atuando como matéria prima para diversos produtos, foram utilizados nesta pesquisa para o desenvolvimento de uma embalagem com recobrimento mais sustentável.

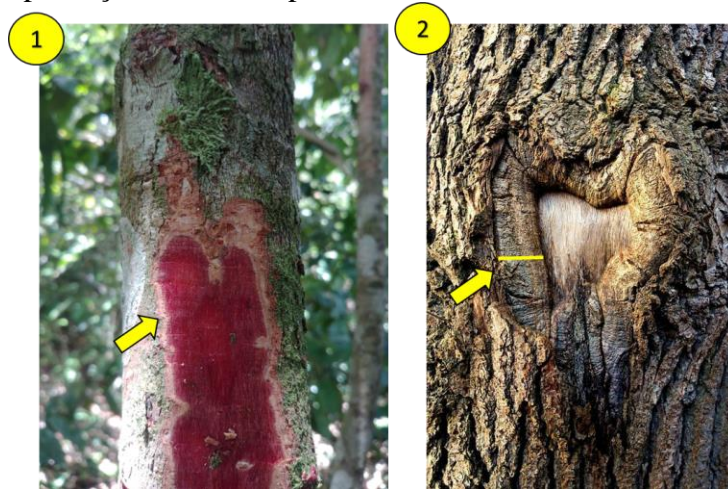
3.4 Extratos vegetais - Taninos

A palavra tanino foi usada pela primeira vez por Seguin (1796, p. 15) para nomear a adstringência encontrada na casca do carvalho. O prefixo “tan” corresponde a curtir e o sufixo “in” já era utilizado para nomear produtos naturais. O termo curtir foi assim usado em virtude de os constituintes químicos de tecidos vegetais presentes nos taninos atuarem como responsáveis pela transformação de pele animal fresca em couro. Esse efeito só é possível devido a capacidade de os taninos complexarem e precipitarem proteínas. Diante dos conhecimentos adquiridos sobre esses compostos, uma definição foi utilizada por Horvath (1981), para descrever os taninos; segundo esse estudioso, seria qualquer composto fenólico, de alto peso molecular, com quantidade suficiente de grupos hidroxilo ou outros grupos adequados, capaz de formar complexos estáveis com proteínas e outras macromoléculas nas condições ambiente.

Os taninos são componentes secundários de algumas plantas, sendo encontrados em folhas, casca de frutas e na casca das árvores. Quanto ao uso da casca, é fundamental o conhecimento das estruturas do tronco da árvore para que, durante a extração da casca, não ocorra danos que comprometam a saúde da árvore. A profundidade da casca a ser retirada depende da espessura da casca externa e da entrecasca (floema), sempre se policiando para que o corte não atinja o câmbio e o lenho para que não prejudique a capacidade da árvore de regenerar a casca, afinal é o câmbio

que produz a casca. Normalmente, a árvore consegue regenerar o local de extração, e aquelas que produzem látex ou resinas tendem a apresentar uma regeneração mais rápida, igual as que possuem cascas grossas. Esse processo de regeneração tende a ser potencializado durante a estação chuvosa. Na Figura 1, apresenta-se a fase inicial e outras fases mais avançadas do processo de regeneração da casca de espécies distintas (FILIZOLA; SAMPAIO, 2015).

Figura 1 - Processo de regeneração das cascas em 2 estágios diferentes em espécies diferentes. A imagem 1 representa o corte inicial e a imagem 2 representa a fase de regeneração mais avançada com produção de tecidos por meio do câmbio.



Fonte: Imagem 1: <https://ciencia.ufla.br/reportagens/meio-ambiente/683-pesquisadores-da-ufla-e-ufradesenvolvem-adesivos-ecologicos-para-madeira-a-partir-de-taninos-obtidos-das-cascas-de-arvore-da-amazonia>.

Imagem 2: <https://pixabay.com/pt/photos/%c3%a1rvore-porta-malas-tronco-de-%c3%a1rvore-3122001/>.

A concentração e o tipo de tanino apresentam variação de acordo com o local de extração na planta, da espécie utilizada, das características do ambiente em que ela está inserida e o processo extrativo utilizado. A forma de obtenção desses taninos nos processos extrativos pode variar. As mais comuns são aquelas que fazem uso de sais como solvente em solução aquosa sob aquecimento (RODRIGUES et al., 2015). A extração pode ocorrer em solventes como água, acetona, etanol ou por soluções aquosas com alguns sais como sulfito de sódio e carbonato de sódio. Na Figura 2, apresenta-se, de forma generalizada, o processo de extração dos taninos.

Figura 2 - Esquema generalizado, exemplificando etapas no processo de obtenção dos taninos.



Fonte: <https://ciencia.ufla.br/reportagens/meio-ambiente/683-pesquisadores-da-ufla-e-ufrs-desenvolvem-adesivos-ecologicos-para-madeira-a-partir-de-taninos-obtidos-das-cascas-de-arvore-da-amazonia>.

Pastore Junior (1977, p. 9) ressalta que algumas espécies conseguem alcançar concentração superior a 40% de taninos na casca, que é o local onde se concentra a maior parte de taninos e o mais explorado comercialmente. Outro ponto de forte concentração na planta é o cerne localizado nas células do raio (BROWN et al., 1952). Esses valores variam entre as espécies e isso pode ser observado em vários trabalhos na literatura, como Teixeira et al. (1990), que, ao estudarem a casca de barbatimão, detectaram concentrações de taninos variando entre 10,5% e 27,4%, enquanto Mori (1997, p.47) alcançou valores médios de 6,4% de rendimento em taninos na casca de *Eucalyptus grandis*. Paes et al. (2006) encontraram 17,74% de taninos em casca de jurema-preta. Lorenzi e Matos (2002) que relataram concentração de 32% de tanino na casca da *Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan (angico vermelho), 15 a 25% na *Piptadenia rigida* Benth, e 15 a 20% de tanino na casca de *P. peregrina* (L.) Benth e *P. macrocarpa* Benth e Queiroz et al. (2002), que observaram concentrações de 20,2% de taninos na casca da aroeira-preta (*Myracrodruon urundeuva*).

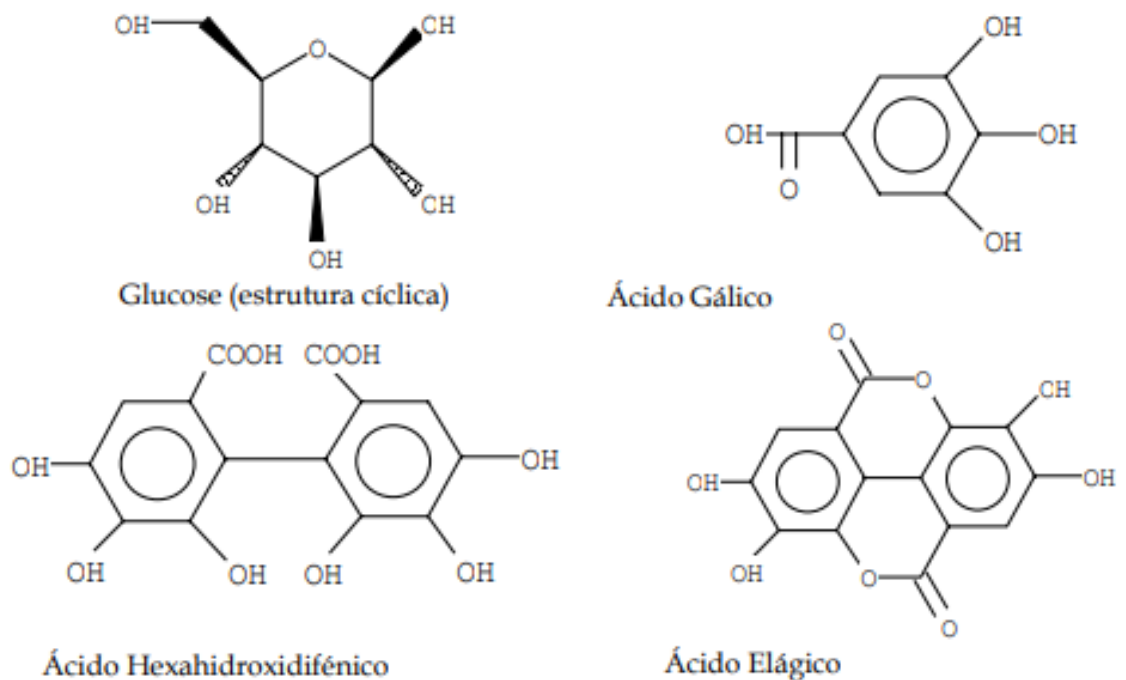
Os taninos, estando presentes em diferentes concentrações nas plantas, podem se apresentar em dois grupos distintos, separados de acordo com a estrutura química, podendo ser taninos hidrolisáveis ou condensados.

3.4.1 Taninos hidrolisáveis

Os taninos hidrolisáveis são comuns nas famílias Choripetales, dicotiledôneas herbáceas e lenhosas (MELLO; SANTOS, 2001), sendo encontrados em árvores como o castanheiro e o carvalho. Do ponto de vista da química estrutural, essa classe de taninos apresenta um grupo poliol central e hidroxilas esterificadas pelo ácido gálico (KHANBABAEE; REE, 2001).

Os dois principais taninos dentro dessa classe são os galotaninos (composto de glicose no núcleo central ligado a unidades de ácido gálico ou seus derivados) e os elagitaninos (composto de glicose no núcleo central ligado a unidades de ácido hexahidroxidifênico), como pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura de taninos hidrolisáveis



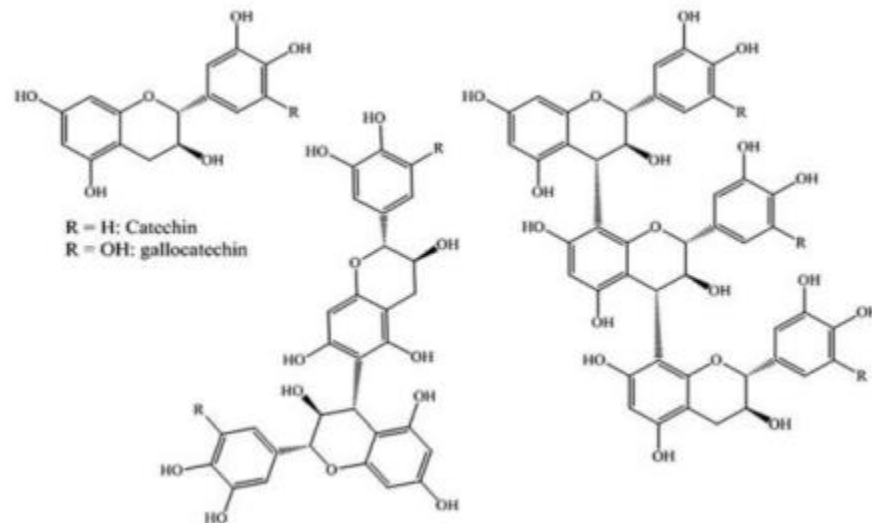
Fonte: Jorge et al. (2001)

4.4.2 Taninos condensáveis

Os taninos condensáveis ou proantocianidinas, diferente dos hidrolisáveis, podem ser encontrados em várias famílias do reino vegetal, estando distribuídos amplamente na natureza.

Vale ressaltar que, nesta pesquisa, os taninos a serem utilizados são da classe dos condensados, em virtude da fácil obtenção. A denominação proantocianidinas está relacionada à existência de pigmentos avermelhados pertencentes à classe das antocianidinas. Do ponto de vista da química estrutural, as moléculas que compõem os taninos condensados possuem grande variação nas estruturas, haja vista que resultam das substituições entre as unidades flavânicas, como da variação das posições das ligações e a estereoquímica (MELLO; SANTOS, 2001). Essas unidades flavânicas são um grupo de compostos de grande alcance no reino vegetal, sendo que as suas moléculas são constituídas por unidades tricíclicas e hidroxiladas de 15 carbonos. Segundo Pizzi (1983, p. 71), apenas dois tipos de flavonoides ocorrem na formação dos taninos, os flavan-3-óis e os flavan-3,4-dióis, eles têm em comum a capacidade de gerar reações de polimerização. Na Figura 4, representa-se a estrutura química geral dos taninos condensáveis.

Figura 4 - Estrutura de taninos condensáveis



Fonte: Grasel et al. (2016).

4.4.3 Uso e aplicações dos taninos vegetais

Uma característica relevante inerente aos taninos, muito explorada no passado, foi a relação ao curtimento de pele animal para produção de couro (COVINGTON, 1997, p.15), em virtude da sua característica de precipitar proteínas. Segundo Jorge et al. (2001), o uso de taninos para essa finalidade teve o ponto máximo de exploração logo após a Segunda Guerra Mundial, e mesmo com declínio a partir daí, essa função ainda é considerada a mais importante para os taninos vegetais.

Outra característica inerente aos taninos é a presença de fenólicos que podem ser aplicados na produção de adesivos por exemplo. Essa característica já é reconhecida desde os anos 40, no século passado, e isso tem possibilitado grandes avanços com essas aplicações. Um dos primeiros trabalhos desenvolvidos foi com essa finalidade explorou formulações de adesivos baseados em extratos de casca de hemlock ou *Pinus radiata* (DALTON, 1950, p. 16; DALTON, 1953, p. 9). O maior avanço ocorreu nos anos 70 em virtude baixa disponibilidade de compostos fenólicos sintéticos pelo mercado petrolífero, o que impulsionou o desenvolvimento de pesquisas para uso de composto fenólicos naturais (JORGE et al., 2001).

A presença de protocianidinas nos taninos possibilita a produção de flavanoides com boas propriedades farmacêuticas, entre elas a sua capacidade de atuar como bactericida e fungicida. Isso ocorre como resposta a alguns mecanismos importantes atribuídos aos taninos, como: complexação com íons metálicos; atividade antioxidante e sequestradora de radicais livres (MELLO; SANTOS, 2001). A extração de altas concentrações de taninos pode ser destinada à produção de conservantes da madeira (MILITZ; HOMAN, 1994), isso também foi proposto recentemente por Missio et al. (2018) ao produzirem conservante de madeira à base de tanino em combinação com outros polímeros. Segundo Jorge et al. (2001), os taninos condensados conseguem inibir fungo degradadores de celulose, por meio do bloqueio da complexação com essas enzimas.

Diante das características abordadas sobre os taninos é possível observar na literatura o seu uso em diversos seguimentos, como: alimentício, materiais na produção de adesivos e resinas (BATTESTIN; MATSUDA; MACEDO, 2004; MITRA et al., 1995; YAMAGUCHI et al., 1991, YAMAGUCHI et al., 1992), produção de tintas (MONTEIRO et al., 2005), produção de vinho (GÓMEZ -PLAZA; CANO-LÓPEZ, 2011), produção de painéis compósitos (ANDERSON et al.,

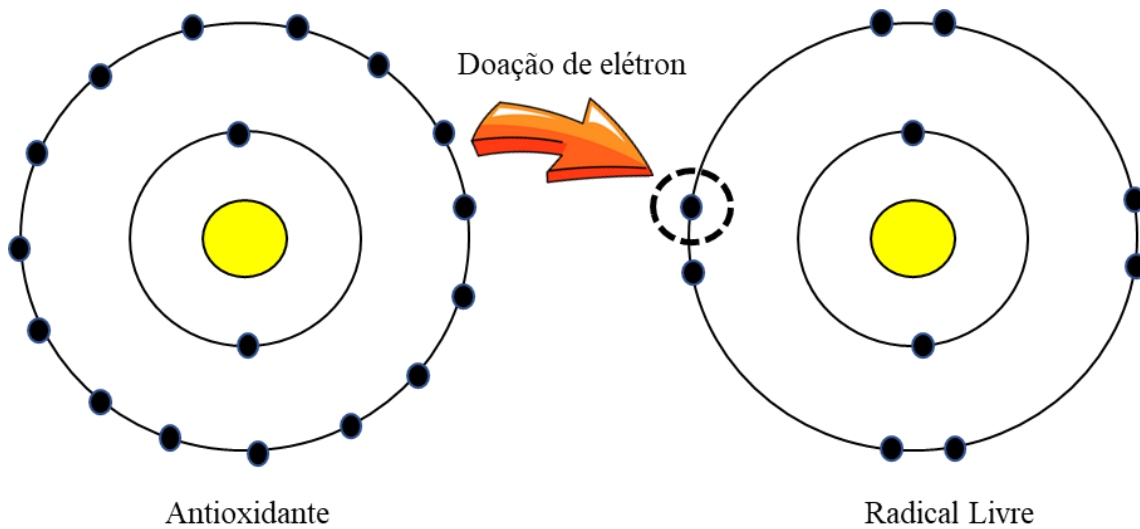
1974). Além de todas essas aplicações, é possível observar invenções que foram patenteadas, possuindo o tanino como matéria prima principal, como é o caso do documento proposto por Missio et al. (2018), que relata sobre o uso de tanino com nanofibrilas de celulose para produção de filmes para embalagens.

4.4.4 Atividade antioxidante

Antioxidante é considerado um grupo de substâncias compostas de vitaminas, minerais, pigmentos naturais, enzimas e outros compostos vegetais que impedem o efeito negativo provocado pelos radicais livres, originados nas reações metabólicas ou por fatores exógenos ao organismo (PEREIRA; CARDOSO, 2012) que afetam o funcionamento de células saudáveis.

A capacidade de o tanino atuar como antioxidante permitiu o desenvolvimento de pesquisas com foco na produção de barreira para embalagens para alimentos, como observado no trabalho de Olejar et al. (2014), no qual foram produzidos filmes com elevada atividade antioxidante a partir de taninos extraídos da casca da uva e por Zhou et al. (2016), que avaliaram a produção de filmes nanofibrosos com atividades antioxidantes de liberação lenta contendo fenólicos. É válido destacar que a atividade antioxidante é considerada uma aliada para inibir e para atrasar as reações de moléculas oxidativas (VELIOGLU et al., 1998), pois atua evitando a deterioração dos alimentos e aumentando a vida útil em prateleira (NERÍN et al. 2006). Segundo Gulçin et al. (2004), o ácido tânico presente nos taninos possui ação antioxidante e tem por objetivo eliminar radicais livres (Figura 5).

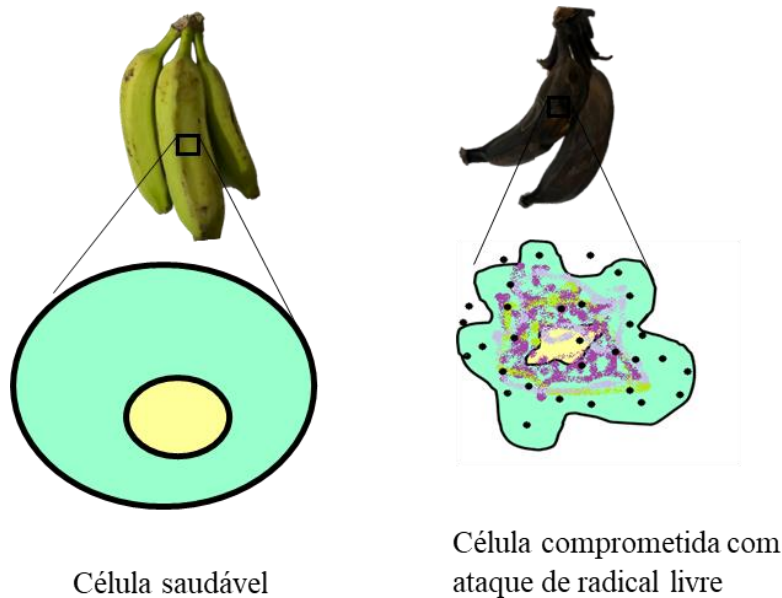
Figura 5 - Imagem representativa da doação eletrônica de um composto antioxidante a um radical livre.



Fonte: Do autor (2021)

Esses radicais livres são moléculas que apresentam desbalanceamento químico e necessitam de doação de elétrons para alcançar a estabilidade, caso contrário podem atacar células saudáveis, gerando, por exemplo, escurecimento dos alimentos e deterioração do fruto (Figura 6). Para reduzir a presença desses radicais, os antioxidantes atuam impedindo as suas ações. Devido ao grande impacto econômico que esse efeito pode gerar, a indústria de alimentos está constantemente procurando novos métodos para reduzir os efeitos da oxidação (CARVALHAL, 2018).

Figura 6 - Imagem representativa da decomposição celular em banana promovida pela incidência de radicais livres e pelo ataque a células saudáveis.



Fonte: Do autor (2021).

Os antioxidantes podem ser aplicados em diversos seguimentos da indústria alimentícia, como em sorvetes, leite em pó, produtos derivados do cacau, cerveja, refrigerantes, farinhas e óleos. A maioria dos antioxidantes utilizada hoje pelas indústrias de alimentos é representada pelos sintéticos. Eles se caracterizam por apresentarem grande estabilidade em diferentes alimentos, serem viáveis economicamente e não afetarem a qualidade dos alimentos. Porém, alguns estudos já mostram riscos à saúde quanto ao consumo desses antioxidantes sintéticos. Pesquisas desenvolvidas nesse sentido provaram que os antioxidantes sintéticos (butil-hidroxi-anisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e propil galato (PG)) são potencialmente carcinogênicos quando consumidos em doses elevadas (BAYLE; BAYLES'S, 1996). Por essa razão, os antioxidantes de origens naturais vêm sendo estudados para o processo de substituição e uso deles pelo mercado, por serem eficazes e provirem de fontes renováveis (GULÇIN et al., 2004).

Entre os antioxidantes naturais, podem ser destacados os tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas. O tocoferol, por ser um dos melhores antioxidantes naturais, é amplamente

aplicado como meio para inibir a oxidação dos óleos e gorduras comestíveis, prevenindo a oxidação dos ácidos graxos insaturados (JORGE; GONÇALVES, 1998), que atuam doando seus hidrogênios fenólicos aos radicais livres lipídicos, interrompendo, dessa forma, a propagação em cadeia (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os ácidos fenólicos são antioxidantes naturais e quimicamente apresentam na sua estrutura anel benzênico, grupamento carboxílico e grupamentos de hidroxila e/ou metoxila na molécula. Eles atuam como captadores de radicais e como agentes quelantes de metais pesados (DURÁN; PADILA, 1993). Os produtos gerados dessa reação são estáveis, devido à ressonância do anel aromático apresentada por estas substâncias (NAWAR, 1969, p. 3).

Alguns trabalhos foram desenvolvidos utilizando componentes antioxidantes para a constituição de embalagens, como filmes à base de proteína de milho incorporados com butil hidroxianisol (BHA) (HERALD et al., 1996), filmes de polietileno com butil hidroxitolueno (BHT) (HUANG; WENG, 1998), filmes impregnados com BHT e á-tocoferol (WESSLING et al., 2000), recobrimentos incorporado com a-tocoferol (LEE et al., 2004), extrato natural de alecrim (NERÍN et al., 2006), filmes à base de alginato e policaprolactona incorporados com óleos essenciais de orégano, segurelha e canela (SALMIERI; LACROIX, 2006), extrato de orégano (VEKIARI et al., 1993), (SONKAEW et al., 2012), nanopartículas como nanolignina (YANG et al., 2016) e nanoprata (NUNES et al., 2018), os óleos essenciais (LEE et al., 2019), filmes produzidos com amido e incorporação do extrato de camu-camu (JU; SONG, 2019), extratos de plantas (JU; SONG, 2020), filmes de atividade antioxidante à base de carboximetilcelulose (CMC) e curcumina (ROY; RHIM, 2020).

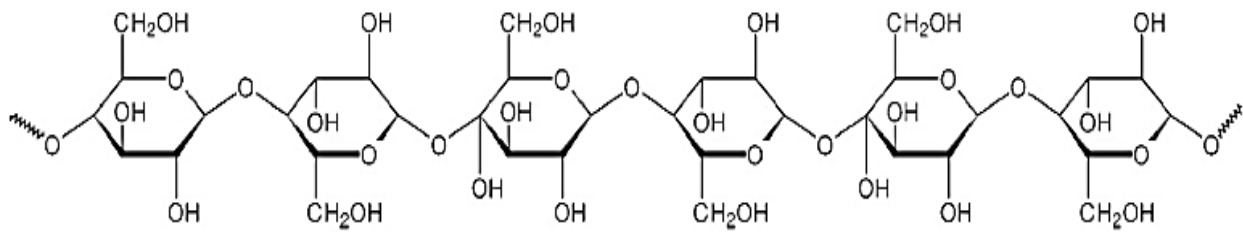
Estudos sobre antioxidantes em embalagens, considerando os taninos como fornecedor primário desses componentes, podem ser observados em alguns trabalhos. Segundo Missio et al. (2017), a unidade monomérica que compõe os taninos apresenta atividade antioxidante forte. Os taninos foram avaliados em conjunto com nanofibrilas de celulose (MISSIO et al., 2018). Segundo os autores, a interação entre esses dois componentes por meio das ligações de hidrogênio resultou em boas propriedades de barreira ao ar, resistência a vários solventes orgânicos, o que permitiu destacar como boa opção para barreira em embalagens. Entretanto, ainda é necessário o estudo sistemático sobre a combinação dos taninos com a celulose e outros polímeros (látex, biolátex, cera

de carnaúba). Esses conhecimentos podem contribuir com o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais sustentáveis. Os próximos tópicos serão abordados os polímeros que foram considerados nessa pesquisa.

3.5 Celulose

A celulose é um polissacárido fundamental das plantas e mais abundante no planeta. Quimicamente é considerado um polissacarídeo linear, formado por unidade repetidas de glicose, com elevado grau de polimerização, podendo ser de 10.000 a 15.000 vezes. A sua estrutura se dá a partir da união das moléculas de glicose que ocorrem por meio das ligações chamadas β - (1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosose (Figura 7) (BLEDZKI; GASSAN, 1999; PÄÄKKO et al., 2007; MORÁN et al., 2008; GARCÍA et al., 2016).

Figura 7 - Estrutura da cadeia de celulose



Fonte: Pibid Química (2012).

Esse polissacarídeo faz parte da parede celular dos vegetais (parede primária e secundária) atuando na estrutura das plantas (MOON et al., 2011). Ademais, ele faz parte da constituição das fibras vegetais e pode ser encontrado em madeira como a de *Pinus* sp, *Eucalyptus* sp, em fibras lignocelulósicas como a juta, algodão, sisal e em bactérias (EICHHORN et al., 2010; MOON et al., 2011).

3.4.1 Nanofibrilas de celulose

Os termos nanofibrilas de celulose, nanofibras ou microfibrilas são denominações atribuídas a desintegração da celulose, quando submetida a algum tratamento (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

A obtenção dessas nanofibrilas de celulose pode ser por meios biológicos, como celulose de tunicados (RUPPERT, FOX, BARNES, 1996) e nanofibrilas bacterianas (KLEMM et al., 2011), por meios enzimáticos, que fazem uso de enzimas nos processos de produção de nanofibrilas (HENRIKSSON et al., 2007) e por métodos químicos que fazem uso de reagente químicos capazes de gerar modificação do pH, como a pesquisa desenvolvida por Dias et al. (2019), que fez uso de hidróxido de sódio durante o processo. Além desses métodos, destacam-se os tratamentos mecânicos, como microfluidização, cisalhamento mecânico, *cryocrushing* e homogeneização de alta pressão.

Em relação aos métodos mecânicos pode ser destacado aqueles que utilizam discos cerâmicos, que fibrilam a parede celular das fibras, e conseguem separar as nanofibrilas (KLEMM et al., 2011), sendo este o método utilizado nessa tese para produção das nanofibrilas. Nesse método o cisalhamento mecânico é produzido por meio do sistema giratório de duas pedras (em forma de disco), o qual possui pequena abertura entre elas, por onde o material passa. O contato do material entre essas pedras gera, ao final do processo, a celulose em escala nanométrica (SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Esse método mecânico, embora seja muito eficiente, apresenta como desvantagem elevado consumo energético (BUFALINO et al., 2015), sendo esse um ponto que já vem se tornando foco de pesquisa para contornar tal questão, como por exemplo fazer a utilização de pré-tratamentos anterior a fibrilação mecânica.

Esse método é muito utilizado e pode ser visto em vários trabalhos publicados, como Iwamoto et al. (2007), Wang, Li e Zhang (2013), Bufalino et al. (2014), Guimarães Jr. et al. (2015), Dias et al. (2019), Durães et al. (2021).

3.6 Cera de carnaúba

De maneira geral as ceras podem provir de fontes naturais ou artificiais. Os naturais são originados de fontes vegetal, animal, mineral e de origem petroquímica. Do ponto de vista químico, a sua composição pode conter ésteres e diferentes porcentagens de outros compostos, como ácidos graxos livres, álcoois e hidrocarbonetos de cadeias longas (ELVERS; HAWKINS, 1996). A cera de carnaúba apresenta muita aplicabilidade em virtude de suas características. Ela se caracteriza por ser exsudato vegetal obtido pelo processamento do pó extraído das folhas da palmeira de carnaúba, a *Copernicia cerifera*. Pode ser utilizada em segmentos industriais, como: alimentos, automobilística, cerâmica, explosivos, tintas. Outras aplicações se dão no recobrimento de cápsulas farmacêuticas, produtos para tratamento de cabelo e pele, em cosméticos, produtos de limpeza, plásticos e adesivos. O uso da cera de carnaúba no recobrimento de frutos pode melhorar as propriedades de barreira (ao vapor de água, CO₂ e O₂) sem afetar sua toxicidade e biodegradabilidade (MATTOS et al., 2017; RODRIGUES et al., 2014).

É válido destacar que a cera de carnaúba é produzida unicamente no Brasil e é exportada para inúmeros países, como Alemanha, EUA, China e Itália, por exemplo. Os relatos da sua aplicação são datados desde 1950, quando foram usadas como desmoldante em indústria de compósitos, sendo até hoje usada com maior amplitude de aplicações como ramos alimentícios e farmacêuticos (CARVALHO; GOMES, 2008).

A aplicação da cera em recobrimentos de outros materiais, como papel, pode ser vista nos trabalhos de Despond et al. (2005), no qual os autores avaliaram a incorporação de uma camada de cera de carnaúba sobre o papel já revestido com quitosana e constataram a diminuição significativa da absorção de água na multicamada, devido ao caráter hidrofóbico da camada de cera. Matos et al. (2019) conseguiram reduzir a permeabilidade ao vapor de água em papel recoberto com cera de carnaúba. Essas pesquisas mostram que é possível transportar as características de proteção vegetal para os papéis produzidos, conseguindo agregar uma barreira de proteção ao mesmo tempo que elas permitem a produção de embalagens mais renováveis.

3.7 Látex

O látex é um fluido que pode ter sua origem natural ou sintética (a partir do petróleo) e deles são produzidos uma gama de produtos com aplicações variáveis. Uma das características físicas mais interessantes é a sua capacidade quanto a elasticidade e adesividade (SIMCHAREON et al., 2012). Naturalmente, o látex é um fluido biológico, encontrado em uma variedade diversificada de plantas, sendo produzido e armazenado em *laticifers*, e liberado em resposta a danos físicos. Como os *laticifers* se espalham pelo corpo da planta, o conteúdo do látex pode ser entregue com precisão a qualquer estrutura da planta danificada (RAMOS et al., 2019). O látex é considerado partícula de polímeros orgânicos dispersos em água, um fluido leitoso com coloração branca e pode ter uma variação de viscosidade, podendo ser usado em pó para redispersar ou em emulsões. As micropartículas em soluções aquosas apresentam estabilidade e quando secas produzem filmes com elevadas propriedades mecânicas e impermeáveis a água (OHAMA, 1995).

Como tentativa de reproduzir as características do látex natural, hoje é possível encontrar materiais sintéticos com propriedades bem similares, como é o caso do n-butil acrilato e estireno. Esses produtos, assim como o látex natural, buscam aumentar a proteção dos materiais nos quais ele é depositado, como é o caso dos papéis revestidos com esse polímero, sendo considerados produtos de forte adesão e resistente ranhuras (ZHANG et al., 2012). Segundo Picchio et al. (2018), o uso desse látex sintético pode servir como um meio de misturas para produção de filmes e aplicações em superfícies de papel, como é o caso do uso de argilas e látex relatado por Mirzataheri et al. (2016).

Outro material derivado do látex caracterizado por ser de fonte renovável é o biolátex e, segundo a química verde, este material não acarreta prejuízos ambientais (ALTAY et al., 2017). O biolátex é considerado um biopolímero devido a sua natureza orgânica, porém não pode ser produzido naturalmente igual aos polímeros naturais. O uso do biolátex foi observado no trabalho de Du et al. (2018), que conseguiram obter bom desempenho, alcançando propriedades similares ao látex sintético. Embora seja um material promissor para substituir os materiais derivados do petróleo, observar-se uma carência de trabalhos na literatura sobre o uso e aplicação do biolátex.

4 Considerações finais do referencial teórico

Nesta revisão bibliográfica, apresentaram-se informações essenciais para compreensão da abordagem sobre a aplicação do recobrimento em papel para produção de embalagens sustentáveis, fazendo uso de ingredientes cada vez mais sustentáveis e renováveis nas formulações de barreiras. A partir da literatura avaliada, foi possível lapidar o enfoque desse trabalho e traçar outros caminhos além dos pré-estabelecidos no objetivo geral. Diante dos tópicos abordados, notou-se a necessidade de buscar novas informações sobre a influência dos taninos em outras propriedades de barreiras ainda não discutidas na literatura, bem como a aplicação direta de formulações em papel para produção de embalagens.

Apesar de existir muitos trabalhos realizados com taninos, poucas publicações continham informações sobre as propriedades avaliadas, como também a escassez de pesquisas que investigassem o processo extrativo de fenólicos e sua atividade antioxidante em papel para embalagem. Com isso, a partir das lacunas observadas nessa revisão, pretende-se com essa pesquisa contribuir com informações acerca do desenvolvimento de formulações com características mais sustentáveis, buscando, dessa forma, contribuir para o desenvolvimento da tecnologia à medida que o ambiente também carece de soluções cada vez mais renováveis e biocompatíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; YUSRA, A.F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 2, p. 963-979, 2012.
- ALTAY, B. N.; BLOEMBERGEN, S.; AYDEMIR, C.; KARADEMIR, A.; FLEMING, P. D. Uso de aglutinantes de nanopartículas para revestimentos de papel: uma revisão. **Revista de Engenharia Gráfica e Design**, v.8, n.1, 39.2017.
- ANDERSON, A.B.; WU, K. T. Utilization of white fir bark in particleboard. **For. Prod. J.** v.24, p.1- 51, 1974.
- BAILEY, A. E.; BAILEY'S. **Industrial Oil and Fat Products**, 5th ed., John Wiley: New York, 1996, vol. 3.
- BARÃO, M. Z. Embalagens para produtos alimentícios: Dossiê Técnico. Curitiba: **Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR**, 2011.
- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L.K.; MACEDO, G.A. Fontes e aplicações de taninos e tanases em alimentos. **Alim. Nutr. Araraquara**, v.15, n.1, p.63-72, 2004.
- BELAY, Z. A.; CALEB, O. J.; OPARA, U. L. Modelling approaches for designing and evaluating the performance of modified atmosphere packaging (MAP) systems for fresh produce: A review. **Food Packaging And Shelf Life**, v. 10, p.1-15, 2016.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in polymer Science**, Kassel, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.
- BROWN, H. P.; PANSHIN, A. J.; FORSAITH, G. C. Textbook of wood tecnologia. New York: **McGraw-Hill**, 1952. v. 2, p. 736-744.
- BUFALINO, L. et al. How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. **Cellulose**, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.
- BUFALINO, L. et al. New products made with lignocellulosic nanofibers from Brazilian amazon forest. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 64, p. 1–5, 2014.
- CARVALHO, F. P. A.; GOMES, J. M. A. Eco-eficiência na produção de cera de Carnaúba no município de Campo Maior, Piauí, 2004. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 46, p. 421-453, 2008.
- CARLSSON, D. O.; NYSTRÖM, G.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A.; NYHOLM, L.; STRØMME, M. Electroactive nanofibrillated cellulose aerogel composites with tunable structural

and electrochemical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v.22, n.36, p.19014-19024, 2012.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p.136-148, 2017.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Polímeros biodegradáveis. **Ciência Progressiva do Polímero**, v. 23, p. 1273 – 1335, 1998.

CHAUHAN, V. S.; CHAKRABARTI, S. K. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. **Cellulose chemistry and technology**, v. 46, n. 5, p. 389, 2012.

COLES, R. Introduction. In: Mcdowell D, Kirwan MJ. **Food Packaging**. Technology. London: CRC Press; 2003.1-29p.

COVINGTON, A.D. Modern tanning chemistry. **Chemical Soc. Rev.** p.111-126, 1997.

CUNHA, L. M.; FONSECA, S. C. Chilled Foods: Modified Atmosphere Packaging. **Encyclopedia Of Food and Health**, p.19-22, 2016.

DALTON, L. K. Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. Aust. **J. Appl. Sci.** v.4. p.136-145, 1953.

DALTON, L.K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. Aust. **J. Appl. Sci.** v.1, p.54-70, 1950.

DESPOND, S.; ESPUCHE, N.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paperchitosan-carnauba wax films. **Journal Applied Polymer Science**, v. 98, p. 704–10, 2005.

DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DAMÁSIO, R. A.; ZIDANES, U. L.; MORI, F. A.; FERREIRA, S. R.; TONOLI, G. H. Influence of hemicellulose content of Eucalyptus and Pinus fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v.73.n.11, p.1035-1046, 2019.

DU, Y.; LIU, J.; WANG, B.; LI, H.; SU, Y. A influência do bio látex à base de amido na microestrutura e propriedades superficiais do revestimento de papel. **Progresso em Revestimentos Orgânicos**, v.116, p.51-56, 2018.

DURÃES, A.F. S et al. Optimization of Cellulose Nanofibril Production under Enzymatic Pretreatment and Evaluation of Dislocations in Plant Fibers. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 7, p. 1810-1821, 2021.

DURAN, R. M.; PADILLA, R. Borja. Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos. **Grasas e Aceites**, v. 44, n. 2, p. 101-106, 1993.

EICHHORN, S. J. et al. Review - Current international research into cellulosic fibers and composites. **Journal Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

ELVERS, B.; HAWKIN, S. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^o ed., Vol. 28. 1996.

ERBIL, H. Y.; MUFTUGIL, N. Lengthening the postharvest life of peaches by coating with hydrophobic emulsions. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 10, p. 269-279, 1986.

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends In Food Science & Technology**, v. 2, p.292-303, 2011.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. **Energy & Fuels**, v.20, p.1727-1737, 2006.

FOELKEL, Celso. **Casca da árvore do eucalipto**. Eucalyptus Online Book, 2006.

GARCÍA, A. et al. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 26-38, 2016.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J.; Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends In Food Science & Technology**, v. 45, p.273-283, 2015

GIANCONE, T. et al. Role of constituents on the network formation of hydrocolloid edible films. **Journal of Food Engineering**, Barking, v. 89, p. 195- 203, 2008.

GÓMEZ-PLAZA, E.; CANO-LÓPEZ, M. A review on micro oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. **Food Chemistry**, v.125, p. 1131-1140, 2011.

GRASEL, S.; FLÔRES, M.; RODOLFO, C. Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 153, p. 94-101, 2016

GUIMARÃES, J R. M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1-18, 2015.

GULÇIN, İ. et al. Antioxidant activity of saponins isolated from ivy: α -hederin, hederasaponin-C, hederacolchiside-E and hederacolchiside-F. **Planta medica**, v. 70, n. 06, p. 561-563, 2004.

GUPTA, S.; SINGH, S. P.; GUPTA, R. C. Studies on tannin from Indian Wattle (*Acacia mearnsii*) bark. **Indian J. for Eng.** v.4, p.18-21, 1981.

HAN, J. H. Edible Films and Coatings. **Innovations In Food Packaging**, p.213-255, 2014.

HENRIKSSON, M. et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. **European Polymer Journal**, New York, v. 43, n. 8, p. 3434–3441, 2007.

HERALD, T. J.; HACHMEISTER, K. A.; HUANG, S.; BOWERS, J.R. Corn zein packaging materials for cooked turkey. **Journal of Food Science**, v.61, p.415-418, 1996.

HORVATH, P.J (1981). **The nutritional and ecological significance of Acer-tannins and related polyphenols**. MS Thesis, Cornell University, Ithaca, NY, 1981.

HUANG, C.H.; WENG, Y.M. Inhibition of lipid oxidation in fish muscle by antioxidant incorporated polyethylene film. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 22, p.199-209, 1998.

HYDEN, W. L. Manufacture and properties of regenerated cellulose films. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 405-410, 1929.

IWAMOTO, S.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, Berlin, v. 89, n. 2, p. 461–466, 2007.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura, 2013.

JORGE, F. C.; BRITO, P.; PEPINO, L.; PORTUGAL, A.; GIL, H.; COSTA, R. P. D. Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

JORGE, N.; GONÇALVES, L. A. G. Aditivos utilizados em óleos e gorduras de frituras. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 1, p. 40-47, 1998.

JU, A.; SONG, K. B. Development of teff starch films containing camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh) extract as an antioxidant packaging material. **Industrial Crops and Products**, v. 141, p. 111737, 2019.

JU, A.; SONG, K. B. Incorporation of yellow onion peel extract into the funoran-based biodegradable films as an antioxidant packaging material. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 4, p. 1671-1678, 2020.

KHANBABAEE, K.; VAN REE, T. Tannins: Classification and Definition. **Natural Product Reports**, Londres, v.18, n.6, p.641-649, 2001.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438 – 5466, 2011.

LEE, C.H.; AN, D.S.; LEE, S.C.; PARK, H.J.; LEE, D.S. A coating for use as an antimicrobial and antioxidative packaging material incorporating nisin and α -tocopherol. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p.323-329, 2004.

LEE, J. Y. et al. Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropyl methylcellulose-based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions. **Lwt**, v. 106, p.164-171, 2019.

LORENZI H.; MATOS F. J. A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas cultivadas. **Nova Odessa**: Instituto Plantarum, 2002.

MATOS, L.C.; ROMPA, V.D.; DAMÁSIO, R.A.P.; MARCONCINI, J.M.; TONOLI, G.H.D. Incorporação de nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. **Sci. For**, Piracicaba, v. 47, n. 122, p. 1-15, 2019.

MATTOS, D. G.; PAIVA, P. D. O.; NERY, F. C., *et al.*, “Water relations in post-harvested torch ginger affected by harvest point and carnauba wax”. **Postharvest Biology and Technology**, v. 127, p.35-43, 2017.

MELLO, J. C.P.; SANTOS, S. C. Taninos. In: SIMÕES, C.M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3 ed. Porto Alegre: Ed. UFGRS/Ed.UFSC, cap. 24, p.517-543, 2001.

MILITZ, H.; HOMAN, W. J. Bioassaying combinations of wood preservatives and tannins with *Poria placenta* and *Aspergillus niger*. **Holz Roh-Werks.**: p.28-32, 1994.

MIRZATAHERI, M.; KHAMISABADI, S.; SALIMI, A. Characterization of styrene-co-butyl acrylate/Cloisite Na⁺ nanocomposite film synthesized via soap free emulsion polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 274-281, 2016.

MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of cleaner production**, v. 184, p. 143-151, 2018.

MISSIO, A. L. et al. **Filme ativo compreendendo nanocelulose ou nanofibrilas de celulose e tanino, processo de produção e uso do mesmo como embalagem para alimento ou fármaco**. Depositante: Universidade Federal De Santa Maria; Centro Nacional De Pesquisa De Florestas - Embrapa Florestas; Universidade Federal De Pelotas; Salzburg University Of Applied Sciences. BR 102018014617-3 A2. Depósito: 18 jul. 2018. Publicação nacional: 21 jan. 2020.

- MISSIO, A. L.; GATTO, D. A.; TONDI, G. Exploring tannin extracts: Introduction to new bio-based materials. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 10, n.1, 2019.
- MITRA, N.C.; BANERJEE, R.S.; SARKAR, A. Studies on applications of natural polyphenol-phenol-formaldehyde copolymer-based cation exchange resins. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 55, p. 407-414, 1995.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
- MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.
- MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, Bucharest, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
- MORI, F. A. **Uso de taninos da casca de Eucalyptus grandis para produção de adesivos**. 1997. 47p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa
- MORI, F.A. et al, Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron*). **Floresta e Ambiente**. 10, 86–92, 2003.
- NAIR, P.K.R.; NAIR, V.D.; KUMAR, M.; SHOWALTER, J.M. **Carbon sequestration in agroforestry systems**. *Advances in Agronomy*, v.108, p.237-307, 2010.
- NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade?. *BNDES Setorial* 43, p. 257-294, 2016.
- NAWAR, WASSEF W. Degradação térmica de lipídios. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 17, n. 1, p. 18-21, 1969.
- NERÍN, C. et al. Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 20, p. 7840-7846, 2006
- NUNES, M. R. et al. Antioxidant and antimicrobial methylcellulose films containing *Lippia alba* extract and silver nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 192, p. 37-43, 2018.
- OHAMA, Y. **Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process**. Tokio: Technology Koriyama, 1995. 246 p
- OLEJAR, K. J.; RAY, S.; RICCI, A.; KILMARTIN, P. A. Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4545-4556, 2014.

PÄÄKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.

PAES, J. B.; LIMA, C.R.; OLIVEIRA, E.; AZEVEDO, T.K.B. **Variação no teor de taninos com as fenofases da planta e posições no tronco em árvores de angico vermelho (Anadenanthera colubrina (Vell.) Brenan var. cebil (Gris.) Alts.) São Pedro. São Pedro: CEVEMAD: UNESP: IBRAMEM; 2006.**

PARK, H.J. Development of advanced edible coatings for fruits. **Trends in Food Science and Technology**, 10:254-260, 1999.

PASTORE JUNIOR, F. P. **Produção de adesivos à base de tanino.** Brasília: Projeto de Desenvolvimento e Pesquisa Florestal, 1977. 9 p. (Comunicação Técnica, 19).

PENA, D. C. R.; TORRES, J. A. Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methylcellulose-palmitic acid films: Water activity and pH effects. **Journal of Food Science**, 56:497-499, 1991.

PEREIRA, R. J. E.; CARDOSO, M. G. Metabólitos secundários vegetais e benefícios antioxidantes. In: J. Biotecnologia. **Biodiversidade**. v. 3, N.4: pp. 146-152. 2012.

PICCHIO, M. L. et al. Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 424-434, 2018.

PICCHIO, MATÍAS, L. et al. Poly (n-butyl acrylate)–casein nanocomposites as promising candidates for packaging films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 6, p. 2579-2587, 2018.

PIERMARIA, J.; DIOSMA, G.; GARROTE, G.; ABRAHAM, A. Edible kefiran films as vehicle for probiotic microorganisms. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 32, p.193-199, 2015.

PIZZI, A. Tannin-based wood adhesives. In Wood Adhesives: **Chemistry and Technology**. Pizzi A., ed. Cap. 4, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 177-248, 1983.

QUEIROZ, C. R. A. A.; MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO E. A. Caracterização dos taninos da aroeira-presta (*Myracrodruon urundeuva*). **Revista Árvore**, v. 26, n. 4, p. 485–492, 2002

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química nova**, p. 755-760, 2006.

RAMOS, M. V.; DEMARCO, D.; SOUZA, I.C.; DE FREITAS, C. D. T. Laticifers, látex, e seu papel na defesa vegetal. **Tendências em ciência vegetal**, v.24, n.6, p.553-567,2019.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L. et al., “Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films”. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p.147-151, 2014.

RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; DO NASCIMENTO, A. M.; VIEIRA, M. C.; CARDOSO, J. C. Optimization of the *Pinus oocarpa* tannin extraction process on process for the manufactures of wood adhesives. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 1013-1020, 2015.

ROY, S.; RHIM, JONG-WHAN. Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 666-676, 2020.

RUPPERT, E. E.; FOX, R. S.; BARNES, R. D. **Zoologia dos Invertebrados**. 6.^a ed. São Paulo, Ed: Roca, 1996.

SALMIERI, S.; LACROIX, M. Physicochemical properties of alginate/ polycaprolactone-based films containing essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.10205-10214, 2006.

SARANTÓPOULOS, C. - “**Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades**”, ITAL/CETEA, Campinas (2002).

SEGUIN, A. Polyphenols in Cereals and Legumes. **Ann. de Chemie**. v. 20, p. 15, 1796.

SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, 1593-1599, 2011.

SIMCHAREON, W.; AMNUAIKIT, T.; BOONME, P.; TAWEEPRED, W.; PICHAYAKORN, W. Characterization of natural Rubber Latex film Containing Various Enhancers. **Procedia Chemistry**, v. 4, p.308-312, 2012.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, Bucharest, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SONKAEW, P.; SANE, A.; SUPPAKUL, P. Antioxidant activities of curcumin and ascorbyl dipalmitate nanoparticles and their activities after incorporation into cellulosebased packaging films. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 60, n. 21, p. 5388-5399, 2012.

TEIXEIRA, M. L.; SOARES, A. R.; SCOLFORO, J. R. Variação do teor de tanino da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Caville) em 10 locais de Minas Gerais. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 14, n. 2, p. 117-236, 1990.

TIHMINLIOGLU, F.; ATIK, I. D.; ÖZEN, B. Water vapor and oxygen-barrier performance of corn-zein coated polypropylene films. **Journal of food Engineering**, v.96, p.342-347, 2010.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C.C. **Polímeros**, v.15, n.4, São Carlos, nov. 2005.

VEKIARI, S. A.; TZIA, C.; OREOPOULO, V.; THOMOPOULOS, C. D.; Riv. Ital. **Sostanze Grasse**, v. 70, n.25.1993.

VERGHESE, K.et al. The role of packaging in minimizing food waste in the supply chain of the future. **Final Report for CHEP Australia**, 2013.

VELIOGLU, Y. S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B. D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4113-4117, 1998.

WALLIS, G.; WEIL, D.; MADI, L. F.C. O Mercado de Embalagem: Mundo e Brasil. In: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; REGO, R. A. (Orgs.). **Brasil Pack Trends 2020**. 1. ed. Campinas: ITAL, 2012. p. 12.

WANG, L.; RHIM, J.; HONG, S. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-coterephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application. **Lwt - Food Science and Technology**, v. 68, p.454-461, 2016.

WANG, B.; SAIN, M. The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer-based nanocomposites. **BioResources**, v. 2, n. 3, p. 371-388, 2007.

WANG, L.; AUTY, M. A. E.; KERRY, J.P. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. **Journal Food Eng**, v.96, n.2, p.199-207, 2010.

WANG, H.; LI, D.; ZHANG, R. Preparation of Ultralong Cellulose Nanofibers and Optically Transparent Nanopapers Derived from Waste Corrugated Paper Pulp. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WERLE, C. O. C.; BALBO, L.; CALDARA, C.; CORNEILLE, O. Is plain food packaging plain wrong? Plain packaging increases unhealthy snack intake among males. **Food Quality and Preference**, v. 49, p.168-175, 2016.

WESSLING, C.; NIELSEN, T.; GIACIN, J.R. Antioxidant ability of BHT and á-tocopherol-impregnated LDPE film in packaging of oatmeal. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.81, p.194-201, 2000.

YANG, W. et al. Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in polyvinyl alcohol/chitosan films for active packaging. **Industrial crops and products**, v. 94, p. 800-811, 2016.

YAMAGUCHI, H.; HIGUCHI, M.; SAKATA, I. Adsorption of heavy metal ions on porous spherical tannin resins. **Mokuzai Gakkaishi**, v.37, n.10, p. 942-949, 1991.

YAMAGUCHI, H.; HIGASIDA, R.; HIGUCHI, M.; SAKATA, I. Adsorption mechanism of heavy-metal ion by microspherical tannin resin. **J. Appl. Polymer Sci.** 45: 1463-1472, 1992.

ZHANG, J.; LI, X.; SHI, X.; HUA, M.; ZHOU, X.; WANG, X. Síntese do látex híbrido de acrílico-poliuretano de núcleo-concha como aglutinante de tintas de pigmento aquoso para impressão digital de jato de tinta. **Progresso em ciências naturais: materiais internacionais**, v.22, n.1, p. 71-78, 2012.

ZHOU, B.; HU, X.; ZHU, J.; WANG, Z.; WANG, X.; WANG, M. Release properties of tannic acid from hydrogen bond driven antioxidative cellulose nanofibrous films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 91, p. 68-74, 2016.

Capítulo 2

CONSIDERAÇÕES SOBRE O DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DESTA PESQUISA

O desenvolvimento dessa pesquisa seguiu um caminho construtivo, buscando avançar com a discussão das informações e resultados alcançados em cada etapa.

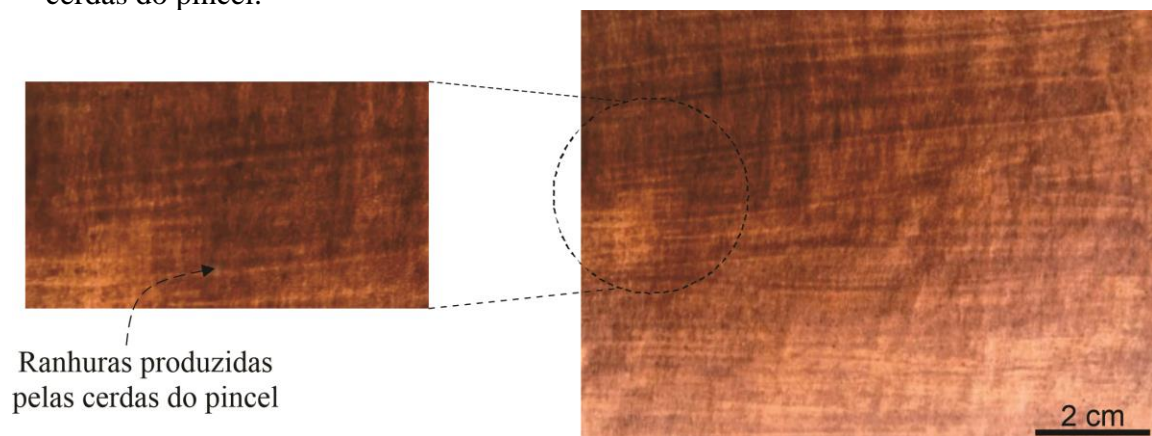
Papel *Kraftliner* foi utilizado como base para a aplicação das barreiras. Os recobrimentos dos papéis seguiram três estratégias distintas:

- **Ideação:** no primeiro momento a aplicação foi realizada com pincel Condor nº16. Os papéis de 210 x 297 mm (tamanho A4) eram fixados na placa de ferro galvanizado e com o pincel as misturas eram espalhadas no sentido vertical e na horizontal. Posteriormente eram levados a estufa à 50°C por 15 min.
- **Prova de conceito:** em um segundo momento a aplicação foi realizada de forma manual. Os papéis de mesma dimensão eram fixados em placas de ferro galvanizado com fitas adesivas para receber o recobrimento. O recobrimento foi realizado usando a técnica de aplicação de revestimento, que consiste no espalhamento da solução no papel com o auxílio de uma barra metálica. Neste teste, as variáveis velocidade, peso e distribuição das misturas no papel não foram controladas com alta sensibilidade.
- **Protótipo em laboratório:** em um terceiro momento, o recobrimento foi realizado em máquina de recobrimento utilizando barra aplicadora. Nesta etapa, foi possível obter maior homogeneidade na aplicação como controle de peso e velocidade da aplicação.
- Vale destacar que a gramatura do substrato (papel *Kraftliner*) é de $83,80 \pm 0,53 \text{ g/m}^2$ e a gramatura dos recobrimentos estipulada em toda pesquisa é de 15 g/m^2 .

Ideação e conceito da solução

Os primeiros recobrimentos foram realizados com uso do pincel, aplicando as formulações no papel no sentido vertical e horizontal. Nesta etapa, os papéis produzidos apresentavam falhas nos recobrimentos e não era possível obter resultados com repetibilidade. As cerdas do pincel produziam marcas de ranhuras, isso não permitia espalhamento homogêneo (Figura 8). Além disso, a gramatura produzida alcançava valores não fixados, pois as aplicações não tinham repetibilidade. Embora a qualidade do recobrimento dos papéis não fosse satisfatória, essa etapa foi importante para visualizar a resposta positiva da aderência das formulações com o papel, ausência de aromas que pudessem comprometer a característica do papel como embalagem e foi agregado coloração mais escura ao papel, o que pode inferir sobre possível barreira à luz.

Figura 8 - Papel recoberto usando pincel, com destaque para regiões de ranhuras produzidas pelas cerdas do pincel.



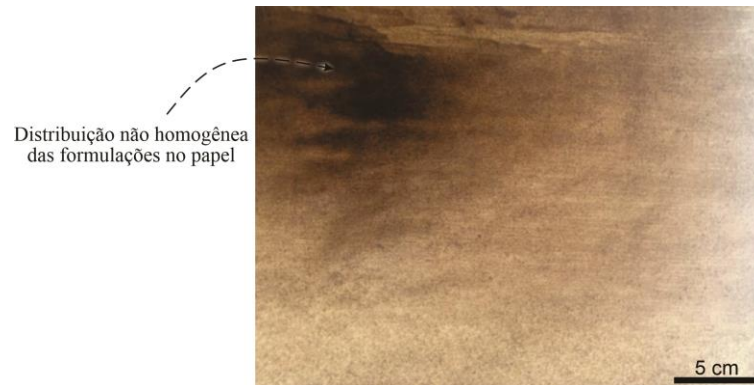
Fonte: Do autor (2021)

Prova de conceito - Aplicação com barra a mão livre

Outra etapa importante foi a utilização da barra metálica em substituição ao pincel no recobrimento e uso da placa de ferro galvanizado como suporte para conter o papel aberto. Embora os parâmetros ainda não pudessem ser controlados para obter gramatura fixa com maior precisão, nessa fase foi possível obter redução nas ranhuras no papel e, por contrapartida, acúmulo de

material em alguns pontos do papel. Isso pode ser gerado em decorrência de utilização de placas de ferro não planas ou de barras empenadas (Figura 9). Neste estágio, foi avaliado a aplicação das formulações com uma e duas camadas (segunda camada de verniz poliacrilato- VP).

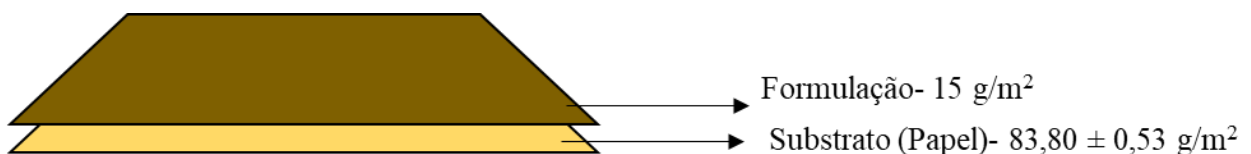
Figura 9 - Papel recoberto usando barra metálica a mão livre, com destaque para regiões de aglomeração e distribuição heterogênea das formulações.



Fonte: Do autor (2021)

As aplicações com uma camada foram avaliadas e geraram gramaturas que variariam de 5 g/m² a 18 g/m², sendo que a gramatura esperada era de 15 g/m² como é representado na Figura 10. A não padronização da gramatura não permitiu conclusões exatas sobre os testes, porém foi possível compreender a necessidade da inclusão de mais uma camada na aplicação. A utilização de apenas uma camada atua como uma camada uniformizadora e gera maior absorção das formulações pelo papel.

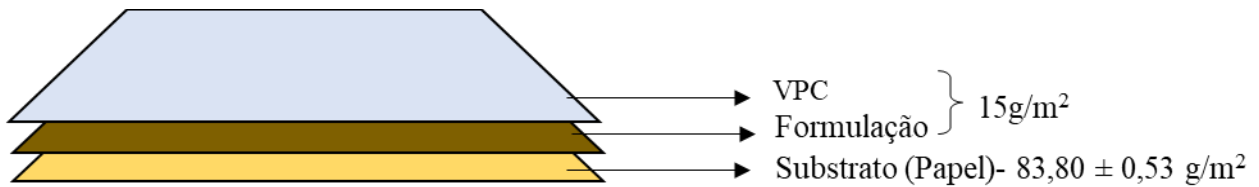
Figura 10 - Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.



Fonte: Do autor (2021)

Partindo desse parâmetro, foram adicionadas duas camadas de recobrimento (Figura 11). Neste momento, foi incluído o verniz poliacrilato (VP) para possibilitar melhor desempenho da barreira. Mesmo com a adição da segunda camada, a gramatura total esperada do recobrimento é 15 g/m^2 em que a primeira camada alcance valores aproximados de 9 a 10 g/m^2 e a segunda camada com valores aproximados de 6 a 5 g/m^2 .

Figura 11- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.



Fonte: Do autor (2021)

Os recobrimentos geraram papéis com gramatura variando entre 9 g/m^2 e 21 g/m^2 . Os testes realizados produziram papéis com os melhores resultados para barreira à água e ao óleo, entretanto os valores podem ser subestimados em virtude do não controle da gramatura, podendo oferecer maior deposição de material na segunda camada em comparação com a primeira camada. Esses testes com duas camadas foram repetidos utilizando a máquina de recobrimento.

Protótipo em laboratório - uso da máquina de recobrimento laboratorial

A partir dos testes realizados, foi possível compreender alguns resultados e estabelecer caminhos para o desenvolvimento desta pesquisa. Com isso a etapa realizada com a máquina foi baseada em todas as experiências positivas e negativas, observadas durante essas etapas preliminares. Os artigos seguintes, originados com desenvolvimento dessa tese, foram realizados utilizando a máquina de recobrimento laboratorial tipo barra.

Capítulo 3

ARTIGO 1 - FORMULAÇÃO E APLICAÇÃO DE BARREIRAS SUSTENTÁVEIS COM COMPOSTO TÂNICO BIOATIVO

Alisson Farley Soares Durães^a, Maressa Carvalho Mendonça^a, Lais Camila Matos^a, Allan de Amorim dos Santos^a, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas^a, Renato Augusto Pereira Damásio^b, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a.

^a Forest Science department, Federal University of Lavras, Ave Doutor Sylvio Menicucci 1001, P.O. Box 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

^b Klabin - Technology Center, Industrial Reserach Development and Inovation, Fazenda Monte Alegre, Telêmaco Borba/PR, 84275-000, Brazil

RESUMO

Compostos bioativos como extratos de taninos representam um dos recursos fenólicos mais abundantes da natureza. Quimicamente esses extrativos são fenólicos e tem ampla utilização como por exemplo produção de adesivos e até mesmo podendo ser aplicados em recobrimento de embalagens. Este recurso biológico fornece grande atividade antioxidante para filmes de celulose nanofibrilada, que se tornam um material interessante para produção de embalagens. Desta forma, objetivou-se realizar recobrimento com duas camadas das formulações de barreira em papel *Kraftliner*, sendo a primeira camada composta da formulação de taninos vegetais (oriundos de acácia negra e barbatimão), combinados com polímeros (biolátex, látex, cera de carnaúba e nanofibrilas de celulose) e a segunda camada com verniz poliácrlato, a fim de promover propriedades de barreira a água, óleo e vapores de água em papéis destinados a embalagens. Para este estudo, foram utilizados taninos comerciais de acácia negra e tanino extraído da árvore de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville). As misturas dos taninos com outros polímeros foram feitas na proporção de 50% (m/m) e a aplicação das formulações foi feita em máquina de recobrimento laboratorial tipo barra, com produção de papéis com recobrimento de barreira de 15 g/m² no total. As formulações foram avaliadas quanto ao teor de sólidos, pH e viscosidade. Após o recobrimento dos papéis, eles foram caracterizados quanto a espessura, gramatura, ângulo de contato, molhabilidade, energia de superfície, taxa de permeabilidade ao vapor de água, resistência à graxa e teste de dureza tipo lápis. Os resultados mostraram que as formulações contendo látex e biolátex, mesmo após a adição de tanino, conseguiram influenciar positivamente mantendo/ melhorando valores de resistência à graxa (Kit óleo nº11 e 12), enquanto as formulações de cera com a inclusão dos taninos reduziram para Kit óleo nº8. A menor taxa de permeabilidade ao vapor de água foi para a formulação de cera na presença de barbatimão (265 g/m².dia), enquanto no Cobb 120, as formulações contendo cera, apresentaram os maiores índices de absorção. Outro ponto avaliado foi com relação à redução da gramatura em algumas formulações, que permitiu manter a qualidade das propriedades alcançadas em gramaturas maiores. A aplicação de taninos com outros polímeros em papéis de embalagens pode ser um recurso satisfatório para inclusão de novos biomateriais e ser uma possível solução para produção de embalagens mais sustentáveis.

Palavras-chave: Nanofibrilas de celulose. Látex. Poliácrlato. Propriedade de barreira. Biodegradável. Biorrefinaria. Celulose microfibrilada (MFC).

ABSTRAT

Bioactive compounds such as tannin extracts represent one of nature's most abundant phenolic resources. Chemically these extractives are phenolic and have wide use as for example adhesive production and can even be applied in packaging coating. This biological resource provides great antioxidant activity for nanofibrillated cellulose films, which become an interesting material for packaging production. In this way, we aimed to cover with two layers of the barrier formulations in Kraftliner paper, being the first layer composed of vegetable tannins formulation (derived from acacia negra and barbatimão), combined with polymers (biolátex, latex, carnauba wax and cellulose nanofibrils) and the second layer with polyacrylate varnish in order to promote water, oil and water vapour barrier properties on paper intended for packaging. For this study, commercial tannins of acacia negra (*acacia mearnsii*) and tannin extracted from the barbatimão tree (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) were used. Tannin mixtures with other polymers were made in a proportion of 50% (m/m) and the application of the formulations was made in a bar-type laboratory coating machine, with production of papers with a barrier covering of 15 g/m² in total. Formulations were evaluated for solids content, pH and viscosity. After covering the papers, they were characterized in terms of thickness, weight, contact angle, wettability, surface energy, water vapor permeability rate, grease resistance and pencil-type hardness test. The results showed that the formulations containing latex and biolátex even after addition of tannin managed to influence positively maintaining/improving grease resistance values (Oil Kit n°11 and 12) while wax formulations with the inclusion of tannins reduced to Kit oil n° 8. The lowest water vapor permeability rate was for the formulation of wax in the presence of barbatimão (265 g/m².dia), while in Cobb 120, formulations containing wax, presented the highest absorption rates. Another point evaluated was the reduction of the weight in some formulations, which allowed to maintain the quality of the properties achieved in larger weights. The application of tannins with other polymers in packaging papers can be a satisfactory resource for the inclusion of new biomaterials and be a possible solution for the production of more sustainable packaging.

Keywords: Cellulose nanofibrils. Latex. Polyacrylate. Barrier property. Biodegradable. Biorefinery. Microfibrillated cellulose (MFC).

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso de plástico e de outros materiais derivados do petróleo vem sendo questionado pelo seu forte impacto ambiental. A produção de embalagens com características menos agressivas ao ambiente tem apresentado, a cada dia, mais necessidade de evolução tecnológica e incorporação de componentes sustentáveis. Com a incidência da pandemia da Covid-19, a demanda por material de embalagem em serviço *delivery* e vendas pela internet apresentou crescimento considerável. De toda forma, esse período deve produzir mudanças na cadeia de embalagem, uma vez que o consumo e o descarte de material plástico aumentaram. Em virtude da propagação do vírus, as medidas sanitárias indicam o descarte desses materiais após uso. Isso gera aumento de lixo em decorrência da redução de materiais que antes eram destinados à reciclagem.

Com isso, a corrida por desenvolvimento de produtos sustentáveis tem levado os pesquisadores a buscarem soluções ambientalmente corretas em substituição aos componentes sintéticos. Nesse cenário, o papel, produzido a partir da celulose, se apresenta como alternativa viável na substituição do plástico. Embora o papel apresente boas propriedades mecânicas, a qualidade do papel quanto a altas barreiras a graxas, água e gases necessita de intervenção. Nesse sentido, com a aplicação de barreiras sobre a superfície dos papéis ou inclusão de aditivos específicos, é possível conceber um produto com características cada vez mais adequadas às exigências dos novos mercados e do meio ambiente.

Buscando contornar esses efeitos, no passado, recobrimentos com plásticos, alumínio e vernizes foram aplicados em papéis, entretanto, com a incorporação desses aditivos, fez com que a característica sustentável do papel fosse reduzida (ANTHONY et al., 2015), aumentando a diversidade de resíduos sólidos produzidos, além de impactar negativamente o ambiente com exploração de combustíveis fósseis. Esses desafios inerentes aos materiais sintéticos têm despertado o interesse em usar recursos renováveis para aplicações de revestimento em papel. Dessa forma, a corrida por soluções com características mais sustentáveis e renováveis tem sido o foco em muitas pesquisas científicas, assim como é neste trabalho.

Entre os aditivos não renováveis, estão os vernizes, quimicamente denominados poliácridatos. Esse material consegue fornecer barreira de proteção às embalagens, semelhante ao

desempenhado por materiais plásticos. Entretanto, por ser de origem sintética, faz-se necessário encontrar soluções sustentáveis como alternativa para reduzir o seu uso, ou, até mesmo, a sua completa substituição. Neste cenário, a aplicação de componentes de fonte renovável, em conjunto com a aplicação de verniz comercial, pode contribuir com a produção de embalagens mais sustentáveis. De acordo com Missio et al. (2018), as árvores são fontes de biomateriais, que podem ser explorados para diversas aplicações, como os taninos. Esse constituinte é composto quimicamente de estruturas fenólicas que atuam no sistema de defesa da planta. Entre as aplicações relatadas, podem ser destacadas o curtimento de couro, o estabilizante de bebidas (ARON; SHELLHAMMER, 2010), a produção de resinas e de adesivos. Estudos recentes apontam o seu uso para aplicações em embalagens, em virtude da presença de barreira a água e ao ar (GHAHRI et al., 2018; MISSIO et al., 2018,2019; PIZZI, 2016).

Nesse sentido, o uso de polifenóis (os taninos) como aditivos biológicos em novas formulações para produção de papéis para embalagem com propriedades de barreira pode ser um caminho alternativo para reduzir o uso de materiais sintéticos na produção industrial de embalagens com alta barreira, sendo este o objetivo deste trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

O papel utilizado no recobrimento foi o *Kraftliner* de gramatura aproximada 84 ± 1 g/m² fornecido pela Klabin S/A, bem como as polpas não branqueadas de *Eucalyptus sp*, o látex, o biolátex e o verniz poliacrilato.

A cera de carnaúba (Tipo 1) foi obtida da empresa Gm ceras/SP e apresenta cor amarela, aparência de escamas, ponto de fusão 81-86 °C e índice de acidez de 2-6.

Foram utilizados dois taninos, de acácia negra, comercial no Brasil (fornecidos pela empresa TANAC S.A), sendo um tanino em pó, com pH 2 (referenciado aqui como tanino catiônico) e outro tanino líquido de pH 6,7 com ~50% teor de sólido (referenciado aqui como tanino de acácia negra). E taninos extraídos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*),

cedido pelo Laboratório de Anatomia da Madeira-UFLA. Esse tanino apresentou pH 4,9, índice de *Stiansy* 81% e 21% taninos condensados. A casca do barbatimão foi coletada no bioma Cerrado na cidade de Ouro Branco - MG, Brasil, a uma latitude de 20° 31' 9,1" S e uma longitude de 43° 42' 47,5" W. A casca tinha espessura média de 33 mm. A árvore desta espécie tem uma altura média de 4-5 m e um diâmetro à altura do peito (DAP) de 31 cm. A casca foi coletada seguindo técnicas de manejo florestal sustentável para evitar danos ao indivíduo arbóreo.

O processo de extração dos taninos de barbatimão foi uma adaptação da metodologia utilizada por Mori et al. (2003). Em uma proporção de 15:1 água:casca (volume:massa), e submetido a 70 °C durante 3 h. Após a extração, o material passou por uma peneira de 200 mesh, e então, um funil de vidro com porosidade 2 foi acoplado em uma bomba a vácuo. Em seguida, a solução de polifenol foi completamente seca em estufa com circulação de ar a 40 °C. Os taninos foram macerados até atingirem granulometria de 200 mesh.

2.2 Preparo de soluções de barreira

O preparo do biolátex (30%) foi realizado por meio da diluição de 30 g em 100 mL de água deionizada em agitação constante (400 rpm) até a completa diluição. O látex e o verniz poliácrlato (VP) foram utilizados na forma comercial.

A metodologia de preparo da cera de carnaúba (10%) seguiu o método de Matos et al. (2019), com adaptações, em que 10% de cera de carnaúba foi fundida em banho de aquecimento (90°C), na presença de Tween 80 (na proporção de 1:1). Após o derretimento da cera foi adicionado água deionizada (na proporção de 1:8 de água) em temperatura compatível e levado à agitação mecânica constante no ultraturrax (TECNAL- modelo TE-102, Brasil) à 14.000 rpm durante 10 min. Neste momento, a emulsão da cera foi retirada do banho de aquecimento para o resfriamento de forma gradual até que atingisse a temperatura ambiente.

Para o preparo das nanofibrilas foram utilizadas polpas de celulose oriundas de *Eucalyptus* sp. não branqueadas. A proporção de 2% em massa foi submetida a imersão em água durante 6 dias para gerar o intumescimento das fibras. Posteriormente, foram submetidas a fibrilação mecânica no triturador SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) equipado com dois

discos de pedra (MKGA6-80), sendo que um deles gira a 1.500 rpm, e foram aplicados 5 ciclos de passagem através do triturador conforme descritos nos trabalhos de Guimarães et al. (2015), Scatolino et al. (2017) e Tonoli et al. (2016). A corrente elétrica durante cada passagem foi mantida em torno de 4 a 6 A. Em seguida, as nanofibrilas produzidas foram concentradas à 3,5% por sucção do excesso de água com um funil de *bundchen* e vácuo na bomba.

2.3 Preparo das misturas de polímeros para recobrimento do papel

A mistura de polímeros consistiu na adição de proporções equivalentes a 50% (m/m) de taninos vegetais em relação aos polímeros de micro/nanofibrilas não branqueadas de *Eucalyptus* sp. (3,5%), látex (48%), biolátex (30%) e cera de carnaúba (10%). Foram produzidas 100 mL de cada tratamento. Ao todo, foram avaliados 3 taninos vegetais, dois são provenientes da acácia negra (sendo um com carácter catiônico), e o terceiro extraído do barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). No total foram realizados 12 tratamentos, sendo quatro combinações para cada tanino em estudo (Tabela 1).

Tabela 1- Formulações produzidas com taninos vegetais e polímeros.

Taninos vegetais	Polímeros	Formulações- taninos e polímeros
Acácia Negra	Nanofibrilas	1,75% e 3,5%
	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
	Látex	24% e 48%
Catiônico	Nanofibrilas	1,75 % e 3,5%
	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
Barbatimão	Nanofibrilas	1,75 % e 3,5%
	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
	Látex	24% e 48%

2.4 Avaliação do pH das soluções

O pH das soluções de barreira foi determinado no medidor de pH, modelo W38 Bel *Engineering* de acordo com a NBR 7353(ABNT,2014). Antes da análise, o medidor foi calibrado usando duas soluções tampões de pH 7 e pH 10. A sonda foi inserida em 50 mL de solução até o pH estabilizado (SINGH et al., 2018).

2.5 Teor de sólidos das soluções de recobrimento

O teor de sólidos das soluções de recobrimento foi calculado com base na NBR 8877 (ABNT, 2015). Para isso, foram pesados inicialmente 1,0 g da mistura de polímeros em vidro relógio. Esse material ficou em estufa durante 24 h à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, posteriormente resfriadas em dessecador e pesadas. O teor de sólidos foi calculado com base na massa inicial e final das amostras. Para atender ao padrão industrial, as formulações preparadas deveriam ter o máximo de 60% de teor de sólidos.

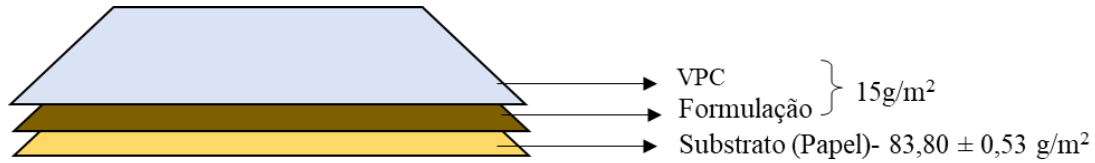
2.6 Viscosidade das soluções de recobrimento

A viscosidade das soluções foi avaliada de acordo com a norma NBR 9277 (ABNT, 2014), medida com viscosímetro *Brookfield*, em temperatura ambiente utilizando volume de 100 mL e com *spindle* 62,63,64 / velocidade 10-100 rpm (1.500–3.000 Pa s).

2.7 Recobrimento dos papéis

Para o recobrimento dos papéis, foi utilizada a máquina de recobrimento laboratorial. O recobrimento na máquina ocorreu em duas camadas. A primeira camada foi feita com a formulação contendo 50% (m/m) de tanino em relação a massa de polímero (Tabela 1) e a segunda camada com VP. A gramatura final do recobrimento foi de 15 g/m^2 , sendo fracionado em valores de $8 \pm 1 \text{ g/m}^2$ na primeira camada e de $7 \pm 1 \text{ g/m}^2$ na segunda camada (Figura 1).

Figura 1- Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.

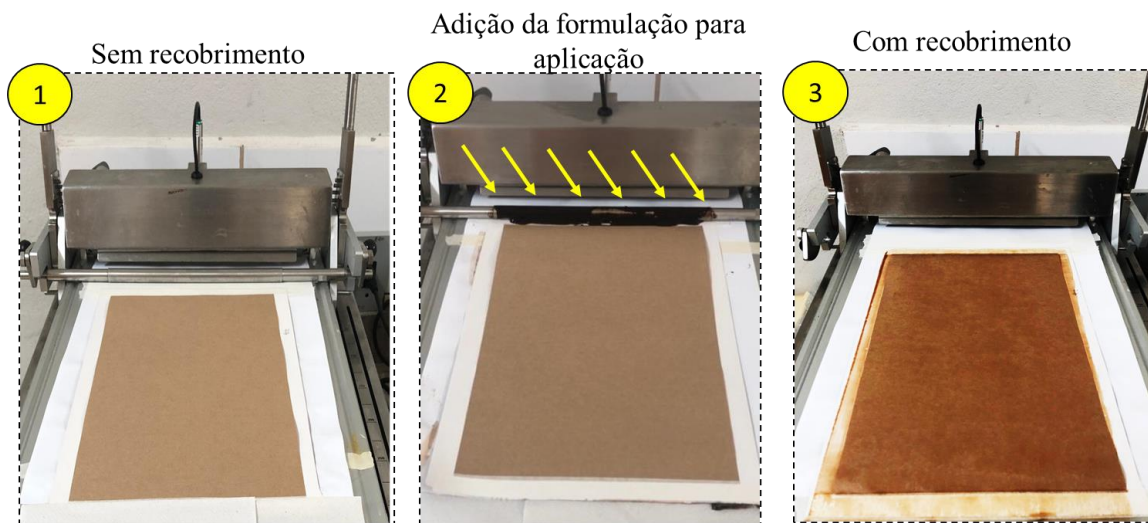


Fonte: Do autor (2021)

No processo de recobrimento, foi considerada a velocidade variando entre 4 e 8 m/min, da barra de aplicação que possui características diferentes, com barra lisa de numeração 0 (zero), que permitia menor deposição de material até barras de numerações maiores que permitem maiores ganhos de material sobre o papel, como as barras de numeração 25, 35, 50, além disso a possibilidade de inserir pesos durante a aplicação para alcançar os parâmetros desejados.

Após aplicação de cada camada, as folhas recobertas foram secas a $50^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 15 min. Posteriormente foi realizada a caracterização do material produzido. Na Figura 2, apresenta-se um papel antes e após recobrimento.

Figura 2- Etapas do processo de recobrimento do papel *Kraftliner* em máquina de recobrimento laboratorial tipo barra. Em 1, é apresentado o papel na máquina antes do recobrimento. Em 2, é apresentada a adição da formulação (indicado por setas amarelas) junto da barra de aplicação. Em 3, é apresentado o papel com recobrimento.



Fonte: Do autor (2021)

2.8 Impacto da redução de gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira

Foi avaliado a resposta das propriedades de barreiras com a redução da quantidade de formulações de barreira aplicadas sobre o papel e da quantidade de verniz depositada na segunda camada. Foram avaliadas as respostas dos parâmetros diante da redução da gramatura total de 15 g/m² para 12 g/m² e 9 g/m². Neste teste, foram selecionadas 3 formulações, uma de cada tanino.

2.9 Caracterização dos papéis recobertos

2.9.1 Espessura e gramatura

A espessura das embalagens foi determinada usando micrômetro Regmed (modelo ESP / AS-10, Brasil) de acordo com a norma ASTM D645 e para análise da gramatura foi utilizado a norma ASTM D646-96, com adaptações. Após o recobrimento de cada camada os papéis foram secos em estufa à 50 ± 5°C por 15 min e avaliado o seu peso. A gramatura foi obtida pela razão da massa do papel em função da sua área, conforme Eq. 1. Para essa pesquisa, o valor de gramatura do recobrimento foi fixado em 15 g/m².

$$Gramatura = \frac{massa\ seca(g)}{área\ (m^2)} \quad Eq. (1)$$

2.9.2 Ângulo de contato, molhabilidade, energia de superfície e teste de Cobb 120 dos papéis recobertos

O ângulo de contato da água com a superfície dos papéis foi medido usando o goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer - DSA25 (Hamburgo, Alemanha) em triplicata, de acordo com a norma ASTM D724-99 (ASTM, 2003). Uma gota de volume específico de água foi aplicada na amostra usando a seringa no equipamento goniômetro. O ângulo de contato foi medido visualizando a gota

séssil por meio de um microscópio equipado com uma escala de goniômetro para medição direta do ângulo, capturando uma imagem da gota e medindo usando o *software* apropriado para processar a imagem e medir o ângulo. Esta análise foi realizada 1 s após o contato da água com a amostra, sendo determinada através da média de 10 ângulos mensurados.

Após o ângulo ser formado, foi feita a avaliação, em que a superfície é considerada hidrofílica quando apresentar ângulo < menor que 90° e hidrofóbico com ângulo maior que > 90°.

Para o teste de molhabilidade foi realizado o mesmo procedimento descrito anteriormente, entretanto nesta etapa foi realizada a medição do ângulo aos 5 s após o contato com a superfície do papel revestido e após um período de 55 s (total de 60 s), em triplicata. Quanto maior o espalhamento da gota de água pela superfície do papel, menor será o ângulo ao decorrer da análise e conseqüentemente maior a molhabilidade do papel. A molhabilidade foi calculada utilizando a Eq. 2.

$$R = \frac{A-a}{55} \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que, R representa a molhabilidade, em °/s; A representa o ângulo de contato com a água a 5 s em °; a representa o ângulo de contato com a água após 60 s, em °; e 55 representa o tempo (em s) para absorção de água pelo papel.

A energia de superfície foi realizada no mesmo equipamento citado anteriormente, entretanto o tempo de contato da gota com a superfície foi reduzido a 1s. Neste teste, foram utilizados 5 solventes com diferentes polaridades, são eles: água, etilenoglicol, glicerol, diiodometano e bromonaftaleno. A metodologia utilizada foi da gota séssil proposto por Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OWRK). Os componentes dispersivos e polares da energia de superfície dos papéis foram determinadas de acordo com a abordagem de Owens e Wendts (1969). Os dados foram calculados seguindo a Eq. 3.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P} \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que γ , γ_D e γ_P sendo a energia de superfície total, dispersiva e polar, respectivamente. Subscrito L e S referem-se à gota de líquido (L) e à superfície sólida (S), respectivamente, e θ denota o contato ângulo entre o substrato sólido e a gota de líquido. Os resultados apresentados são a média de três medições experimentais.

Para o teste de Cobb 120, seguiu-se a norma ASTM D3285-93 (ASTM, 2005). Inicialmente foi necessário cortar o papel (12,5 cm x 12,5 cm) e aferir o seu peso seco. Posteriormente, esse papel foi colocado no aparelho Cobb em contato com 100 mL de água destilada por 120 s. Após esse tempo a água foi eliminada assim como o excesso do líquido sobre o papel, e realizou-se a pesagem outra vez. A diferença de peso corresponde à quantidade do líquido que foi absorvido pelo papel.

2.9.3 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)

O teste permeabilidade ao vapor de água seguiu a norma ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016). As amostras dos papéis revestidos foram cortadas em forma circular com diâmetros de 1,6cm e alocados em frasco âmbar contendo sílica até metade do frasco. A amostra ficou na parte superior do frasco e fechado com tampa vazada, de forma que o papel entre contato com o ar. Os frascos foram acondicionados em ambientes com temperatura controlada a $39 \pm 2^\circ\text{C}$ e dentro de um recipiente com umidade relativa de 90%. Durante 8 dias, foi realizada a pesagem desses frascos em balança analítica, para avaliar o ganho de água pelos papéis recobertos (avaliação em triplicata).

A taxa de permeabilidade (TPVA) foi calculada através da Eq. 4:

$$TPVA = \frac{W}{t.A} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em que TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor de água; w: massa (g) da célula de medida; t: tempo (h); A: área exposta do filme (m). A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (h).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada por meio da norma ASTM E398-03 (ASTM, 2003). O PVA foi calculado conforme Eq. 5.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{p \cdot (UR_f - UR_d)} \quad \text{Eq. (5)}$$

Sendo δ : espessura dos filmes; TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor de água; p : pressão de vapor da água (2,7 kPa); e $UR_f - UR_d$: diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25°C.

2.9.4 Resistência à graxa (ou Kit óleo)

Procedimento de teste do Kit óleo: a resistência à graxa foi avaliada de acordo com o método padrão Tappi T559 pm-96 (TAPPI, 1996). As amostras de papel foram testadas com uma série de soluções diferentes (Kit 1 a 12), que contém proporções específicas de três reagentes: óleo de mamona, tolueno e n-heptano. O Kit número 1 é o óleo menos agressivo, ou seja, com a energia superficial maior e o Kit número 12 é o óleo mais agressivo, ou seja, com a menor energia superficial. Esses Kits foram colocados na superfície do papel a partir de uma altura pré-determinada (13mm). Depois de 15 s, o óleo é removido com o algodão (Figura 3a). O Kit óleo que permaneceu na superfície da amostra de papel, sem causar manchas, foi relatado como o valor do Kit para o papel. Um papel com o teste Kit 12 indica a superfície mais resistente à gordura.

Procedimento de teste do Kit óleo no vinco: O procedimento para verificar a resistência do papel em áreas de vinco seguiu o mesmo procedimento acima. Assim, os Kits foram testados em áreas que podem apresentar possíveis defeitos na barreira. Os vincos foram produzidos realizando a dobradura no papel na frequência de 10 dobras sobre o mesmo ponto (Figura 3b).

Figura 3 - Esquema de aplicação e avaliação do Kit óleo nos papéis com recobrimento. Em a) é demonstrado na folha plana e em b) é demonstrado o preparo para criação do vinco e avaliação do Kit óleo no vinco produzido.



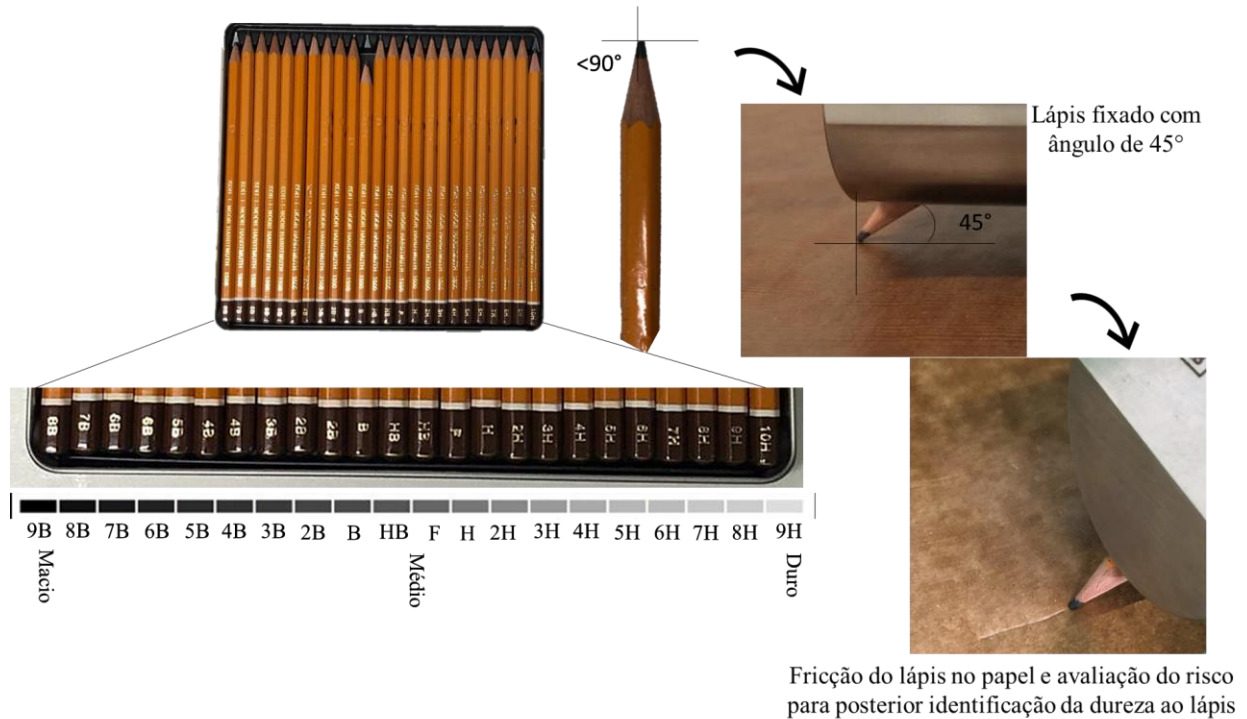
Fonte: Do autor (2021)

2.9.5 Teste de dureza tipo lápis para determinar a dureza dos recobrimentos

Este método abrange um procedimento para determinação rápida da dureza do recobrimento com lápis de dureza conhecida. Com o auxílio de um aparato específico, o lápis foi fixado a um ângulo de 45° em relação a superfície testada, vale destacar que para alta precisão dos resultados, a ponta do lápis foi afiada abaixo do ângulo de 90° (Figura 4). Para este teste, foi utilizado o equipamento Wolf Wilborn (TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda.), teste padrão a lápis ASTM D 3363-05.

O teste se iniciou com as pontas de lápis mais suaves. Não ocorrendo sinais de dano no recobrimento testado, o teste prosseguia com um lápis mais duro. O valor de dureza máximo das pontas de lápis, que não deixaram vestígios de destruição no recobrimento, foi considerado o valor de dureza do recobrimento testado (por exemplo: 3H, 2H, H, HB, B, 2B, etc.).

Figura 4 - Esquema de montagem do equipamento, com apresentação do Kit de lápis e escala de dureza.



Fonte: Do autor (2021)

2.10 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os papéis foram colocados em “stubs”, fixados com fita de carbono e levados ao banho de ouro em aparelho *sputtering* (Balzers SCD 050). Após esse processo, as análises foram conduzidas no MEV LEO EVO 40, operado sob uma aceleração de tensão de 20 kV. As imagens foram capturadas na seção transversal e superficial e trabalhadas com o uso do programa Corel Draw 2018.

2.11 Estatística aplicada ao experimento

Para a avaliação dos papéis, foi aplicado o teste de comparação de médias, com nível de probabilidade a 95%, e a análise de componentes principais (PCA). As análises foram realizadas no *Software R*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção e caracterização das formulações

É válido destacar que, nesta pesquisa, algumas propriedades, como viscosidade, teor de sólidos e gramatura, foram avaliadas para se obter valores próximos da realidade industrial e, conseqüentemente, aplicabilidade real. Outro ponto relevante é a necessidade de se buscar caminhos mais simples e ambientalmente viáveis no desenvolvimento de novas formulações de barreira.

O primeiro passo foi a concepção das formulações. A Tabela 2 contém informações referentes à caracterização das formulações de recobrimento, quanto ao teor de sólidos, pH e à viscosidade.

Tabela 2 - Formulações de barreira contendo 50% de taninos em relação aos polímeros.

Formulações	Teor de sólidos (%)			pH		Viscosidade (cP)	
Barbatimão + Látex	54,39	±	0,31	6,15	±	0,66	1.060 ± 22
Barbatimão + BioL	29,80	±	0,14	4,64	±	0,01	4.103 ± 15
Barbatimão + Cera	27,24	±	0,24	5,42	±	0,01	2.553 ± 32
Barbatimão + NFC	6,04	±	0,27	6,04	±	0,06	37.923 ± 3.753
T. Catiônico+ BioL	37,54	±	1,23	1,83	±	0,01	714 ± 2
T. Catiônico + Cera	25,70	±	4,05	2,09	±	0,04	108 ± 1
T. Catiônico + NFC	1,40	±	0,28	2,44	±	0,01	20.766 ± 1.927
AcNegra + Látex	43,21	±	0,10	6,67	±	0,01	318 ± 8
AcNegra + BioL	30,79	±	0,28	6,69	±	0,18	227 ± 2
AcNegra + Cera	28,00	±	2,92	6,74	±	0,16	91 ± 1
AcNegra + NFC	12,24	±	0,31	5,42	±	0,04	17.050 ± 4.058
Látex	48,47	±	0,09	6,41	±	0,06	377 ± 102
Biolátex	28,45	±	0,13	4,28	±	0,01	748 ± 14

Cera	22,81	±	0,04	5,52	±	0,01	64	±	1
NFC	2,83	±	0,12	5,09	±	0,03	35.333	±	6.021

O maior teor de sólidos foi observado para as formulações na presença de látex, com valores superiores a 43%. Em relação ao pH, as misturas variaram na escala do ácido ao neutro. O tanino catiônico reduziu o pH a valores próximos de pH 2, aumentando a quantidade de íon H⁺ na solução. Enquanto o tanino de acácia negra permeou em pH próximos a 7, o do barbatimão permeou valores intermediários (4 a 6). Os valores de pH são relevantes para compreender a interação entre as camadas após aplicação no papel, considerando a força de adesão, forças químicas que podem atuar no recobrimento.

A viscosidade é outro ponto importante. A resistência ao escoamento das misturas, é um dado fundamental para o desempenho do espalhamento na superfície do papel, quanto mais viscoso o material, maior a dificuldade de aplicação. Isso pode ser observado para a formulação de NFC que apresentou valores elevados desses parâmetros. De acordo com Mousavi et al. (2017), à medida que a concentração da NFC aumenta na solução, as fibras se aglomeram e geram aumento da floculação, com isso o recobrimento com soluções de elevada viscosidade não consegue se espalhar de forma uniforme no substrato.

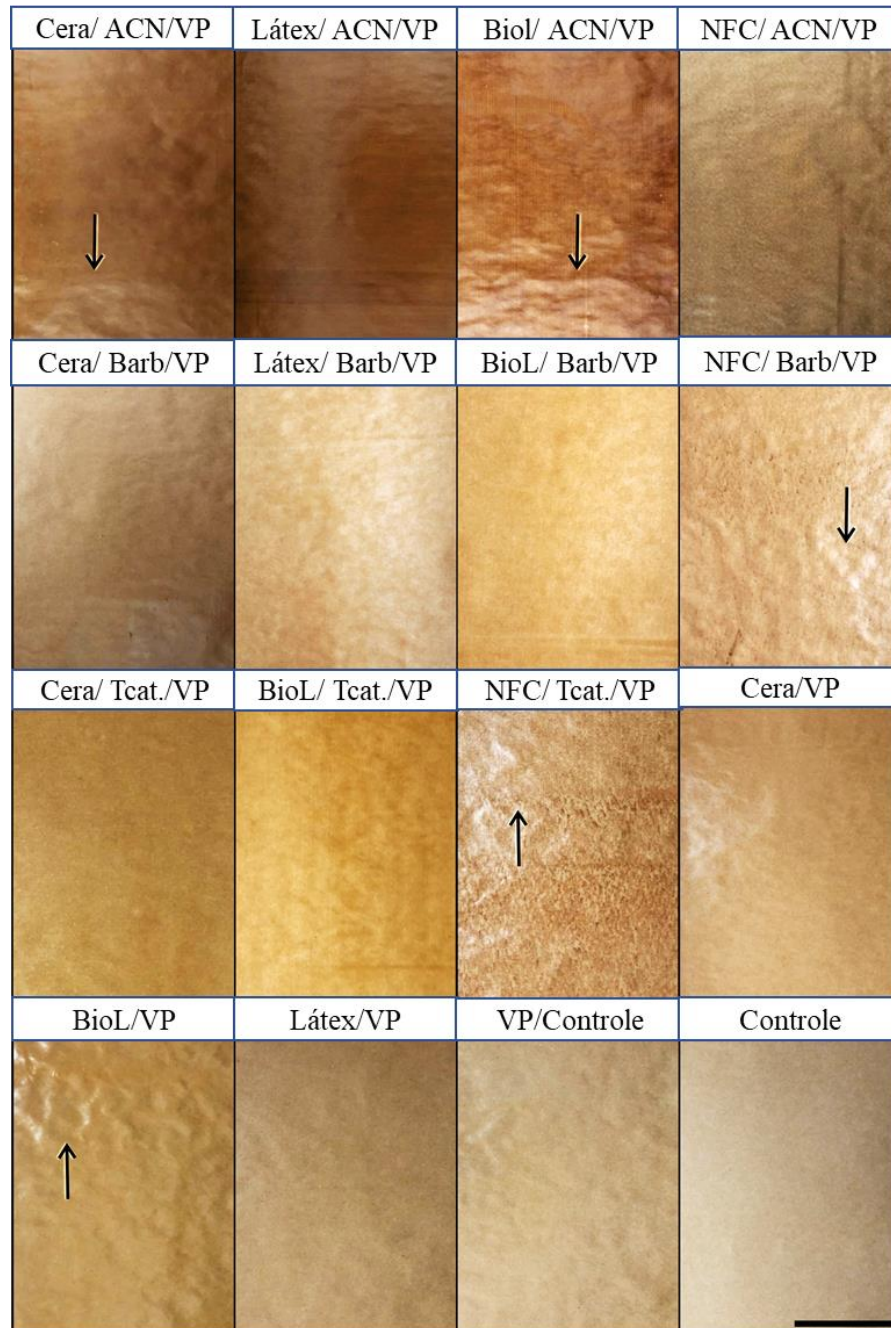
3.2 Aplicação e caracterização dos papéis com recobrimento

Cada formulação, em virtude do teor de sólidos e da viscosidade, apresentou necessidade de otimização diferente no processo de recobrimento, por isso foi necessário o estudo de cada formulação aplicada ao papel. Isso acontece porque a estrutura fibrosa do papel passa a ser preenchida com os sólidos da formulação reduzindo os espaços para permeação de substâncias (GATTO et al., 2019), o que impacta diretamente na gramatura total.

Nesta pesquisa, foi fixada a gramatura de 15 g/m² para os papéis *Kraftliner* recobertos. Esse valor de gramatura foi fracionado nas duas camadas aplicadas. A primeira camada (formulação de tanino) foi aplicada 8 ± 1 g/m² e a segunda camada com VP foi aplicada 7 ± 1 g/m². Após o recobrimento (Figura 5), alguns papéis apresentaram superfície com rugosidade (indicada por setas na Figura 5), tal ocorrência pode interferir nos resultados (ex. molhabilidade, ângulo de contato, e

Coob) por aumentar a superfície de contato. A caracterização geral dos recobrimentos é apresentada na Tabela 3, para melhor estruturação, esses resultados foram discutidos nos tópicos seguintes.

Figura 5 - Papéis *Kraftliner* tamanho A4 (210 x 297 mm) com e sem recobrimento (controle). A barra de escala refere-se a 10 cm.



Fonte: Do autor (2021)

Tabela 3 - Propriedades avaliadas (Kit óleo, Kit óleo no vinco, teste Cobb 120, ângulo de contato, molhabilidade e dureza a lápis) nos papéis recobertos e sem recobrimento (controle).

<i>Formulação*</i>	<i>Kit óleo</i>	<i>Kit óleo no vinco</i>	<i>Cobb 120</i>	<i>Ângulo de Contato (°)</i>	<i>Molhabilidade</i>	<i>Dureza ao lápis</i>
<i>Acácia Negra + Cera + VP</i>	8	Falhou	132 ± 5	64 ± 7	0,700 ± 0,100	3B
<i>Acácia Negra + Látex + VP</i>	12	Falhou	3 ± 1	88 ± 2	0,001 ± 0,010	7H
<i>Acácia Negra + Biolátex + VP</i>	12	Falhou	3 ± 1	98 ± 4	0,030 ± 0,020	10H
<i>Acácia Negra + NFC + VP</i>	12	Falhou	4 ± 1	92 ± 3	0,010 ± 0,008	5H
<i>Barbatimão + Cera + VP</i>	8	Falhou	52 ± 2	75 ± 4	0,270 ± 0,030	6B
<i>Barbatimão + Látex + VP</i>	12	Falhou	5 ± 1	83 ± 4	0,003 ± 0,009	10H
<i>Barbatimão + Biolátex + VP</i>	11	Falhou	4 ± 1	91 ± 3	0,020 ± 0,003	2H
<i>Barbatimão + NFC + VP</i>	12	Falhou	5 ± 1	100 ± 2	0,020 ± 0,002	10H
<i>T. Catiônico + Cera + VP</i>	8	Falhou	108 ± 3	99 ± 2	0,060 ± 0,050	2B
<i>T. Catiônico + Biolátex + VP</i>	11	Falhou	3 ± 1	86 ± 4	0,020 ± 0,010	10H
<i>T. Catiônico + NFC + VP</i>	11	Falhou	5 ± 1	92 ± 4	0,020 ± 0,002	8H
<i>Cera + VP</i>	12	Falhou	112 ± 8	90 ± 2	0,160 ± 0,010	3B
<i>Biolátex + VP</i>	11	Falhou	1 ± 1	81 ± 2	0,010 ± 0,001	F
<i>Látex + VP</i>	12	Falhou	1 ± 1	89 ± 4	0,010 ± 0,001	4H
<i>NFC + VP</i>	12	Falhou	3 ± 1	87 ± 3	0,010 ± 0,002	4H
<i>Controle + VP</i>	12	Falhou	1 ± 1	88 ± 1	0,010 ± 0,010	HB
<i>Controle</i>	0	Falhou	33 ± 1	99 ± 2	0,020 ± 0,010	-

*A gramatura total foi de 15 g/m², sendo esse fracionado nas duas camadas aplicadas. A primeira camada (formulação de tanino) com 8 ± 1 g/m² e a segunda camada com VP foi aplicada 7 ± 1 g/m².

3.2.1 Resistência à graxa (Kit óleo e óleo no vinco)

O papel controle não apresentou nenhuma barreira ao teste óleo, logo se vê a necessidade de modificações na superfície do papel para que possa adquirir a propriedade de barreira a óleo. As formulações na ausência de taninos atingiram valores máximos, com exceção daquele que faz uso do biolátex que atingiu Kit 11 (Figura 6). Esquema da avaliação do teste Kit óleo em papel é apresentado na Figura 7. Para o teste Kit óleo, quanto mais próximo do Kit 12, maior é a resistência à graxa (gorduras) e melhor é essa propriedade.

Figura 6 - Valores de Kit óleo para os papéis com adição de segunda camada de VP (verniz poliacrilato). A faixa em destaque se refere às formulações sem adição de taninos.

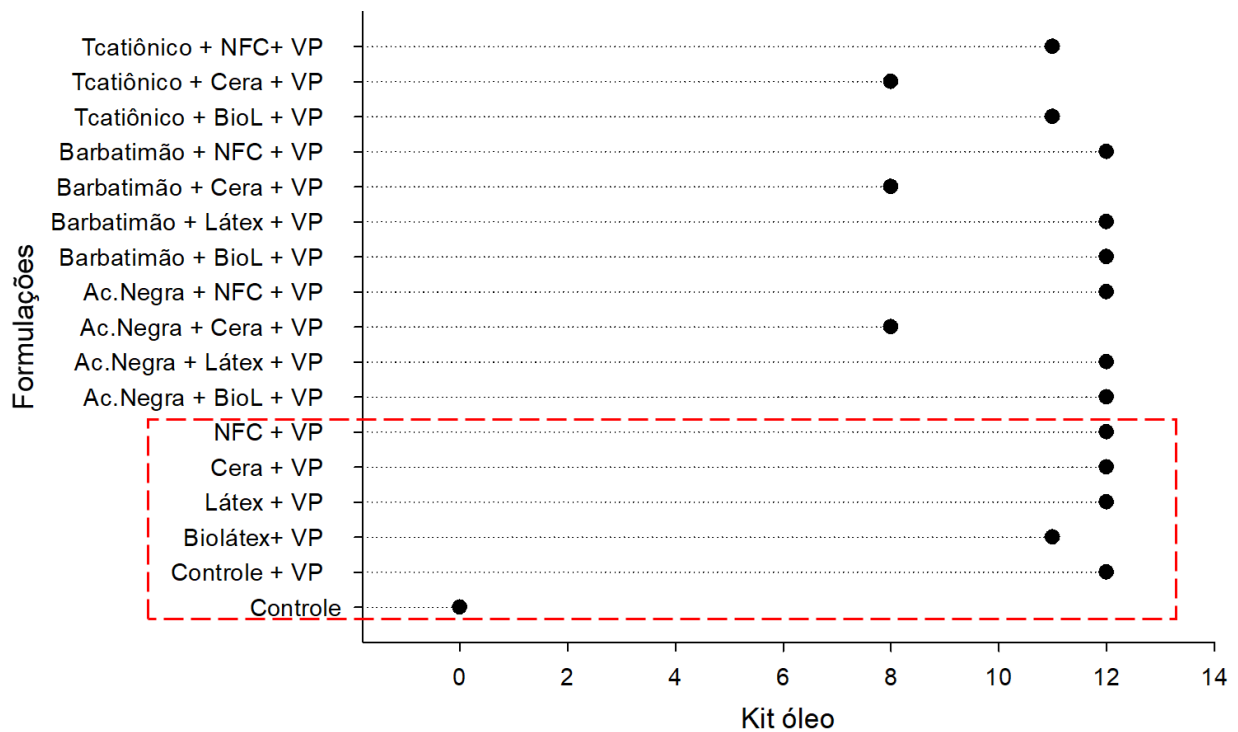
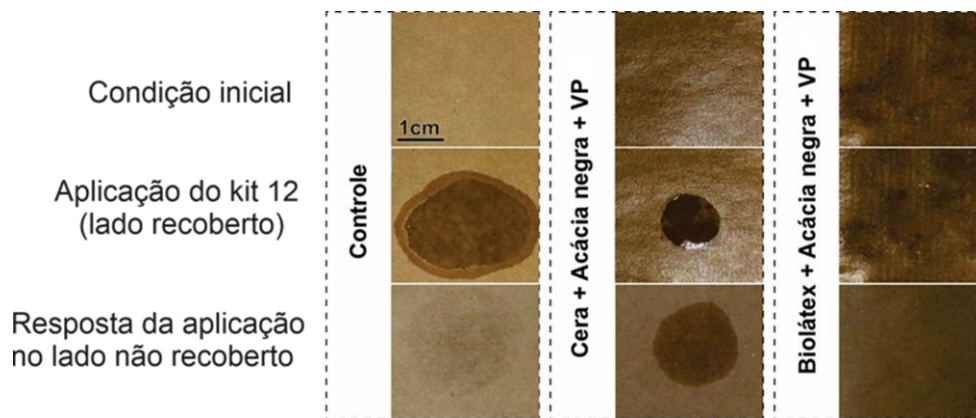


Figura 7 - Esquema para avaliação dos papéis recobertos com algumas formulações e submetidas ao teste de Kit óleo, apresentando Kit óleo 12 na presença de tanino de acácia negra (imagens da direita). O papel sem recobrimento (controle) não apresentou qualquer resistência; a formulação com cera falhou no Kit óleo 12, enquanto a formulação na presença de biolátex apresentou resistência ao Kit óleo.



Fonte: Do autor (2021)

A adição de taninos nas formulações proporcionou inclusão de composto renovável, alterando o teor de sólidos e viscosidade, reduzindo a quantidade do polímero e do VP que foi depositado no recobrimento, gerando um produto que acarrete menor dano possível à natureza.

As formulações contendo látex conseguiram manter a resistência ao óleo, enquanto a formulação de NFC com tanino catiônico reduziu para Kit 11 e o biolátex elevou a resistência para Kit 12 ao adicionar tanino de acácia negra. O fato de a resistência ter se mantido elevada pode ser justificado pelo aumento do teor de sólidos, que preencheu de forma mais uniforme os poros do papel e, assim, potencializou essa resistência, com efeito semelhante ao observado nas imagens de MEV (Figura 9), após o recobrimento. Entretanto, ao adicionar tanino nas formulações de cera ocorreu redução da barreira ao óleo em todas as formulações atingindo o valor de Kit 8 (Figura 8).

Figura 8 - Esquema para avaliação dos papéis com adição das formulações submetidas ao teste de Kit óleo 8 na presença de tanino de acácia negra. Os papéis sem recobrimento (controle) não apresentaram nenhuma resistência; a formulação com cera apresentou resistência ao Kit 8.

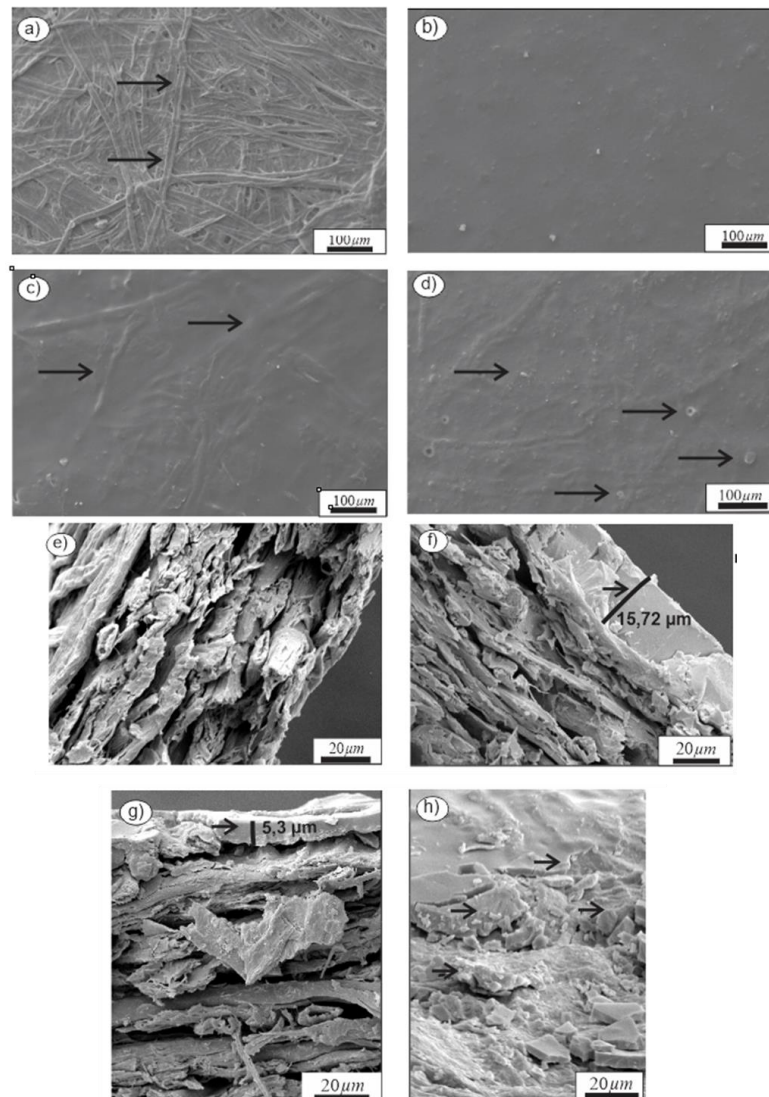


Fonte: Do autor (2021)

Quimicamente, as ceras são constituídas por ácidos orgânicos graxos de cadeias longas (ASPERGER; ENGEWALD; FABIAN, 1999) e apresentam afinidade por grupos da mesma espécie química. Apesar de a adição de taninos ter provocado redução da proteção ao óleo, a barreira se manteve com resultado satisfatório no Kit óleo 8, sendo que o papel sem recobrimento (controle) falha em todos os kits. Essa diferença observada na proteção pode estar ligada à maior interação dos taninos com radicais polares (-OH) das fibras disponíveis para ligação presentes no substrato (papel), na emulsão de cera (água e Twen80), o que pode ter impactado na proteção antes

desempenhada na segunda camada de VP. Diante dessas condições, os radicais apolares podem se apresentar em maior proporção na camada do recobrimento, contribuindo para gerar maior permeabilidade ao óleo com redução para o Kit 8. Nas imagens da Figura 9, mostram-se as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) do papel controle, controle com VP, papel com e sem tanino na presença de cera de carnaúba, as quais apontam caminhos de permeação do óleo quando na presença de tanino (Figura 9d).

Figura 9 - MEV dos papéis sem recobrimento (controle) em posição superficial e corte transversal (9a, 9e) com setas apontando as fibras expostas; papel controle com recobrimento de VP (9b, 9f); papel com recobrimento de cera/VP (9c, 9g) com setas indicando as fibras parcialmente recobertas e recobrimento de cera/barbatimão/VP em posição superficial com aproximações diferentes (9d, 9h) com setas indicando pontos de não-uniformidade na superfície.



Fonte: Do autor (2021)

Por meio das imagens, é possível visualizar o papel controle (Figura 9a) com máximo de fibras expostas, o qual não apresentou resistência ao óleo. A presença do VP (Figura 9b, 9f)

possibilitou o recobrimento total das fibras com consolidação da camada (~16 µm de espessura), fornecendo proteção necessária para alcançar barreira ao óleo no Kit n° 12. O mesmo efeito foi observado com o papel recoberto com cera e VP (Figuras 9c e 9g), em que a barreira foi eficiente, apresentando menor deposição de VP na superfície (~5 µm de espessura). Essa diferença pode ser observada nas imagens de corte transversal (Figuras 9f e 9g). Neste caso, foi possível reduzir ~11 µm de espessura do VP ao incorporar material biológico na formulação (cera de carnaúba). A partir da Figura 9g, pode-se inferir que a cera depositada em virtude da sua baixa viscosidade pode ter sido absorvida no substrato, não consolidando, assim, a camada, uma vez que é visível apenas a camada de VP no corte transversal. Já a presença de tanino de barbatimão no recobrimento provocou incremento de sólidos no papel, gerando, por conseguinte, preenchimento de poros e produzindo superfície com pontos não uniformes, indicados por setas, conhecidos como pinholes (Figuras 9d e 9h). A redução do Kit óleo pode estar relacionada a este efeito; além disso, pode-se inferir que o mesmo comportamento tenha ocorrido nos demais tratamentos de cera com tanino, justificando o mesmo valor de Kit óleo (Kit n° 8).

3.2.2 Barreira à água dos papéis: ângulo de contato, molhabilidade e teste Cobb 120

A capacidade de absorção de água depende fortemente da química do recobrimento e das estruturas de papel. Com isso, foi investigado o efeito da adição dos taninos aos polímeros na sua capacidade de absorção de água do papel recoberto.

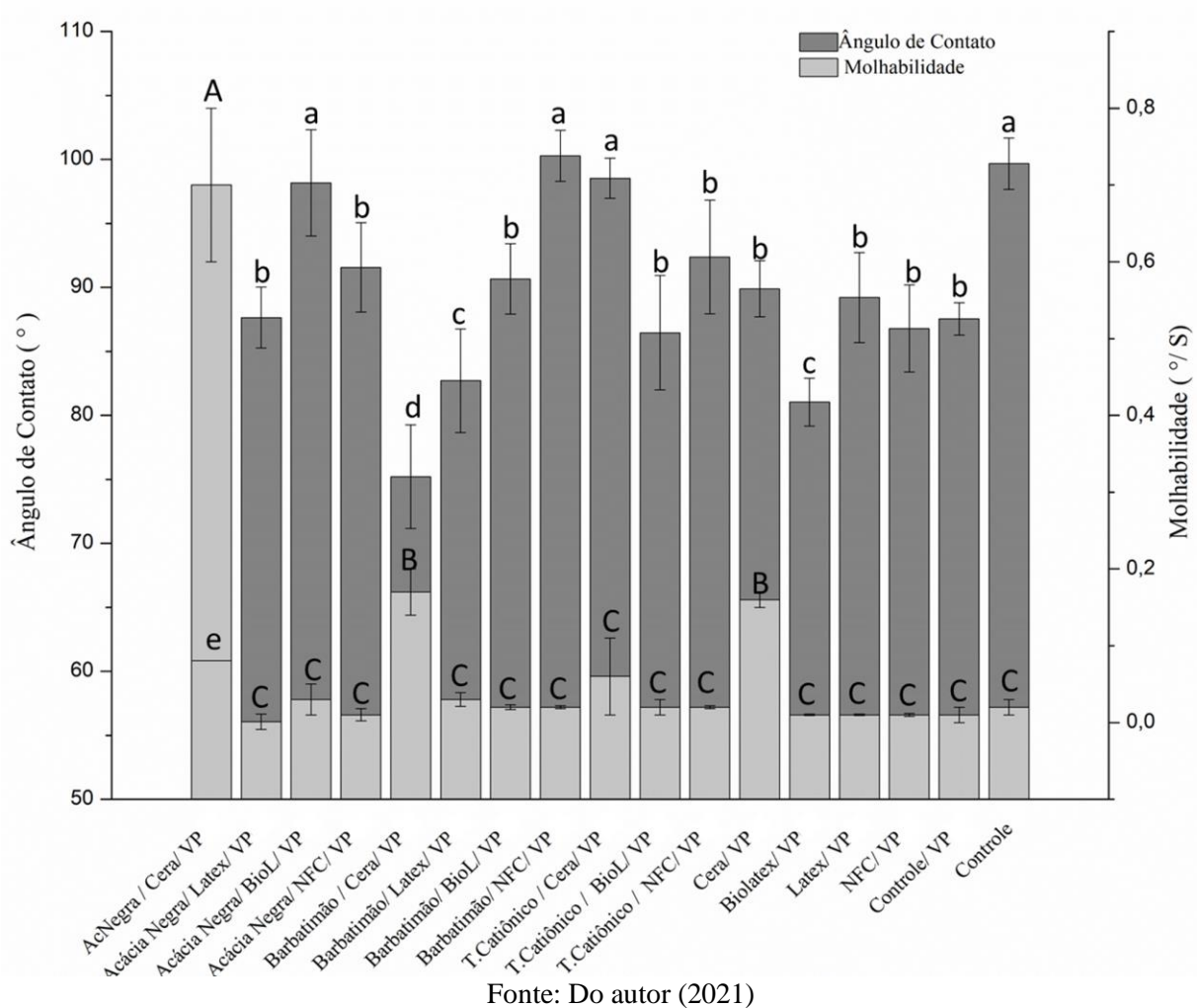
A análise do ângulo de contato contribui na determinação da natureza de hidrofiliicidade/hidrofobicidade dos papéis recobertos. Quando a gota de água é liberada na superfície do papel, ela se espalha em maior ou menor grau de acordo com a característica da superfície do papel. Nas superfícies do papel composto por materiais mais hidrofílicos, as gotas d'água se espalham mais, e o ângulo de contato é menor. Da mesma forma, na superfície mais hidrofóbica, é menor sua interação com a gota d'água, que se espalha menos, gerando ângulo de contato maior com a superfície (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997; THAKKER et al., 2013).

Determinações do ângulo de contato com água revelaram diferenças entre os recobrimentos experimentais, indicando baixas propriedades umectantes após a adição de alguns taninos (Figura

10). Do ponto de vista estatístico, algumas formulações (Barbatimão/ NFC- Tcatiônico/Cera-AcNegra/Biolátex e controle) apresentaram comportamentos estatisticamente diferentes quando comparados ao controle com VP, com valores de ângulo de contato que possibilitam classificá-los como superfície hidrofóbica. Este resultado pode estar relacionado à maior interação entre os grupos químicos dos taninos com os grupos -OH dos polímeros que foram utilizados (NFC, cera e biolátex), que se tornam menos disponíveis para interagir com a gota d'água na superfície do papel e, conseqüentemente, leva a superfícies mais hidrofóbicas (RODRIGUES et al., 2020). Para as formulações contendo látex, a redução do ângulo de contato ocorreu apenas para aquela que tinha tanino de barbatimão, as demais formulações apresentaram comportamento estatisticamente igual ao controle com VP.

Para alcançar a hidrofobicidade da superfície do papel, componentes químicos são usados, como o AKD (Alkenyl Ketene Dimers) (YOOK et al., 2020) e ASA (Alkenyl Succinic Anhydride). Aqui, foi apresentada a melhoria da hidrofobicidade do papel para algumas formulações por meio da adição de taninos, o que permitiu fazer o incremento de componentes biológicos naturais ao mesmo tempo que promovia a redução de componentes como VP nas aplicações.

Figura 10 - Valores de ângulo de contato e molhabilidade das formulações com segunda camada de VP (verniz poliacrílico).



Além disso, a molhabilidade foi avaliada a fim de verificar a interação físico-química entre a fase líquida e o papel (HOLMBERG, 2002, p.10). Do ponto de vista estatístico, a maioria dos recobrimentos apresentou valores iguais de molhabilidade, mantendo o espalhamento lento da água, não reduzindo drasticamente o ângulo formado, com exceção para algumas formulações com presença de cera.

Os recobrimentos na presença de cera apresentaram tendência à absorção de água e isso pode estar diretamente relacionado ao preparo da emulsão de cera. A cera é diluída em água, e isso

é possível devido à presença de um surfactante anfifílico (Twen 80), que permite a mistura entre os componentes de polaridades opostas. Logo, a presença desse surfactante nos recobrimentos promove por afinidade química, através da sua extremidade polar, elevada interação com água, sendo mais perceptível no teste Cobb 120, em que o corpo de prova e o volume de água são mais representativos quando comparados com de ângulo de contato e molhabilidade.

Os papéis recobertos com cera e taninos de barbatimão e acácia negra produziram, em primeiro momento, uma superfície mais hidrofílica, o que acarretou maior espalhamento e absorção de água em função da interação molecular, com ângulos inferiores a 90°. Siddiqi et al. (2000) reportaram que além da heterogeneidade química apresentada na superfície dos papéis, outros fatores, como a rugosidade do material analisado, podem interferir em alterações locais na energia superficial, levando à absorção de água. Entre as formulações contendo cera, a única que apresentou comportamento estatisticamente diferente das demais avaliadas foi a formulação com tanino catiônico. A presença de íons H^+ pode ter formado interações químicas com os grupos existentes na emulsão de cera, reduzindo a quantidade de sítios de ligação na superfície do papel que poderiam se ligar com as moléculas de água, assim a superfície, juntamente com a camada de VP, passou a ter caráter hidrofóbico (RODRIGUES et al., 2020), produzindo uma barreira química e impactando com a redução da molhabilidade e o aumento do ângulo de contato.

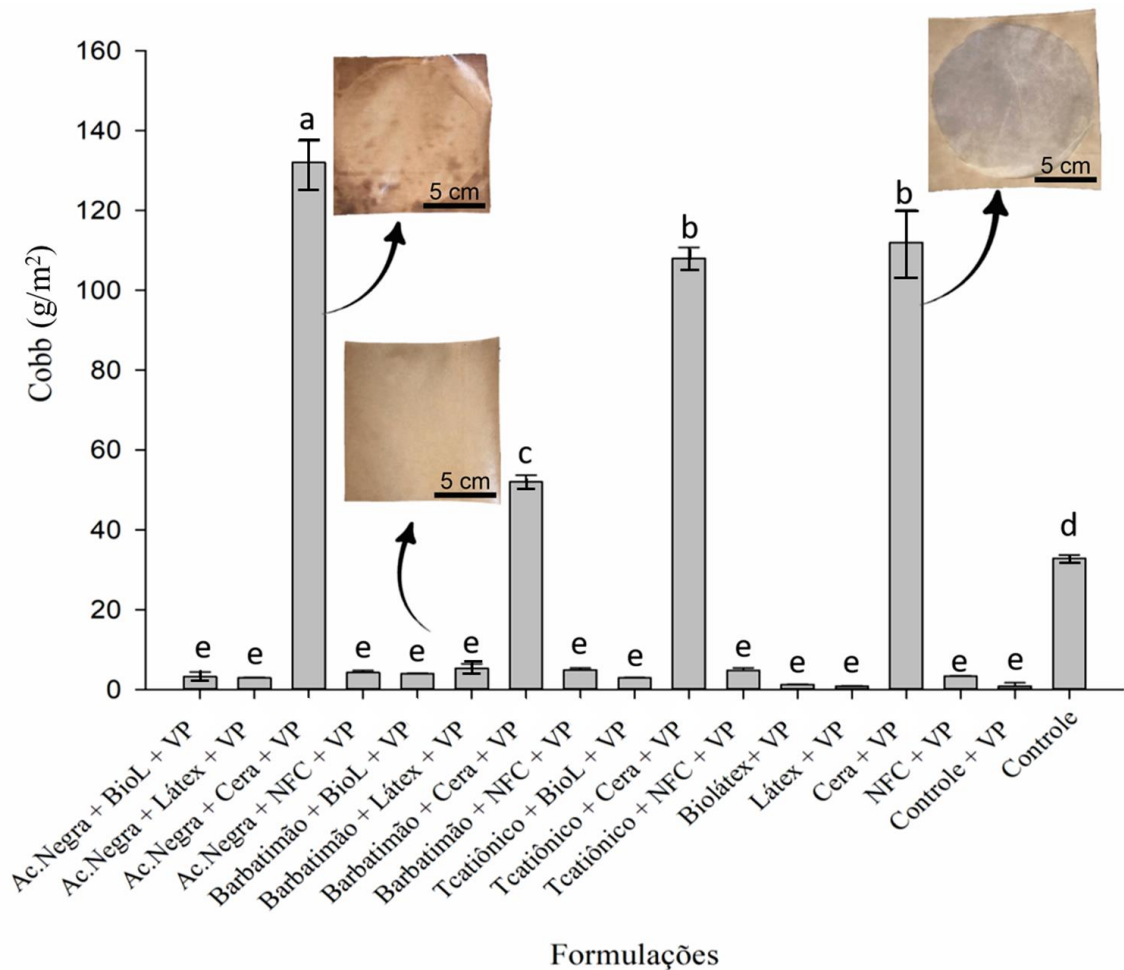
O teste Cobb 120 foi usado para caracterizar os papéis quanto a capacidade de absorção da água durante 120 s de contato, com adição de maior volume de água (100 mL) na superfície avaliada (Figura 11). Ao realizar esse teste, é importante a utilização de superfícies planas e papéis com recobrimento sem falhas. Valores elevados e estatisticamente diferentes dos demais tratamentos foram observados para a maioria das formulações contendo cera. Como resultado dos elevados valores de Cobb, pode ser observado na imagem presente na Figura 11, que a formulação de cera com VP e de cera com tanino de acácia negra foi eliminada durante a análise, enquanto valores reduzidos de teste Cobb conseguiram manter o recobrimento como observado na imagem referente à formulação de barbatimão, látex e VP.

Entre as formulações de cera, a presença do tanino de barbatimão reduziu em mais de 50% a absorção de água (teste Cobb120) em comparação com o recobrimento com cera na ausência de tanino. Apesar de o ângulo de contato se apresentar com superfície hidrofílica, a camada inferior

do recobrimento pode apresentar maior proporção de radicais apolares que contribuem na redução da absorção de água. Assim, a água foi facilmente dispersada na superfície, enquanto, nas camadas mais internas, houve dificuldade para permeação. Além da organização molecular, a diferença estatística observada para esse tanino em relação aos demais tratamentos com cera podem estar relacionada à própria polaridade do tanino, que, segundo Missio et al. (2018), apresenta tanto grupos hidrofílicos quanto hidrofóbicos.

As outras formulações foram estatisticamente iguais, com baixa absorção de água. Isso sugere que adição de taninos contribui com a produção de formulações mais sustentáveis, alcançando valor semelhante à aplicação de 15 g/m² de VP no papel.

Figura 11 - Valores médios e de desvio-padrão para o teste Cobb 120. As imagens mostram que, para os recobrimentos contendo cera, foram gerados elevados valores de Cobb 120, sendo a formulação diluída e eliminada durante a análise. Com as imagens, é possível observar a área em que o recobrimento foi retirado.



Fonte: Do autor (2021)

3.2.3 Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA)

A análise de TPVA foi realizada nas folhas de papel com e sem recobrimento. A aplicação da camada de VP contribuiu para reduzir a TPVA em todos os tratamentos em comparação com o controle (sem recobrimento). Esse efeito mostra a eficiência de uma camada de 7 ± 1 g/m² de VP em que a barreira química desempenhada pelo composto foi capaz de reduzir a quantidade de poros e espaços no papel, evitando, assim, a presença de lacunas para perda de água no estado gasoso. Na Figura 9, apresentam-se as imagens de criofratura no MEV em que é possível observar a camada

mais densa de recobrimento sobre o papel. Na Tabela 4, por sua vez, apresentam-se os valores observados de TPVA e PVA.

Tabela 4 - Valores TPVA e PVA dos tratamentos em estudo.

Tratamentos/recobrimentos	TPVA (g/m².dia)			PVA (g.mm/dia.m².kPa)		
Controle	1.264	±	45	30	±	1
NFC + Tcatiônico + VP	733	±	139	18	±	3
NFC + AcNegra + VP	637	±	70	15	±	2
NFC + Barbatimão + VP	566	±	50	14	±	1
Biolátex + Tcatiônico + VP	736	±	118	18	±	2
Biolátex + AcNegra + VP	959	±	88	22	±	2
Biolátex + Barbatimão + VP	837	±	52	19	±	1
Látex + AcNegra + VP	579	±	203	13	±	4
Látex + Barbatimão + VP	666	±	134	15	±	3
Cera + Tcatiônico + VP	998	±	495	21	±	11
Cera + AcNegra + VP	552	±	117	11	±	2
Cera + Barbatimão + VP	265	±	45	6	±	1
NFC + VP	737	±	76	18	±	2
Biolátex + VP	1.003	±	419	23	±	10
Látex + VP	491	±	38	11	±	1
Cera + VP	652	±	177	14	±	4
Controle + VP	376	±	56	9	±	1

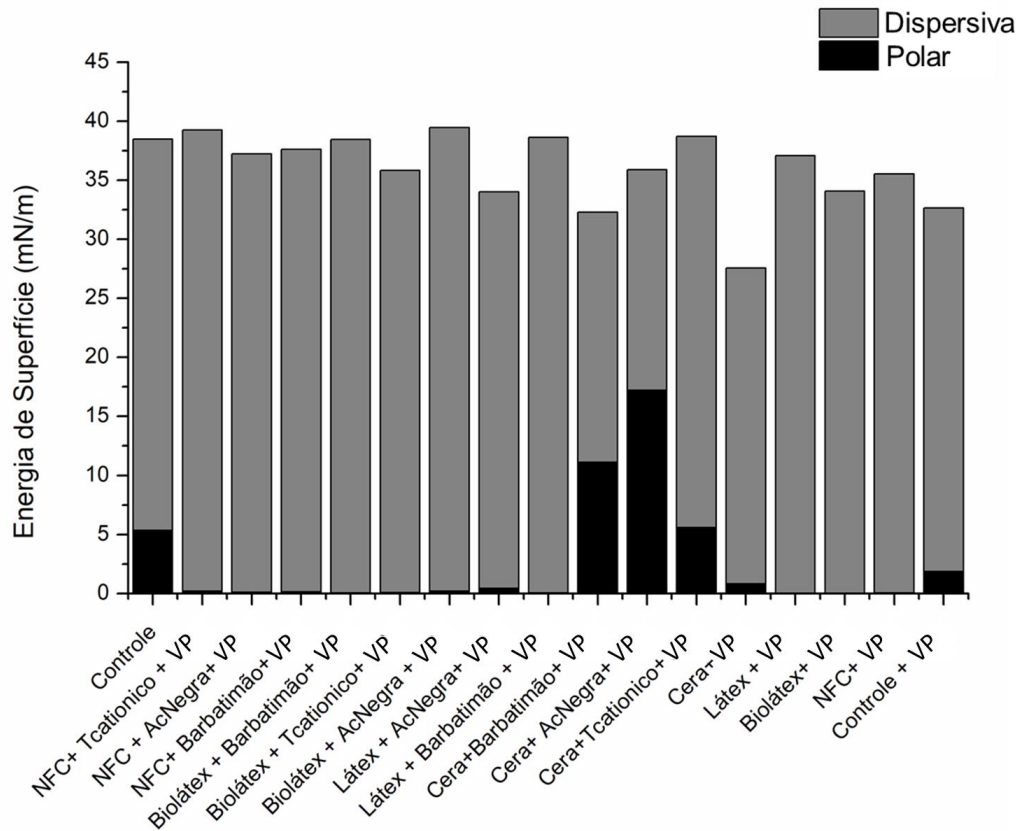
Entre as análises realizadas, o tratamento que mais se destacou foi a formulação de cera com barbatimão (Cera+ barbatimão+ VP), reduzindo a TPVA em 79% em relação ao controle e 29% em relação ao controle + VP. A redução na absorção de água foi gerada por meio da barreira química desempenhada pelas ceras, constituídas de ácido graxo em conjunto com a natura reativa do tanino. Logo, o aumento de teor de sólido provocado pela presença do tanino de barbatimão, neste caso, contribuiu para potencializar a barreira física da superfície a partir da redução dos poros e consequentemente da menor passagem de vapor de água através das camadas aplicadas. Essa formulação de cera com tanino de barbatimão gerou menores valores de TPVA quando comparados a outros materiais de origem vegetal relatados na literatura, como Guimarães et al. (2021), que produziram filmes/nanopapéis de resíduos lignocelulósicos e alcançaram valores de 416 a 519 g/m².dia. Stark (2016) trabalhou com madeira macia e madeira dura, gerou TPVA de 606 a 686

g/m².dia respectivamente, e Karki et al. (2020), que trabalharam com fécula de batata, geraram TPVA de 1.000 g/m².dia.

3.2.4 Energia de superfície dos papéis

Na Figura 12, apresentam-se os valores das componentes polares e dispersivas para a energia de superfície de papéis com e sem recobrimento. As formulações à base de cera permitiram estabilizar e elevar a quantidade de componentes polares para alguns recobrimentos avaliados. O aumento do componente polar nos recobrimentos com cera foi proporcionado pela presença dos taninos em virtude da sua natureza hidrofílica, somados com as moléculas do tipo surfactante presentes na emulsão da cera de carnaúba. Nesta pesquisa, a presença dos taninos conseguiu aumentar a polaridade da superfície junto da cera de carnaúba, enquanto outros trabalhos relatados na literatura mostram que superfícies com presença de lipídios (BORAS; GATENHOLM, 2005), como polpas de eucalipto não branqueadas apresentam elevado ângulo de contato na presença de solventes polares (TONOLI et al., 2010). Já os demais recobrimentos apresentam energia superficial compatível e inferior ao controle além de contribuição polar desprezível.

Figura 12 - Componentes de energia de superfície (polar e dispersiva) dos papéis com e sem recobrimento.



Fonte: Do autor (2021)

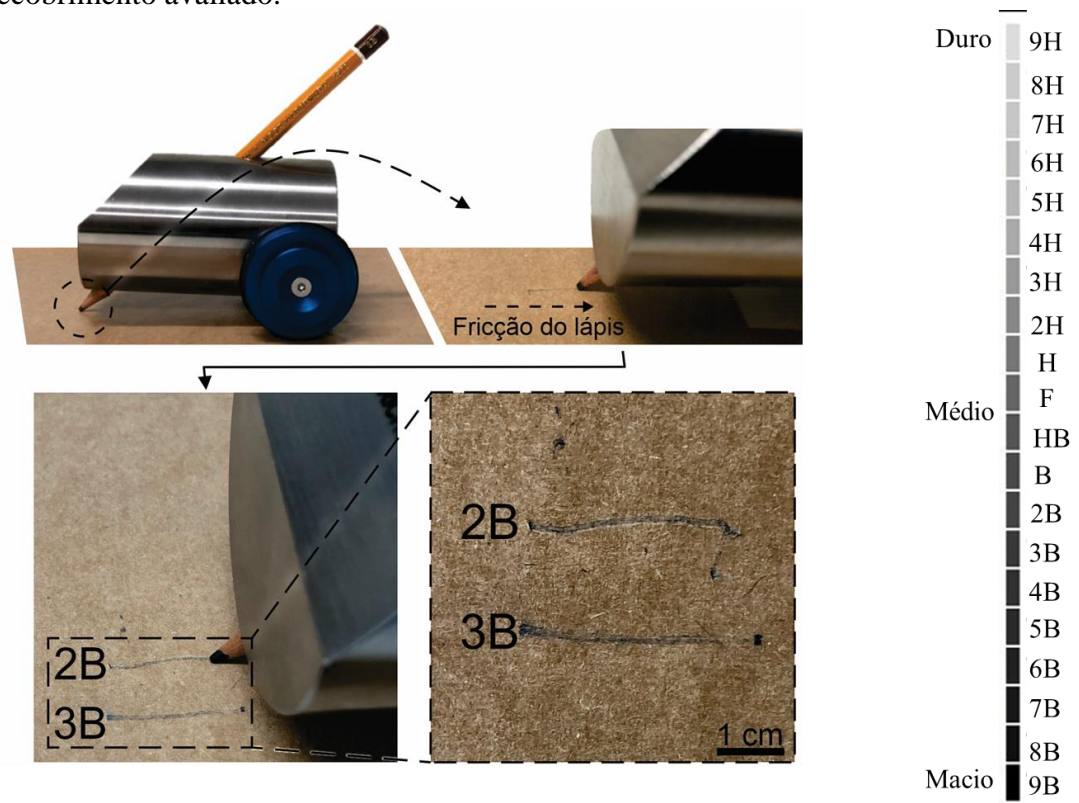
3.2.4 Dureza ao Lápis

Para os recobrimentos contendo VP, o teste seguiu uma tendência, em que as formulações contendo cera apresentaram menor dureza, ou seja, maior facilidade na retirada do recobrimento, com os valores variando na escala B. Na Figura 13, o papel com recobrimento de cera/VP apresenta dureza 3B, pois, como observado, o risco gerado pelo lápis de dureza maior (2B) deu início a danos no recobrimento, logo a dureza ao lápis correspondente é a dureza anterior (3B) que conseguiu manter o recobrimento no papel.

Já as demais formulações apresentaram maior dureza, ou seja, maior dificuldade na retirada do recobrimento, variando entre as escalas intermediárias, como é o caso do Biolátex/VP,

evoluindo para a escala H (de maior dureza), chegando até o ponto máximo da análise de resistência à dureza, com lápis 10H ao adicionar tanino catiônico, sendo o mesmo efeito observado nas formulações de NFC com barbatimão. Essa dureza se deve à elevada quantidade de ligações de H que são estabelecidas entre os grupamentos químicos dos polímeros com a matriz (LEE et al., 2014; GAN et al., 2019). Isso acaba dificultando o rompimento do recobrimento na superfície do papel quando submetido à fricção do lápis. Para os recobrimentos contendo látex, a composição química à base de acrilato, somado com a ação do verniz, contribui para elevar a aderência do recobrimento ao papel (AUCLAIR et al., 2018; COBAJ et al., 2021).

Figura 13 - Representação esquemática do teste de dureza a lápis e interpretação do resultado em papel recoberto com cera/VP. Na escala de dureza, quanto maior o valor de B mais macio é o lápis. Na figura representada, o lápis 2B começou a retirar o recobrimento, enquanto o lápis 3B manteve a qualidade, logo foi selecionado com a dureza máxima do recobrimento avaliado.

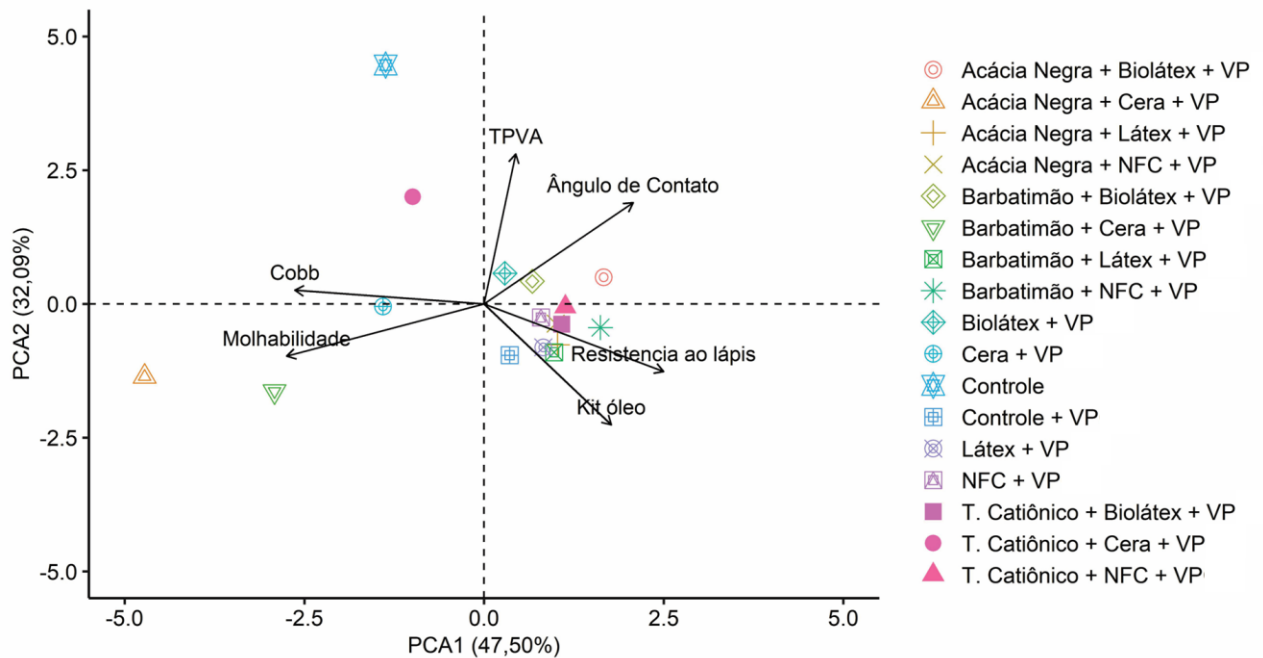


Fonte: Do autor (2022)

3.2.4 Análise de componentes principais (PCA)

Analisando a Figura 14, observou-se que o primeiro componente (PCA1) explicou 47% da variabilidade dos dados, enquanto 32% foram explicados pelo segundo componente (PCA2). Com isso, verificou-se que o mapa perceptivo dimensional foi adequado para avaliar a correlação entre as variáveis estudadas e suas tendências em relação aos tratamentos avaliados, haja vista que a soma dos componentes superou 70%, explicando, com isso, grande parte da variância.

Figura 14 - Análise de PCA das propriedades de barreiras em papéis recobertos com formulações com taninos vegetais.



Fonte: Do autor (2021)

À esquerda do mapa qualitativo, a maior dispersão entre autovalores foi observada entre os recobrimentos compostos por Acácia Negra + Cera + VP, Barbatimão + Cera + VP, Cera + VP e T. Catiônico + Cera + VP. Analisando os autovetores, estes recobrimentos também resultaram na obtenção de maiores valores de Cobb 120 e molhabilidade em relação ao controle, demonstrando que a adição de cera é inversamente proporcional à resistência à água dos papéis.

Localizados à direita do mapa perceptivo, os demais recobrimentos apresentaram-se mais semelhantes (baixa dispersão dos autovalores) e com menores valores de Cobb 120 e molhabilidade. Porém, os recobrimentos Barbatimão + Látex + VP, Barbatimão + NFC + VP, Controle + VP, Látex + VP, NFC + VP, T. Catiônico + NFC + VP e T. Catiônico + Biolátex + VP resultaram em maiores autovetores para resistência ao lápis e à penetração de óleo. Os recobrimentos compostos pelas formulações de Biolátex + VP e Barbatimão + Biolátex + VP proporcionaram ligeiro aumento da TPVA quando comparados ao controle. No entanto, levando em consideração apenas os papéis recobertos, os valores de ângulo de contato foram ligeiramente maiores para a formulação de recobrimento composta por Acácia Negra + Biolátex + VP.

A análise de PCA revelou que a molhabilidade e Cobb 120 apresentaram valores elevados para todas as formulações com presença de cera. Além disso, foi observado que estes parâmetros apresentaram uma tendência inversamente proporcional aos resultados obtidos para Kit óleo, dureza ao lápis, ângulo de contato. Assim, é possível dizer que as demais formulações (contendo NFC, látex e biolátex) apresentam melhores características para as barreiras a óleo e resistência ao lápis nos papéis recobertos.

O aumento da resistência ao lápis com as formulações que contêm NFC é decorrente do reforço estrutural do VP. As NFC possuem elevada área superficial. Esta característica faz com que sejam estabelecidas elevadas frequências de ligações de H entre os grupos -OH da celulose e a matriz (LEE et al., 2014; GAN et al., 2019), dificultando o rompimento e delaminação do recobrimento na superfície do papel quando submetido à fricção do lápis. Essas características também contribuem para redução da difusão do vapor de água através do papel, pois também ocorre redução da porosidade do material.

3.2 Impacto da redução de gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira dos papéis

A redução da gramatura do recobrimento permitiu avaliar a resposta das propriedades de barreiras para gramaturas de recobrimento inferiores a 15 g/m², otimizando a quantidade de

material, gerando economia ao mesmo tempo que busca manter ou até mesmo melhorar características do recobrimento produzido.

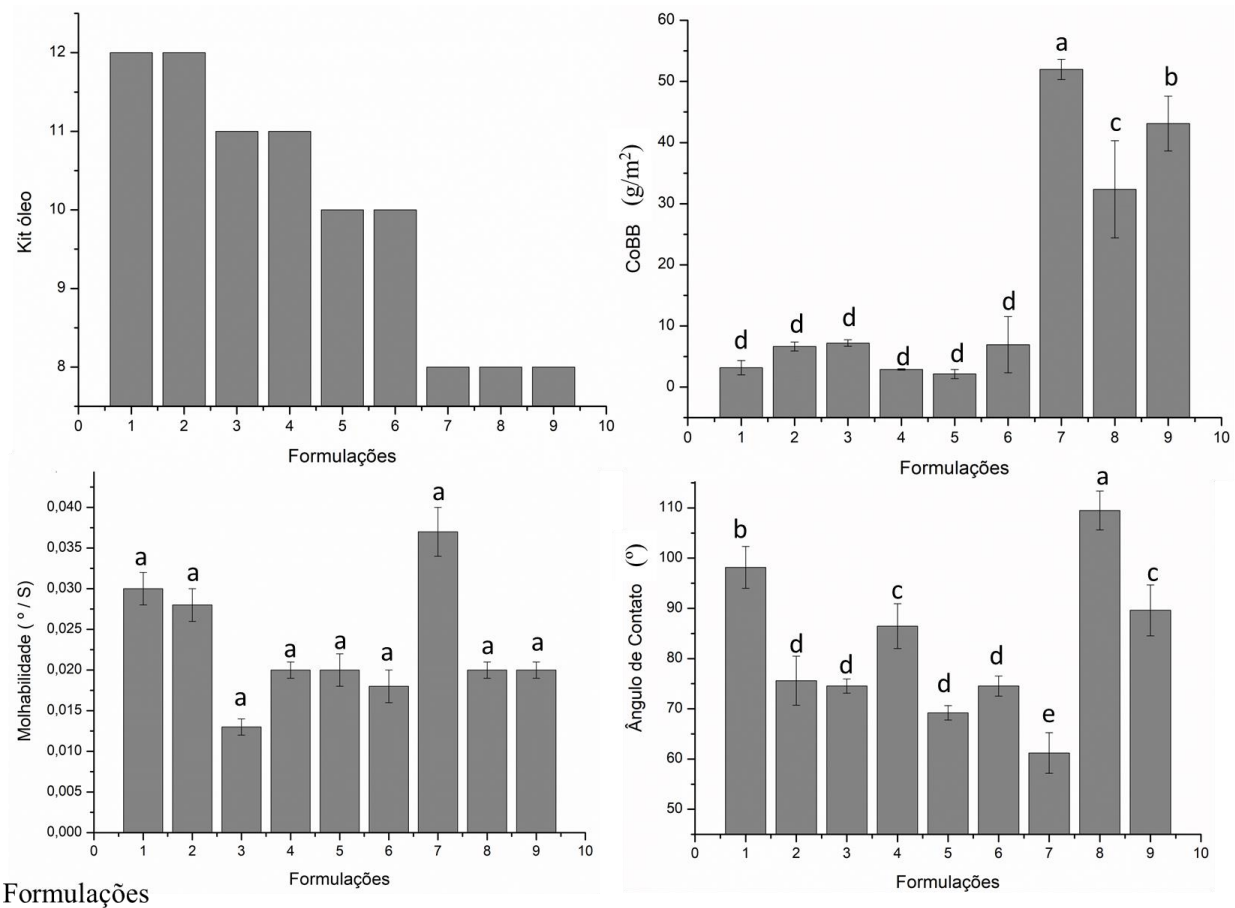
A redução da gramatura aplicada de VP nos recobrimentos é importante a fim de reduzir a deposição de material não renovável, reduzindo o impacto negativo no ambiente (Tabela 5).

Tabela 5 - Fracionamento da gramatura em cada camada para obtenção da gramatura total.

	9 g/m²		12 g/m²		15 g/m²	
	<i>1ªcamada</i>	<i>2ªcamada</i>	<i>1ªcamada</i>	<i>2ªcamada</i>	<i>1ªcamada</i>	<i>2ªcamada</i>
AC. NEGRA/BIOL	4,2	5,3	4,8	7,2	6,0	9,5
T. CATIONICO/BIOL	4,7	5,0	5,9	6,8	7,0	8,5
BARBATIMÃO/CERA	3,9	4,4	6,2	5,0	8,3	7,6

A redução da gramatura de recobrimento do papel e, por consequência, a redução da quantidade de VP, na segunda camada, permitiu manter o Kit óleo 12 para a gramatura de recobrimento de 12 g/m² nas formulações contendo acácia negra (Figura 15). Isso sugere que a redução da quantidade da formulação aplicada nesta barreira contribui com a redução de custos, enquanto mantém a qualidade do recobrimento do papel, e menor quantidade de material não renovável foi adicionado com a redução da gramatura. Por outro lado, a redução da gramatura de recobrimento para as formulações de tanino catiônico reduziu o valor do Kit óleo para 10 nas gramaturas de 12 g/m² e 9 g/m².

Figura 15 - Propriedades de barreiras avaliadas em gramaturas diferentes, para 3 tipos de formulações diferentes, com segunda camada de VP.



Formulações

1- AC.Negra/Biol/VP (15g/m²)
 2- AC.Negra/Biol/VP (12g/m²)
 3- AC.Negra/Biol/VP (9g/m²)

4- T.Catiônico/Biol/VP (15g/m²)
 5- T.Catiônico/Biol/VP (12g/m²)
 6- T.Catiônico/Biol/VP (9g/m²)

7- Barbatimão/Cera/VP (15g/m²)
 8- Barbatimão/Cera/VP (12g/m²)
 9- Barbatimão/Cera/VP (9g/m²)

Fonte: Do autor (2021)

O teste Cobb 120, para as formulações contendo acácia negra e tanino catiônico, foi estatisticamente igual a 95% de probabilidade (valores de 5 ± 2 g/m²), o que permite concluir que a redução da gramatura não influencia nessa análise. Com a redução da formulação depositada no papel, a espessura da camada reduziu, permitindo a melhor ação do VP na segunda camada. A formulação de barbatimão e cera apresentou variação na absorção, isso está relacionado com a redução da espessura das camadas e organização química dentro das camadas; sugerindo, assim,

que a proporção de radicais polares tenha sido reduzida em função das ligações químicas entre cera, tanino e papel, o que contribuiu para a redução da absorção de água, em gramaturas inferiores. Esse efeito se refletiu no ângulo de contato em que o papel apresentou caráter hidrofóbico (ângulos superiores a 90°) em gramaturas inferiores (9 e 12 g/m^2), enquanto as demais formulações avaliadas apresentaram tendência a hidrofiliabilidade (ângulos inferiores a 90°), exceto a formulação de Ac.Negra/Biol/VP a 15 g/m^2 . A hidrofobicidade apresentada, nesta última formulação, pode estar atrelada à deposição de maior gramatura de VP no recobrimento do papel (Tabela 5). A molhabilidade, segundo a estatística, não apresenta diferença entre as gramaturas avaliadas, sugerindo que a redução da quantidade de material depositado não influencia na resposta da molhabilidade.

A qualidade do recobrimento pelo teste de dureza ao lápis permaneceu máxima para as formulações contendo biolátex, taninos de acácia negra e tanino catiônico (10H), e o recobrimento contendo cera e barbatimão permaneceu em 6B. Isso mostra que a cera é o componente que exerce maior influência neste teste, podendo ser observado em todos os resultados desta pesquisa que o teste de dureza ao lápis permaneceu em escala B. Esses resultados demonstram que a redução da quantidade de formulação aplicada no papel não altera as propriedades de dureza ao lápis quando aplicadas em gramaturas diferentes.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam caminho promissor para o desenvolvimento e aplicação de taninos na produção de papéis revestidos, pois a aplicação de taninos em conjunto com outros polímeros, potencializou as características dos materiais produzidos, apresentando uma opção mais sustentável para o mercado produtor. Na escala de resistência à graxa, as formulações contendo látex e biolátex, o Kit óleo se manteve elevado (Kit óleo 11 e 12), enquanto as formulações contendo cera apresentaram redução no valor do Kit óleo. As propriedades de dureza ao lápis foram afetadas positivamente com aumento da aderência do recobrimento para as formulações contendo látex, biolátex e NFC (valores na escala H).

Os recobrimentos contendo cera, nas formulações em conjunto com tanino de barbatimão, tiveram destaque para redução do TPVA que alcançou os menores valores (265 g/m².dia). Já para as outras propriedades avaliadas (resistência à graxa, molhabilidade, dureza ao lápis e teste Cobb 120) os recobrimentos, na presença de formulações com cera, produziram redução de barreira, apresentando comportamento oposto àquelas desempenhada pelo látex, biolátex e NFC em conjunto com os taninos.

A inclusão de taninos permitiu aumentar a quantidade de sólidos nas suspensões de recobrimento (material biológico aplicado nos papéis), ao mesmo tempo que permitiu reduzir a quantidade de VP nos recobrimentos. Essa redução pode gerar impactos positivos no ponto de vista ambiental, pois as embalagens passaram a apresentar maiores proporções de material sustentável na composição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro (133628 / 2017-5) fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e do Brasil, pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e à Klabin S.A. pelo suporte técnico-financeiro fornecido. Os autores também agradecem à Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil, por fornecer acesso ao departamento de Ciências Florestais, laboratórios do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, e à TANAC por fornecer a matéria prima tânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7353**. Soluções aquosas – Determinação do pH com eletrodos de vidro, 2014.

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8877**. Adesivos - Teor de Sólidos, 2015.

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9277**. Adesivos — Determinação da

viscosidade — Método do viscosímetro Brookfield, 2014.

ALTAY, B. N.; BLOEMBERGEN, S.; AYDEMIR, C.; KARADEMIR, A.; FLEMING, P. D. Use of nanoparticle binders for paper coatings: a review. **Revista de Engenharia Gráfica e Design**, v, 8, p. 39,2017.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D5748-95**: Standard Test Method for Protruion Ouncture Resistance of Stretch Wrap Film. Philadelphia, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2007). **ASTM D 646-96**. Standard test method for grammage of paper and paperboard (mass per unit area). West Conshohocken: ASTM.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2015). **ASTM D5338-15**, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2002). **ASTM D882-02**, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2013). **ASTM D724-99(2003)**, Standard Test Method for Surface Wettability of Paper (Angle-of-Contact Method) (Withdrawn 2009), ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM (00). **ASTM E96-00**, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2000.

ANTHONY, R.; XIANG, Z.; RUNGE, T. Paper coating performance of hemicellulose-rich natural polymer from distiller's grains. **Progress in Organic Coatings**, v.89, p.240-245, 2015.

ASPERGER, A.; ENGEWALD, W.; FABIAN, G. Analytical characterization of natural waxes employing pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 50, n. 2, p. 103-115, 1999.

AUCLAIR, N.; KABOORANI, A.; RIEDL, B.; LANDRY, V.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Influence of modified cellulose nanocrystals (CNC) on performance of bionanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 27-34, 2018.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1–8, 1997.

BORAS, L.; GATENHOLM, P. Surface properties of mechanical pulps prepared under various sulfonation conditions and pre-heating time. **Holzforschung**, v.53, p. 429–434, 2005.

COBAJ, ANISA.; HU, YONGAN.; SOUCEK, MARK D. Effect of Incorporating a Diurethane Monomethacrylate Monomer into Acrylic Latexes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 13, p. 4860-4872, 2021.

DESPOND, S.; ESPUCHE, N.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paperchitosan-carnauba wax films. **Journal Applied Polymer Science**, v. 98, p. 704–10, 2005.

DU, Y.; LIU, J.; WANG, B.; LI, H.; SU, Y. The influence of starch-based bio-latex on microstructure and surface properties of paper coating. **Progress in Organic Coatings**, 116, 51-56, 2018.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Material Science and Engineering**, v.33, n. 4, 1,2013.

ELVERS, B.; HAWKIN, S. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5^o ed., Vol. 28. 1996.

GAN, P.G.; SAM, S.T.; ABDULLAH, M.F.B.; OMAR, M.F. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v.137, 2019.

GROEN, J.; AHLROOS, J. Influência do conteúdo de enchimento de papel base e pré-calendering no revestimento de prensa de filme medido — parte I: um estudo de processo de revestimento. In: **TAPPI 1998 revestimento e procedimentos de conferência de fabricantes de papel**. TAPPI Press, Atlanta, p 899, 1998.

GUILBERT, S.; CUQ B.; GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials Suplemento alimentar. **Conta**, v. 14, p. 6-7, p. 741-751, 1997.

GUIMARÃES JR.; M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1–18, 2015.

HOLMBERG, K. et al. Surfactants and polymers in aqueous solutions. **Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons**. ed. 2, p. 389-399, 2002.

KISONEN, V.; PRAKOBNA, K.; XU, C et al. Composite films of nanofibrillated cellulose and O-acetyl galactoglucomannan (GGM) coated with succinic esters of GGM showing potential as barrier material in food packaging. **J Mater Sci**, v. 50, p. 3189–3199, 2015.

KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q.; CHEN, G.; SALMINEN, P.; BOUSFIELD, D.W.; TOIVAKKA, M. Comparison of nano and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, v. 21, p. 3443–3456, 2014.

LAVOINE, N.; BRAS, J.; DESLOGES, I. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3d packaging coated with microfibrillated cellulose. **J Appl Polym Sci**, v.131, p.40106, 2014.

LEE, K.Y.; AITOMÄKI, Y.; BERGLUND, L.A.; OKSMAN, K.; BISMARCK, A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composite Science and Technology**, v.105, p.15-27, 2014.

MATOS, L.C.; ROMPA, V.D.; DAMÁSIO, R.A.P.; MARCONCINI, J.M.; TONOLI, G.H.D. Incorporation of nanomaterials and emulsion of waxes in the development of multilayer papers. **Sci. For.**, Piracicaba, v. 47, n. 122, p. 1-15, jun. 2019.

MATTOS, D. G.; PAIVA, P. D. O.; NERY, F. C *et al.*, “Water relations in post-harvested torch ginger affected by harvest point and carnauba wax”. **Postharvest Biology and Technology**, v. 127, p.35-43, 2017.

MAZHARI MOUSAVI, S.M.; AFRA, E. TAJVIDI, M. *et al.* Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. **Celulose**, v.24, p.3001-3014, 2017.

MIRZATAHERI, M.; KHAMISABADI, S.; SALIMI, A. Characterization of styrene-co-butyl acrylate/Cloisite Na⁺ nanocomposite film synthesized via soap free emulsion polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 274-281, 2016.

MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of cleaner production**, v. 184, p. 143-151, 2018.

MISSIO, A. L.; GATTO, D. A.; TONDI, G. Exploring tannin extracts: Introduction to new bio-based materials. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 10, n.1, 2019.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORI, F.A. et al, Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron*). **Floresta e Ambiente**. 10, 86–92, 2003.

OHAMA, Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process. Tokio: **Technology Koriyama**, 1995. 246 p.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of applied polymer science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.

PICCHIO, M. L. et al. Poly (n-butyl acrylate)–casein nanocomposites as promising candidates for packaging films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 6, p. 2579-2587, 2018.

RAMOS, M. V.; DEMARCO, D.; DA COSTA SOUZA, I.C.; DE FREITAS, C. D. T. Laticifers, latex, and their role in plant defense, **Trends in plant science**, v. 24, p.553-567, 2019.

RAUTKOSKI, H.; PAJARI, H.; KOSKELA, H.; SNECK, A.; MOILANEN, P. Use of cellulose nanofibrils (CNF) in coating colors. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 30, 2015.

RODRIGUES, M. A. V. et al. Chitosan and gelatin materials incorporated with phenolic extracts of grape seed and jaboticaba peel: Rheological, physicochemical, antioxidant, antimicrobial and barrier properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 160, p. 769-779, 2020.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L. *et al.*, “Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based films”, **Food Hydrocolloids**, v. 38, p.147-151, 2014.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; JÚNIOR, M. G.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood science and technology**, v. 51, n. 5, 1095-1115, 2017.

SIDDIQI, N. BHOI, B.; PARAMGURU, R. K.; SAHAJWALLA, V.; OSTROVSKI, O. Slag–graphite wettability and reaction kinetics Part 1 Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction. **Ironmaking & steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.

SINGH, M. The colloidal properties of commercial natural rubber latex concentrates. **Journal of Rubber Research**, v.21, n.2, p.119-134, 2018.

SONG, Z.; XIAO, H.; LI, Y. Effects of renewable materials coatings on oil resistant properties of paper. **Nord Pulp Pap Res J**, v.30, p. 344-349, 2015.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75-85, 2009.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods. **T 558 pm-96: Resistência à Graxa**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996.

THAKKER, M.; JOSHI, R.; SHAH, D. O.; SHUKLA, P. Validation of Low Cost Solid Liquid Contact Angle Instrument Using Drop Shape Image Processing Suitable For Surface Property Measurement. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 3, p. 877–881, 2013.

TYAGI, P.; HUBBE, M.A.; LUCIA, L. et al. Revestimentos compostos à base de nanocelulose de alto desempenho para resistência a óleo e graxa. **Cellulose**, v.25, p.3377-3391, 2018

TONOLI, G. H. D.; DE SOUZA ALMEIDA, A. E. F.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BASSA, A.; OYAKAWA, D.; SAVASTANO JR, H. Surface properties of eucalyptus pulp fibres as reinforcement of cement-based composites, **Holzforschung**, p.595- 601. 2010.

TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 2016.

XU, Y.; KUANG, Y.; SALMINEN, P.; CHEN, G. The influence of nano-fibrillated cellulose as a coating component in paper coating. **BioResources**, v. 11, p. 4342–4352, 2016.

YOOK, S.; PARK, H.; PARK, H.; LEE, S. Y.; KWON, J.; YOUN, H. J. Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. **Cellulose**, v. 27, p.4509-4523, 2020.

Capítulo 4

ARTIGO 2 - INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS NAS PROPRIEDADES DE BARREIRA DE PAPÉIS *KRAFTLINER*

Alisson Farley Soares Durães^a, Maressa Carvalho Mendonça^a, Adriano Reis Prazeres Mascarenhas^a, Uasmim Lira Zidanes^a, Renato Augusto Pereira Damásio^b, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a.

^a Forest Science department, Federal University of Lavras, Ave Doutor Sylvio Menicucci 1001, P.O. Box 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

^b Klabin - Technology Center, Industrial Research Development and Innovation, Fazenda Monte Alegre, Telêmaco Borba/PR, 84275-000, Brazil

RESUMO

O desenvolvimento de materiais de base renovável tem ganhado cada vez mais espaço em todo o mundo. Neste sentido, empresas e produtores de papéis e embalagens têm, como compromisso ambiental, fornecer ao mercado produtos ambientalmente sustentáveis. Neste cenário, os compostos bioativos, como os taninos, apresentam elevado potencial e as suas características químicas permitem a sua aplicação em diversas finalidades. Este biomaterial fornece grande atividade antioxidante para filmes de celulose nanofibrilada, que se tornam um material interessante para produção de embalagens. Dessa forma, objetivou-se produzir papel com superfície funcional com aplicação de taninos vegetais. Os taninos foram combinados com polímeros a fim de promover propriedades de barreira à água, a óleo e a vapores de água em papéis destinados à produção de embalagens. Para este, estudo foram utilizados taninos comerciais e tanino extraído da árvore de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville). As misturas dos taninos com outros polímeros foram feitas na proporção de 50% (m/m) com adição de 3% de NFC em relação à quantidade de polímero e posterior aplicação em papéis *Kraftliner*. A aplicação das formulações foi feita em máquina de recobrimento laboratorial tipo barra, com produção de papéis de gramatura 15 g/m², sendo duas camadas da mesma formulação. As formulações foram avaliadas quanto ao teor de sólidos, pH e viscosidade. Após aplicação das formulações de barreiras nos papéis, eles foram caracterizados quanto à espessura, à gramatura, à resistência mecânica, à molhabilidade, à energia de superfície, à taxa de permeabilidade ao vapor de água, à resistência à gordura, à desintegração e à solubilidade. A redução da gramatura e de seus efeitos nas propriedades dos papéis para a produção de embalagens também foi avaliada. Os resultados mostraram que o tanino conseguiu influenciar positivamente com bons resultados para resistência à graxa, elevando o Kit para as formulações contendo cera (Kit nº 9 e 10) e as formulações com látex, além de manter o valor de Kit óleo máximo (Kit nº 12) conseguiu desempenhar barreira ao óleo no vinco (Kit nº 5 e 8). Os testes com presença de água foram capazes de gerar maior interação na presença do tanino, fazendo com que houvesse perda na qualidade do recobrimento. Os testes mecânicos mostraram que as formulações contendo látex, biolátex na presença de tanino de barbatimão apresentaram maior resistência quando submetidos à tensão. O teste de solubilidade e de desintegração mostraram que, em água, as formulações com biolátex foram mais solúveis e, no solo, as formulações com cera tiveram maior perda de recobrimento. A aplicação de taninos combinados com nanofibrilas e de outros polímeros em papéis se caracteriza um meio promissor para inclusão de compostos bioativos com a finalidade de produzir embalagens sustentáveis.

Palavras-chave: Resistência mecânica. Biorefinaria. Propriedade de barreira. Celulose microfibrilada (MFC). Nanofibras.

ABSTRAT

The development of renewable-based materials has gained more and more space around the world. In this sense companies and paper and packaging producers have as an environmental commitment, to provide the market with environmentally sustainable products. In this scenario bioactive compounds such as tannins present high potential, and their chemical characteristics allow their application in various purposes. This biomaterial provides great antioxidant activity for nanofibrillated cellulose films, which become an interesting material for packaging production. In this way, the aim was to produce paper with a functional surface with application of vegetable tannins. The tannins were combined with polymers to promote water, oil and water vapour barrier properties in papers intended for packaging production. For this study, commercial tannins and tannin extracted from the barbatimão tree (*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville) were used. Tannin mixtures with other polymers were made in a proportion of 50% (m/m) with addition of 3% NFC relative to the amount of polymer and later application in Kraftliner papers. The application of the formulations was made in bar type laboratory coating machine, with production of papers of weight 15 g/m², being two layers of the same formulation. Formulations were evaluated for solids content, pH and viscosity. After applying the barrier formulations in the papers they were characterized as thickness, weight, mechanical resistance, wettability, surface energy, water vapor permeability rate, fat resistance, disintegration and solubility. The reduction of the weight and its effects on the properties of the papers for the production of packaging was also evaluated. The results showed that the tannin was able to influence positively with good results for resistance to grease raising the Kit for formulations containing wax (Kit nº 9 and 10), and formulations with latex in addition to maintaining the value of Kit maximum oil (Kit nº 12) was able to make a barrier to the oil in the crease (Kit 5 and 8). Tests with the presence of water were able to generate greater interaction in the presence of tannin, causing a loss in the quality of the coating. The mechanical tests showed that the formulas containing latex, biolátex in the presence of tannin of barbatimão showed greater resistance when subjected to tension. The solubility and disintegration test showed that in water formulations with biolátex were more soluble and in soil formulations with wax had greater loss of coating. The application of tannins combined with nanofibrils and other polymers in papers is a promising medium for the inclusion of bioactive compounds for the purpose of producing sustainable packaging.

Keywords: Mechanical resistance. Biorefinery. Barrier property. Microfibrillated Cellulose (MFC). Nanofibers.

1. INTRODUÇÃO

O papel é um produto derivado da celulose que apresenta aplicabilidade em diversas áreas. Entre eles, pode ser destacada a área de produção de embalagens, com o uso de papéis originados do processo *Kraft*. O uso desses papéis, além do seu baixo custo, agrega vantagens ambientais como material biodegradável e reciclável. Porém, tal utilidade ainda apresenta algumas restrições ao uso geral de embalagens por não conter barreira na sua constituição a gases, ao vapor d'água, ao óleo e à luz (PAUNONEN, 2013, p.23).

Buscando contornar esses efeitos no passado, recobrimentos com plásticos e alumínio foram aplicados nesses papéis. Entretanto, a incorporação desses aditivos fez com que a característica sustentável do papel fosse reduzida (ANTHONY et al., 2015), aumentando, assim, a preocupação ambiental em virtude do acúmulo de lixo gerado principalmente pelo descarte incorreto de embalagens. Ademais, esses materiais são produzidos a partir de combustíveis fósseis que impactam negativamente o ambiente. Esses desafios inerentes aos materiais derivados do petróleo têm despertado o interesse de pesquisadores em usar recursos renováveis para aplicações de recobrimento de papel. Atualmente, a corrida por soluções com características mais sustentáveis tem sido o foco de muitas pesquisas.

Com o objetivo de melhorar as propriedades de barreira dos papéis nas indústrias de embalagens e tentando atender às necessidades ambientais, estão sendo desenvolvidos materiais inovadores de embalagem modificada. Entre tais materiais, podem ser destacados os biopolímeros, que, por sua vez, já são utilizados como recobrimentos comestíveis em alimentos, porém a sua aplicação em papel de embalagem é relativamente recente (PLACKETT, 2011, p.334). Na literatura, relata-se sobre várias pesquisas que incluem celulose e nanocelulose (MOUSAVI et al., 2017), quitosana (ELSABEE; ADOUL, 2013), proteínas e lipídios (GUILBERT; CUQ; GONTARD, 1997).

A sustentabilidade ambiental é atualmente o foco de várias pesquisas. Neste cenário os recursos naturais são fundamentais para a produção de novos materiais ecologicamente corretos. Um exemplo disso é o desenvolvimento de filmes biodegradáveis contendo taninos que foi

avaliado por Missio et al. (2018, 2019) e apresentou como uma alternativa eficaz para o recobrimento de embalagens.

Os taninos são considerados compostos polifenólicos e por isso são considerados muito reativos do ponto de vista químico, sendo capazes de formar pontes de hidrogênio, tanto intra quanto intermoleculares (MONTEIRO; ALBUQUERQUE; ARAÚJO, 2005). Devido a esta característica, tal constituinte biológico encontra-se em diversas aplicações.

Partindo desse pressuposto, a inclusão de material sustentável nas embalagens é uma forma de reduzir parcialmente a quantidade de material não renovável depositado nos recobrimentos. Embora o uso de taninos em produção de filmes tenha sido estudado por outros autores, esta é a primeira vez em que recobrimento em papel com nanocelulose, taninos e outros componentes biológicos e sintéticos são estudados e produzidos para esta finalidade. Assim como alternativa sustentável para polímeros convencionais, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a influência do uso de taninos em formulações de recobrimentos, associado com outros polímeros e biopolímeros, buscando alcançar melhores propriedades de barreira em papel *Kraftliner*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizadas folhas de papel *Kraftliner* comercial de gramatura aproximada de 84 ± 1 g.m⁻² (secos), polpas não branqueadas de *Eucalyptus sp*; látex; biolátex; verniz poliácilato (VP), cedidos pela Klabin S/A.

A cera de carnaúba (Tipo 1) foi obtida da empresa Gm ceras/SP e apresenta cor amarela, aparência de escamas, ponto de fusão 81-86 °C e índice de acidez de 2-6.

Foram utilizados dois taninos vegetais, sendo fornecidos pela TANAC, proveniente da acácia negra. Um tanino sólido com pH ~ 2 (referenciado aqui como tanino catiônico) e outro tanino líquido de pH ~ 6.7 com ~50% teor de sólido (referenciado aqui como tanino de acácia

negra). E outro tanino extraído do barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) oriundo do domínio cerrado, na cidade de Ouro Branco - MG, Brasil, foi cedido pelo laboratório de anatomia da madeira-UFLA. A casca coletada seguiu as técnicas de manejo florestal sustentável para evitar danos ao indivíduo arbóreo. Esse tanino apresentou pH ~ 4.9, índice de *Stiansy* de 81%, e 21% taninos condensados.

2.2 Preparo de soluções de recobrimento

O preparo do biolátex (30%) foi realizado por meio da diluição de 30 g de biolátex em 100 mL de água deionizada em agitação constante (400 rpm) até a completa diluição. O látex, o verniz poliacrilato (VP) foram utilizados na forma comercial.

A metodologia de preparo da cera de carnaúba (10%) seguiu Matos et al. (2019) com adaptações, em que 10% de cera de carnaúba foi fundida em banho de aquecimento (90°C), na presença de Tween 80 (na proporção de 1:1). Após o derretimento da cera, foi adicionada água deionizada (na proporção de 1 parte de cera para 8 partes de água) em temperatura compatível e levada à agitação mecânica constante no ultraturrex (TECNAL- modelo TE-102, Brasil) a 14.000 rpm durante 10 min. Neste momento, a emulsão da cera é retirada do banho de aquecimento para que o resfriamento ocorra de forma gradual até atingir temperatura ambiente.

As nanofibrilas foram preparadas a partir da hidratação das fibras curtas de *Eucalyptus* sp. não branqueada durante 6 dias em água deionizada na proporção de 2% em massa, posteriormente foram fibriladas mecanicamente no triturador SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-2) equipado com dois discos de pedra (MKGA6-80), sendo que um deles gira a 1.500 rpm, com a aplicação de 5 ciclos de passagem através do triturador conforme descritos nos trabalhos de Guimarães et al. (2015), Scatolino et al. (2017) e Tonoli et al. (2016) e, depois, as nanofibrilas foram concentradas a 3,5% por sucção do excesso de água com um funil de *bundchen* e vácuo na bomba. A corrente elétrica durante cada passagem foi mantida em torno de 4 a 6 A.

2.3 Preparo das misturas de polímeros para recobrimento do papel

A mistura de polímeros consistiu na adição de 3% (m/m) de NFC e 50% (m/m) de taninos em relação à massa de polímeros (látex, biolátex e cera de carnaúba). Ao todo, foram avaliados 3 taninos vegetais, dois são provenientes da acácia negra (um com carácter catiônico) e outro tanino extraído do barbatimão (Tabela 1).

Tabela 1- Formulações produzidas para aplicação no recobrimento.

Taninos (50% m/m)	Nanofibrila (3% m/m)	Polímeros (100% m/m)
Acácia Negra	+ 3%	+ Cera de carnaúba
	+ 3%	+ Biolátex
	+ 3%	+ Látex
Catiônico	+ 3%	+ Cera de carnaúba
	+ 3%	+ Biolátex
Barbatimão	+ 3%	+ Cera de carnaúba
	+ 3%	+ Biolátex
	+ 3%	+ Látex

2.4 Avaliação do pH das misturas para recobrimento

A norma NBR 7353 (ABNT, 2014) especifica o método para determinação do pH de soluções aquosas com eletrodos de vidro para medir o grau de acidez, de neutralidade ou de alcalinidade das misturas dos polímeros. O pH foi determinado no medidor de pH, modelo W38 Bel *Engineering*. Antes da análise, o medidor foi calibrado com o uso duas soluções tampões de pH = 7 e pH = 10. A sonda foi inserida em 50 mL de solução até o pH estabilizado (SINGH et al., 2018).

2.5 Teor de sólidos das misturas de recobrimento

O teor de sólidos foi calculado com base na NBR 8877 (ABNT, 2015). Para isso, foram pesados inicialmente 1,0 g da mistura de polímeros em vidro relógio. Esse material ficou em estufa

durante 24 h à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, posteriormente resfriadas em dessecador e pesadas. O teor de sólidos foi calculado com base na massa inicial e na final das amostras. Para atender ao padrão industrial, as formulações preparadas deveriam ter o máximo de 60% de teor de sólidos.

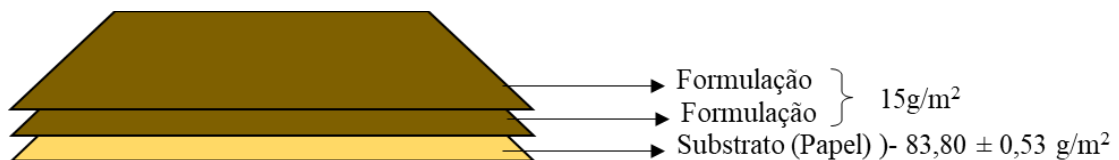
2.6 Viscosidade das misturas poliméricas de recobrimento

As viscosidades das soluções foram medidas de acordo com a norma NBR 9277 (ABNT, 2014), utilizando um viscosímetro *Brookfield*, em temperatura ambiente e com *spindle* 62, 63, 64 / velocidade 10 - 100 rpm (1.500 – 3.000 Pa s).

2.7 Recobrimento dos papéis

Para o recobrimento tipo barra realizado em máquina laboratorial, foram utilizadas misturas de 3% (m/m) de NFC e 50% (m/m) de taninos em relação à massa de polímeros, com a aplicação da mesma formulação em duas camadas sobre os papéis (Figura 1). A gramatura total do recobrimento foi de 15 g/m^2 , sendo distribuída entre as duas camadas (primeira camada com $8 \pm 1 \text{ g/m}^2$ e a segunda camada com $7 \pm 1 \text{ g/m}^2$). Para avaliar a influência dos taninos, foram produzidos papéis que continham apenas 3% de NFC com os polímeros, além do papel controle.

Figura 1 - Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis. Foi aplicada a mesma formulação em duas camadas, com a gramatura total de 15 g/m^2 .



Fonte: Do autor (2021)

Após aplicação do recobrimento dos papéis com as formulações barreiras, as folhas recobertas foram secas a 50°C por 15 min. Posteriormente, foi realizada a caracterização do material produzido.

2.8 Redução da gramatura de recobrimento e sua influência nas propriedades de barreira

Nesta etapa, foram consideradas algumas formulações que apresentaram os melhores resultados para alguns parâmetros ao comparar com o material controle. Foram avaliadas as respostas dos parâmetros diante da redução da gramatura total de 15 g/m² para 12 g/m² e 9 g/m². O intuito consistiu em verificar se a redução na aplicação do material conseguiria manter ou melhorar as características observadas com a gramatura máxima (15 g/m²).

2.9 Caracterização dos papéis recobertos

2.9.1 Espessura e gramatura

A espessura das embalagens foi determinada usando micrômetro Regmed (modelo ESP / AS-10, Brasil) de acordo com a norma ASTM D 646-46 e, para análise da gramatura, foi utilizada a norma ASTM D646-96, com adaptações. Após o recobrimento de cada camada, os papéis foram secos em estufa a 50 ± 5°C por 15 min e avaliada a sua massa. A gramatura foi obtida pela razão da massa do papel em função da sua área, conforme Eq. 1. Para esta pesquisa, o valor alvo de gramatura para o recobrimento do papel foi fixado em 15 g/m².

$$Gramatura = \frac{massa\ seca(g)}{área\ (m^2)} \quad Eq. (1)$$

2.11.2 Ângulo de contato, molhabilidade e teste Cobb 120

O ângulo de contato da água com a superfície dos papéis foi medido usando o goniômetro Kruss Drop Shape Analyzer – DAS25 (Hamburgo, Alemanha) em triplicata, de acordo com a norma ASTM D724-99 (ASTM2003). Esta análise foi realizada 1 segundo após o contato da água com a amostra, sendo determinada através da média de 10 ângulos mensurados. Após o ângulo ser formado, foi feita a avaliação, em que a superfície foi considerada hidrofílica quando apresentar ângulo < menor que 90° e hidrofóbico com ângulo maior que > 90°.

Para o teste de molhabilidade, a medição do ângulo ocorreu entre 5 e 55 s de contato da gota de água sob a superfície do papel, o teste foi realizado em triplicata. A molhabilidade foi calculada utilizando a Eq. 2.

$$R = \frac{A-a}{55} \quad \text{Eq. (2)}$$

Em que, R representa a molhabilidade, em °/s; A representa o ângulo de contato com a água a 5 s em °; a representa o ângulo de contato com a água após 60 s, em °; e 55 representa o tempo (em s) para absorção de água pelo papel.

No teste Cobb 120 foi realizado de acordo com as normas 120/ASTM D3285-93 (ASTM, 2005). Inicialmente, foi produzido corpo de prova de 12,5 cm x 12,5 cm e avaliada a massa seca. Posteriormente, esse papel foi colocado no suporte Cobb em contato com 100 mL água destilada por 120 s. Após esse tempo, a água foi eliminada assim como o excesso do líquido sobre o papel e realizou-se a pesagem outra vez. A diferença de peso corresponde à quantidade do líquido que foi absorvido pelo papel. As etapas do teste Cobb 120 estão demonstradas na Figura 2.

Figura 2 - Etapas realizadas na condução do teste Cobb 120. Após obter os papéis nas dimensões desejadas, é feita a aferição do peso seco, após isso o teste é conduzido as etapas representadas. A etapa 1 consiste em fixar o papel no centro do aparelho e separar 100 mL de água. A etapa 2 consiste em adicionar a água no papel e aguardar 120 s. Etapa 3, retirar a água após os 120 s. Etapa 4, retirar o excesso de água, para isso o papel é colocado entre vários papéis filtro, passando a calandra de 10 kg sobre ele (repetir o processo 5 vezes). Etapa 5, o papel está sem o excesso de água e pronto para aferir a massa na balança.



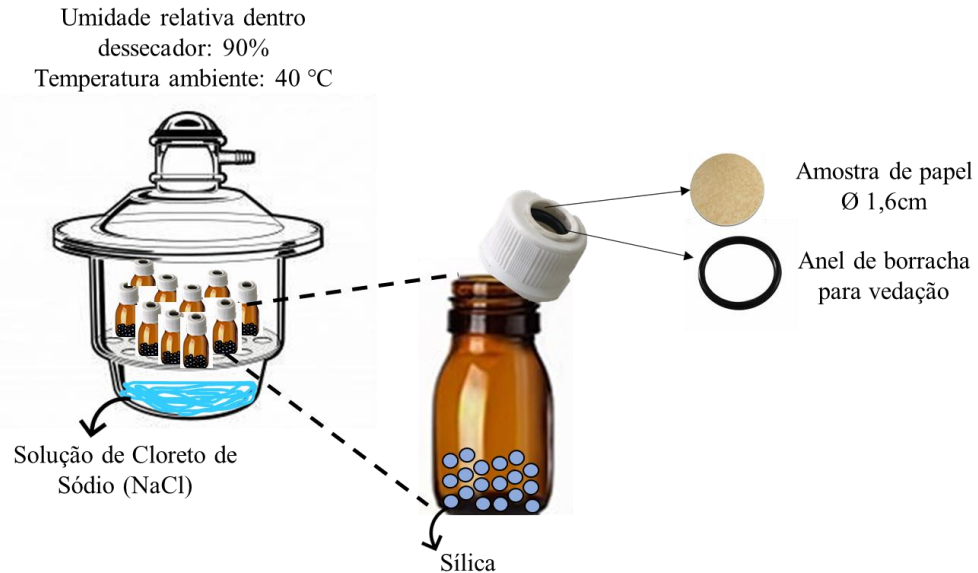
Fonte: do autor (2021)

2.11.3 Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA)

A análise da taxa de permeabilidade ao vapor de água foi realizada de acordo com a normas ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016). As amostras dos papéis revestidos foram cortadas em forma circular com diâmetros de 1,6 cm e alocadas em frasco âmbar contendo sílica até metade do frasco. A amostra ficou na parte superior do frasco e fechada com tampa vazada, de forma que o papel entrasse em contato com o ar (Figura 3). Os frascos foram acondicionados em ambientes com

temperatura controlada a $39 \pm 2^\circ\text{C}$ e dentro de um recipiente com solução saturada de cloreto de sódio para manter a umidade relativa a 90%. Durante 8 dias, foi feita a pesagem desses frascos em balança analítica, para avaliar o ganho de água pelos papéis recobertos (avaliação em triplicata).

Figura 3 - Representação esquemática do processo de montagem do teste de TPVA dos papéis com e sem recobrimento.



Fonte: Do autor (2021)

A taxa de permeabilidade (TPVA) foi calculada através da Eq. 3:

$$TPVA = \frac{w}{t \cdot A} \quad \text{Eq. (3)}$$

Em que TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor de água; w: massa (g) da célula de medida; t: tempo (h); A: área exposta do filme (m). A relação w/t será calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) do filme em função do tempo (h).

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada por meio da norma ASTM E398-03 (ASTM, 2003). PVA foi calculada conforme Eq. 4.

$$PVA = \frac{TPVA \cdot \delta}{p \cdot (UR_f - UR_d)} \quad \text{Eq. (4)}$$

Sendo δ : espessura dos filmes; TPVA: taxa de permeabilidade ao vapor de água; p : pressão de vapor da água (2,7 kPa); e $U_{rf} - U_{rd}$: diferença entre a umidade fora e dentro do recipiente a 25 °C.

2.11.3 Solubilização dos papéis em água

A metodologia proposta seguiu Fakhouri et al. (2013), com adaptações em que as amostras foram confeccionadas com 160 mm de diâmetro, secas em estufa a 50° C por 24 h. As amostras foram pesadas e imersas em 100 mL de água destilada por 24 h. Esse tempo foi fracionado, de forma que foram retiradas amostras nos intervalos de 2, 4, 6, 8 e 24 h. Após esse período, a água foi retirada e os papéis foram secos novamente nas mesmas condições descritas anteriormente e pesados. Para determinar a quantidade de material degradado em água, foi utilizada a diferença de massa seguindo a Eq.5. O teste foi realizado em quadruplicata.

$$\%M = [(m_i - m_f) \cdot 100] / m_i \quad \text{Eq.(5)}$$

Em que %M é a porcentagem de material solubilizado, m_i e m_f são a massa inicial e a final da amostra, respectivamente.

2.11.4 Resistência à graxa

Procedimento de teste do Kit óleo seguiu a norma T 559pm-96 (TAPPI, 1996). O teste consiste em avaliar 12 Kits de soluções contendo concentrações diferentes de óleo de mamona, tolueno e n-heptano, sob a superfície dos papéis.

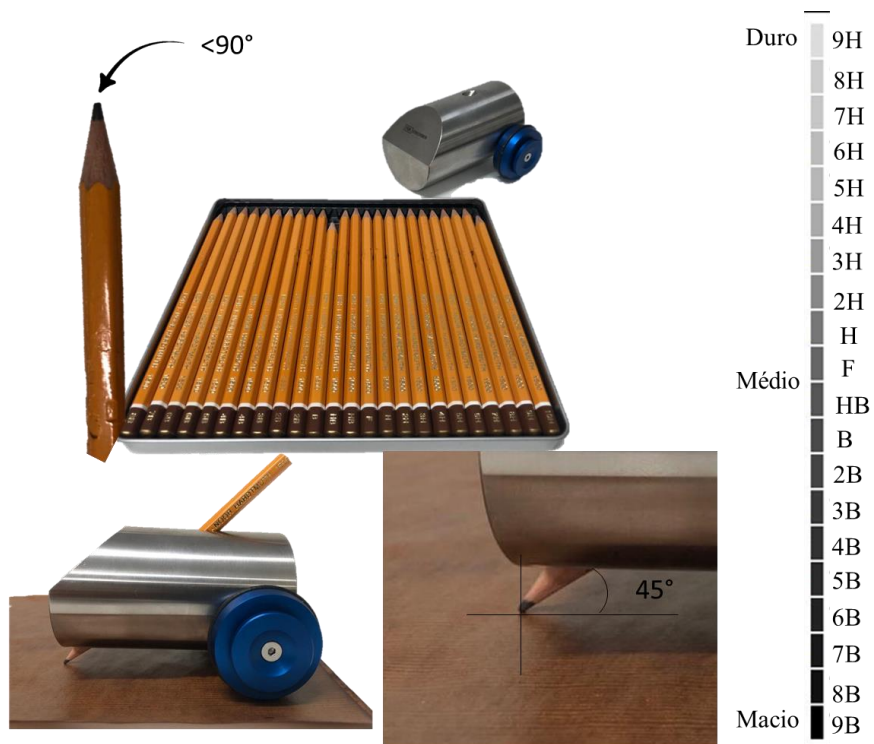
Soluções de Kit óleo próximo a 1 possui energia superficial maior e Kit próximos a 12, com a menor energia superficial. Esses Kits foram colocados na superfície do papel durante 15 s, o excesso foi removido com algodão. O Kit óleo que permaneceu na superfície da amostra de papel, não sendo absorvido por ele é relatado como o valor do Kit para o papel. Um papel com valor para

Kit 12 indica a superfície mais resistente ao óleo. O mesmo procedimento foi realizado em áreas de vinco ou dobras, para verificar possíveis defeitos de barreira.

2.11.5 Dureza de recobrimento com teste tipo lápis

Para este teste, foi utilizado o equipamento Wolf Wilborn (TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda), de acordo com a norma (ASTM D 6663-05). Neste estudo, o lápis foi fixado a um ângulo de 45° em relação a superfície testada e a ponta do lápis foi afiada abaixo do ângulo de 90° . Foram avaliados lápis da ponta mais suave (escala B) até a mais dura (escala H) (Figura 4). O valor de dureza máximo das pontas de lápis, que não deixaram vestígios de destruição no recobrimento, foi considerado o valor de dureza do recobrimento testado.

Figura 4 - Kit de avaliação para o teste de resistência de dureza ao lápis.



Fonte: Do autor (2021)

2.12 Ensaio de desintegração em solo

Considerando o estudo de recobrimento em papel, o ensaio de desintegração em solo foi adaptado a partir dos estudos desenvolvidos por Dalev et al. (2000) e Mendes et al.(2020). O solo foi colocado em potes plásticos até uma altura aproximada de 40 mm. As amostras circulares com diâmetro de 160 mm foram secas em estufa a 50°C por 24 h e pesados, posteriormente enterrados no solo a 10 mm de profundidade. Esse sistema foi acondicionado a 25°C e a água pulverizada duas vezes por dia para manter a umidade. As amostras foram retiradas após 0, 7, 15 e 30 dias, secas em estufas conforme descrito anteriormente e pesadas novamente. O esquema representativo deste ensaio pode ser observado na Figura 5. Os resultados foram obtidos, considerando a diferença de massas, conforme descrito na Equação 6.

$$\%M = [(m_i - m_f) \cdot 100] / m_i \quad \text{Eq.6}$$

Em que %M é a porcentagem de material desintegrado, m_i e m_f são a massa inicial e a final da amostra, respectivamente.

Figura 5 - Representação esquemática da construção do teste de desintegração em solo, realizado para os papéis com e sem recobrimento.



Fonte: Do autor (2021)

2.13 Propriedades de resistência mecânica

As propriedades mecânicas dos papéis recobertos foram avaliadas em um texturômetro (Stable Micro Systems, TATX2i, Inglaterra), seguindo a ASTM d882-00 com adaptações. Para o teste de tração, as amostras foram cortadas em dimensões de 10×100 mm e ajustadas às garras pneumáticas (A/TG) do equipamento. A distância entre as garras foi de 50 mm e a velocidade da tração foi de $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$. Os parâmetros determinados foram resistência à tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de Young (MPa). Para o teste de punctura, as amostras foram confeccionadas em dimensões de 30×30 mm e fixadas no suporte para a sonda. A distância entre a sonda e a amostra foi ajustada manualmente e a velocidade foi de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$, sendo determinado o parâmetro de força de punctura (N).

2.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais foram preparados e analisados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural — LME, no Departamento de Fitopatologia — DFP da Universidade Federal de Lavras. Os *stubs* foram revestidos por uma película de papel alumínio e colocada uma fita de carbono para fixar os papéis. Os papéis receberam banho de ouro em aparelho *sputtering* (Balzers SCD 050) para torná-las condutivas e adequadas para análise. As análises foram realizadas utilizando MEV LEO EVO 40, com captura de imagens em seções superficiais e transversais. O microscópio foi operado sob uma aceleração de tensão de 20 kV. As imagens geradas foram recolhidas e trabalhadas usando o programa Corel Draw 2018.

2.15 Estatística aplicada ao experimento

Foi aplicado o teste de Scott-Knott a 95% de confiança para avaliar as médias dos tratamentos em cada análise de barreira, e o teste de análise de componentes principais, também conhecido como PCA. A PCA, permitiu identificar a relação das características dos dados, por meio da redução e eliminação de sobreposições. Para todos esses testes foram utilizado o *Software R*.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Produção e caracterização das formulações de barreira

Para as características das formulações e o bom desempenho durante a aplicação valores de teor de sólido, viscosidade e gramatura foram consideradas para obter valores dentro da realidade industrial e uma aplicação real.

O primeiro passo foi a elaboração das formulações. Na Tabela 2, há informações referentes a caracterização das formulações, quanto ao teor de sólido, ao pH e à viscosidade.

Tabela 2 - Formulações contendo 3% de NFC e 50% de taninos (m/m) em relação aos polímeros.

Formulações	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)
Acácia Negra + Cera + 3% NFC	22,23 ± 0,05	7 ± 0,02	192 ± 2
Acácia Negra + BioL + 3% NFC	20,58 ± 0,34	7 ± 0,01	2.583 ± 28
Acácia Negra + Látex + 3% NFC	36,23 ± 0,13	7 ± 0,01	2.540 ± 19
Barbatimão + Cera + 3% NFC	27,83 ± 0,52	5 ± 0,37	3.000 ± 22
Barbatimão + BioL + 3% NFC	27,17 ± 0,6	5 ± 0,01	5.597 ± 16
Barbatimão + Látex + 3% NFC	43,87 ± 0,34	5 ± 0,02	3.632 ± 45
T. Catiônico + Cera + 3% NFC	23,54 ± 0,02	2 ± 0,01	280 ± 1
T. Catiônico + BioL + 3% NFC	23,28 ± 0,4	2 ± 0,01	1.020 ± 10
Cera + 3% NFC	22,79 ± 0,04	6 ± 0,04	96 ± 6
Biolátex + 3% NFC	18,18 ± 0,13	5 ± 0,44	2.123 ± 15
Látex + 3% NFC	30,06 ± 0,48	6 ± 0,24	1.700 ± 26

As combinações produzidas geraram misturas homogêneas, com dissolução dos taninos, livre de sólidos e de separação de fases ao longo de 24 h de repouso. Das combinações realizadas, foi descartada a mistura do tanino catiônico com o látex. Nesta mistura, o látex em suspensão reagiu com o tanino de pH ácido, coagulando o material, o que impossibilitou a sua aplicação.

Quanto ao teor de sólidos dos materiais, os maiores valores estão associados àqueles em que há presença de látex. A adoção de um baixo teor de NFC (3%), nesta pesquisa, se baseou nas observações realizadas por Rautkoski et al. (2015), em que as suspensões da NFC devem ser aplicadas com baixo teor sólido por causa de viscosidades elevadas, além disso é preciso considerar a quantidade de água que passa a fazer parte da formulação. Isso é relevante, pois, na prática, a maior quantidade de água durante a secagem dos recobrimentos implica o maior consumo de energia para consolidação e secagem do filme de barreira sobre o papel, o que pode elevar os custos para a produção industrial. Quando o teor de sólidos da NFC é elevado, o emaranhado de fibras resulta em alta floculação e o recobrimento não pode ser espalhado uniformemente no substrato (MOUSAVI et al., 2017), isso justifica o uso de menores proporções de NFC. A aplicação da NFC foi observada em outras pesquisas e indica que a sua adição reduz a porosidade da folha, gerando, por conseguinte, bons resultados para permeabilidade ao ar (SYVERUD; STENIUS, 2009), melhoria nos resultados de permeabilidade ao oxigênio para filmes (KUMAR et al., 2014) e nos

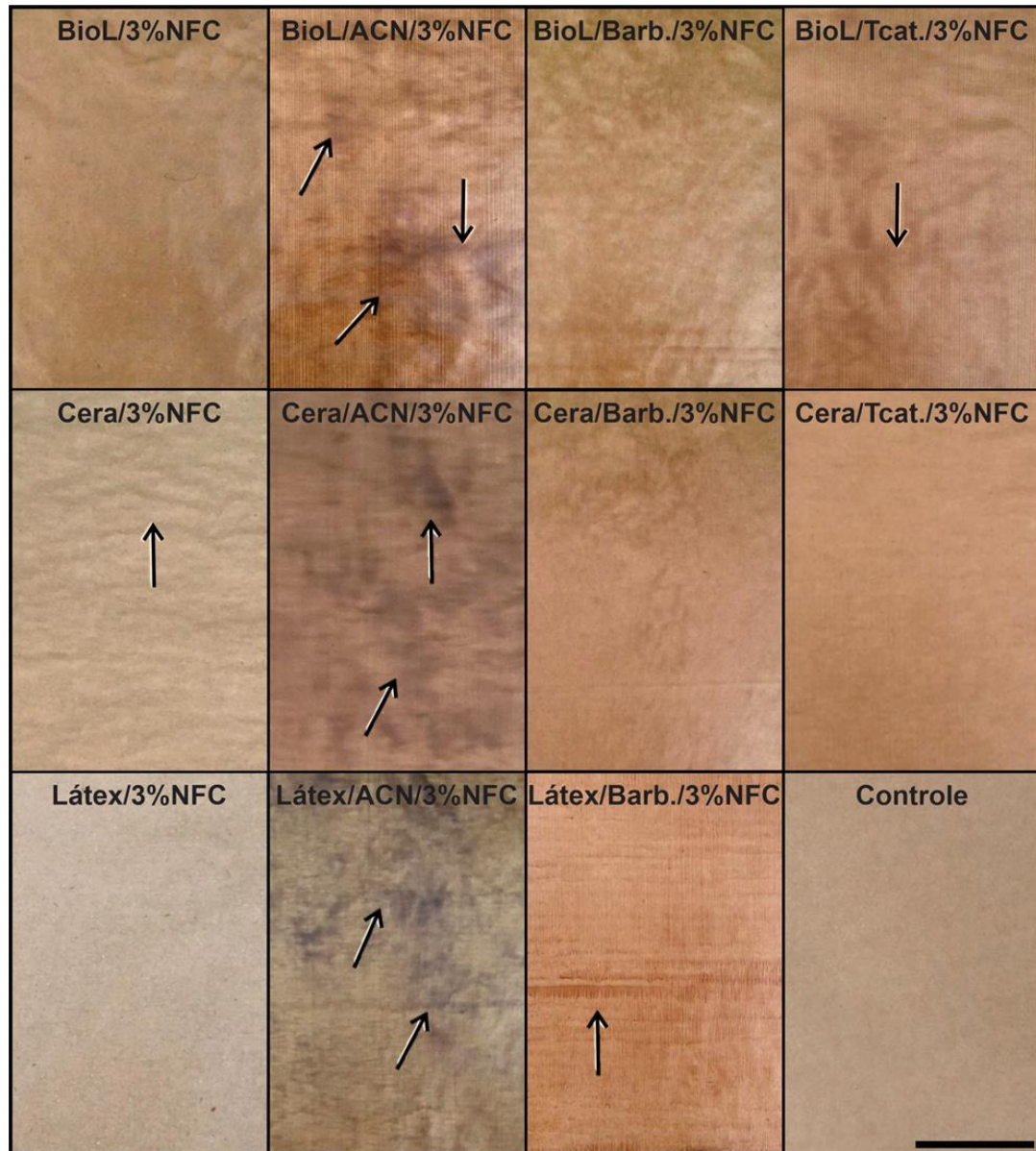
resultados de resistência ao óleo (YOOK et al., 2020), além de agregar melhorias em propriedades mecânicas (LAVOINE et al., 2014).

Os valores de pH são relevantes para compreender a interação entre as formulações, como também entre as camadas após aplicação no papel. Nas formulações avaliadas, a escala variou do ácido ao neutro. O tanino catiônico produziu meio ácido com pH ~ 2, aumentando a quantidade de íon H^+ na solução. Enquanto o tanino de acácia negra apresentou comportamento neutro com pH ~ 7 e do barbatimão com valores intermediários, pH ~ 5.

3.2 Recobrimento e caracterização dos papéis

O uso da máquina de recobrimento laboratorial possibilitou ajustar variáveis como velocidade e peso aplicado durante o recobrimento, permitindo maior uniformidade na distribuição das formulações sobre o papel. Foi fixada a gramatura de 15 g/m^2 para os papéis *Kraftliner* recobertos, sendo que esse valor da gramatura foi fracionado para a primeira camada ($8 \pm 1 \text{ g/m}^2$) e para segunda camada ($7 \pm 1 \text{ g/m}^2$). Na Figura 6, apresentam-se os papéis com a aplicação das formulações.

Figura 6 - Representação dos papéis *Kraftliner* (tamanho 210 x 297 mm) com recobrimento e sem recobrimento. Setas indicando locais de rugosidade e ondulações produzidos após a secagem do papel e pontos mais escuros indicando concentração de tanino durante o recobrimento. A barra de escala corresponde a 10 cm.



Fonte: Do autor (2021)

Nessa figura, as setas indicam pontos de rugosidade produzidos após a aplicação das formulações. Uma explicação para isso seria o excesso de água das formulações, devido ao baixo

teor de sólidos que provoca a rugosidade e encanoamento após a secagem do papel que absorve muita água e, durante a secagem, se danifica devido às tensões. Esse efeito pode provocar maior área superficial e produzir resultados alterados para alguns testes, como por exemplo, reduzir o valor do ângulo de contato devido aos espaços vazios da superfície.

Após a produção dos recobrimentos, os papéis foram caracterizados (Tabela 3) e, para melhor estruturação das discussões, esses resultados foram reportados nos tópicos seguintes.

Tabela 3 - Propriedades de barreira avaliadas nos papéis com recobrimento.

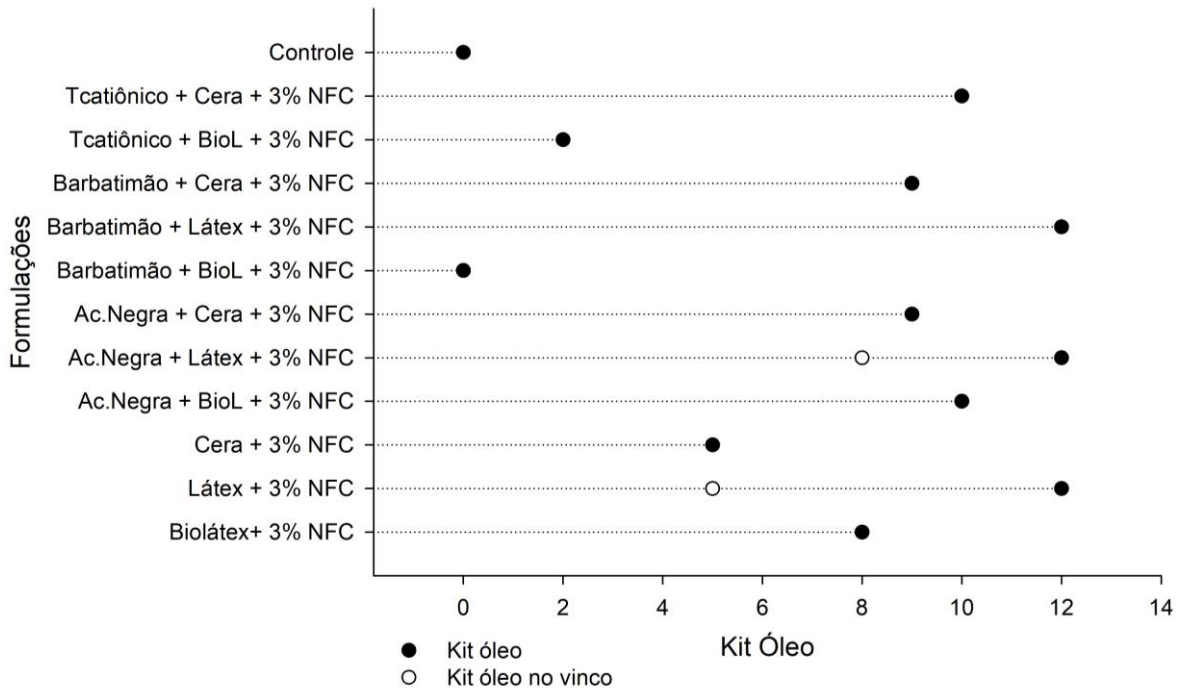
<i>Formulação</i>	<i>Kit óleo</i>	<i>Kit óleo no vinco</i>	<i>Cobb 120</i>	<i>Ângulo de Contato</i>	<i>Molhabilidade</i>	<i>Dureza ao lápis*</i>
<i>Acácia Negra + Cera + 3% NFC</i>	9	Falhou	120 ± 3	42 ± 4	0,74 ± 0,05	HB
<i>Acácia Negra + Látex + 3% NFC</i>	12	8	30 ± 1	65 ± 1	0,16 ± 0,07	F
<i>Acácia Negra + BioL+ 3% NFC</i>	10	Falhou	50 ± 2	55 ± 3	0,07 ± 0,01	10H
<i>Barbatimão + Cera + 3% NFC</i>	9	Falhou	102 ± 4	33 ± 1	0,00 ± 0,00	3B
<i>Barbatimão + Látex + 3% NFC</i>	12	Falhou	40 ± 2	69 ± 7	0,04 ± 0,02	9H
<i>Barbatimão + Biol + 3% NFC</i>	Falhou	Falhou	33 ± 1	64 ± 6	0,02 ± 0,01	7H
<i>T. Catiônico + Cera + 3% NFC</i>	10	Falhou	96 ± 2	55 ± 3	0,11 ± 0,01	7B
<i>T. Catiônico + BioL + 3% NFC</i>	2	Falhou	53 ± 2	82 ± 3	0,01 ± 0,00	5H
<i>Cera + 3% NFC</i>	5	Falhou	101 ± 4	45 ± 1	0,01 ± 0,00	7B
<i>Biolátex + 3% NFC</i>	8	Falhou	57 ± 4	61 ± 4	0,01 ± 0,04	3H
<i>Látex + 3% NFC</i>	12	5	4 ± 1	68 ± 3	0,02 ± 0,00	8H
<i>Controle</i>	0	Falhou	33 ± 1	99 ± 2	0,02 ± 0,01	-

* A escala de dureza varia do mais duro (10H), passando de valores intermediários (HB, F) até valores com dureza mais macia (10B).

3.2.1 Resistência à graxa (Kit óleo e óleo no vinco)

Para o teste Kit óleo, é válido destacar que quanto mais próximo do Kit 12, maior é a resistência ao óleo e que o papel *Kraftliner* (controle) utilizado não apresenta nenhuma barreira de resistência ao óleo. Os valores alcançados nesses testes apresentaram comportamentos diferentes com destaque para aqueles contendo látex que atingiram valor de Kit 12 (Figura 7). O ponto importante que a literatura ainda não apresenta é se a inclusão de aditivos, como os taninos, pode contribuir ou não com a barreira a óleo.

Figura 7 - Valores de Kit óleo e Kit óleo no vinco para os papéis com e sem recobrimento.

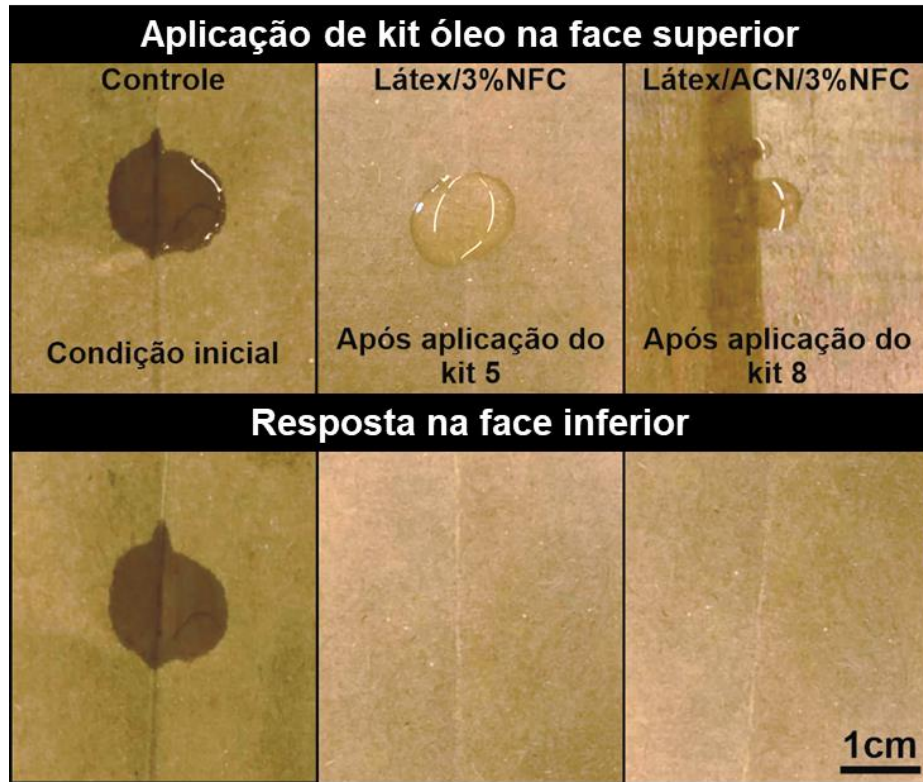


Fonte: Do autor (2021)

A incorporação de tanino nas formulações de recobrimento conseguiu promover aumento na resistência ao Kit óleo, com exceção as formulações de biolátex na presença de tanino catiônico e barbatimão. A adição de mais um componente biológico na formulação de recobrimento contribuiu para reduzir o impacto ambiental negativo.

Pode ser observado que a adição de NFC e de tanino ao látex conseguiu manter a característica de resistência ao óleo com valores de Kit 12. Além disso, essa formulação foi a única que conseguiu agregar valores de resistência ao óleo no vinco (Figura 8). As camadas do recobrimento com mistura de látex, 3% NFC e tanino de acácia negra, podem ter provocado a obstrução de poros existentes no papel e que poderiam ser considerados caminhos de permeação do óleo. Esse resultado não foi observado no artigo anterior (Artigo 1 desta tese) que apresentava aplicação de componente não sustentável como segunda camada (VP).

Figura 8 - Representação esquemática do teste Kit óleo no vinco nos papéis com recobrimento na presença e ausência de taninos. A face recoberta representa a superfície com recobrimento e a face não recoberta corresponde ao verso do papel onde foi adicionado a gota de óleo no vinco. A face não recoberta sem a mancha de óleo mostra a eficiência do recobrimento, não permitindo a permeação do óleo.



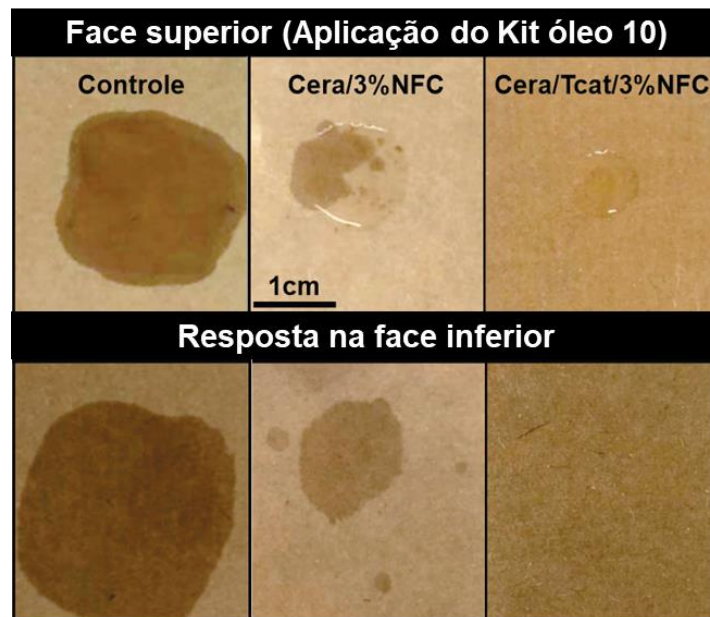
Fonte: Do autor (2021)

A flexibilidade presente na estrutura do látex, em conjunto com as NFC e com o aumento do teor de sólidos da formulação, contribuiu para elevar as características de barreira no vinco avaliadas, como pode ser observado na Figura 8.

A formulação controle na presença de cera apresentou barreira Kit 5, sendo a formulação com menor resistência ao óleo. A NFC presente na formulação pode ter penetrado no substrato preenchendo pontos com maior porosidade em vez de gerar a consolidação da camada de recobrimento sobre essa superfície (GROEN; AHLROOS, 1998), deixando os constituintes apolares da cera disponíveis para novas ligações, justificando o valor do Kit óleo encontrado. A

presença dos taninos possibilitou melhorar essas propriedades elevando os valores de Kit óleo para 9 e 10.

Figura 9 - Representação esquemática do teste Kit óleo no papel controle e nos papéis com formulação sem adição de taninos (cera e 3%NFC) e com tanino (cera, Tcat e 3%NFC). Ao adicionar tanino é possível visualizar que a face inferior não apresentou migração do óleo, apresentando resistência ao óleo para Kit 10.



Fonte: Do autor (2021)

Os grupamentos químicos existentes nos taninos se ligam aos sítios de ligação livre da cera e NFC, além disso podem depositar na superfície do papel maior quantidade de hidroxila livres, contribuindo para melhorar a barreira ao óleo. Aumentar o teor de sólido da formulação, garantindo a homogeneidade do recobrimento e redução dos poros, contribui para a boa cobertura da superfície, diminuindo, desse modo, a migração de óleo através do papel (MOUSAVI et al., 2017). Outros trabalhos registrados na literatura também apresentam o uso de formulações com características sustentáveis, como o de Song et al. (2015). Os autores utilizaram alginato de sódio e amido de batata na superfície de embalagens à base de papel e observaram desenvolvimento de

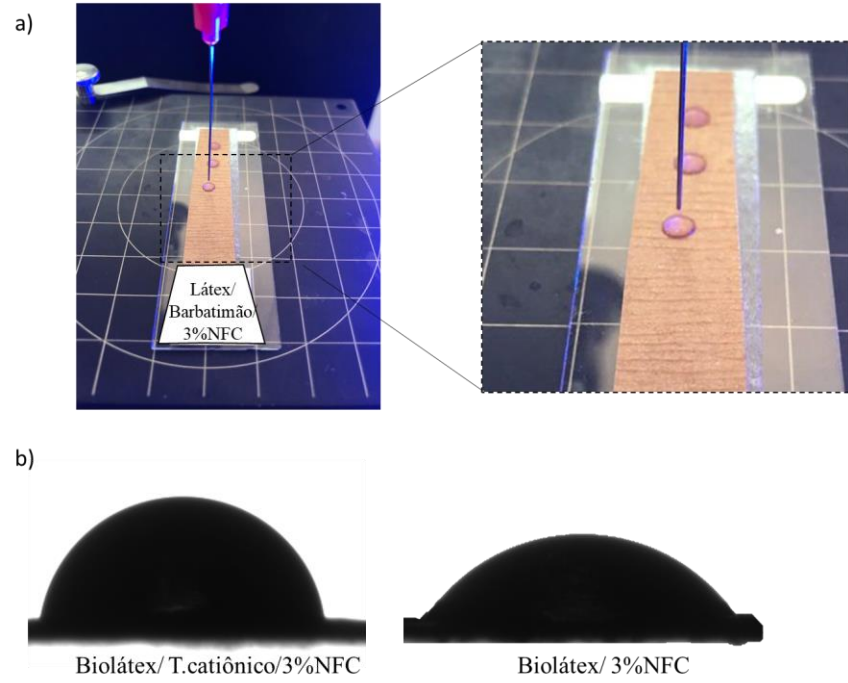
barreira ao óleo; o trabalho de Tyagi et al. (2018) fez uso de nanocritais de celulose, de montmorillonita e de proteínas, tal uso agregou propriedade de barreira ao óleo com Kit 6.

As formulações contendo biolátex apresentaram comportamentos diferentes na presença dos taninos. Isso pode ser observado para a formulação de biolátex com tanino de acácia negra que alcançou valor de Kit 10, melhorando a qualidade da barreira na presença do tanino; o biolátex com tanino catiônico reduziu a qualidade de barreira para Kit 2 e o biolátex com barbatimão não apresentou nenhuma resistência ao óleo. Esses efeitos podem estar relacionados a alguns fatores, como a reatividade do tanino utilizado, que pode ter apresentado modificações químicas estruturais ao reagir com o biolátex, como também a presença de partes hidrofílicas e hidrofóbicas existentes nos taninos, que poderiam afetar as características de polaridade quando expostas à superfície (MISSIO et al., 2018). O comportamento observado nessas formulações corrobora os resultados de ângulo de contato, molhabilidade e Cobb 120.

3.2.2 Barreira a Água: Ângulo de Contato, Molhabilidade, Teste Cobb 120 e Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água (TPVA).

A capacidade de absorção de água depende fortemente da química do recobrimento e do papel e suas interações, com isso foi investigado o efeito da adição dos taninos aos polímeros no valor de absorção de água do papel recoberto. Após o recobrimento, os papéis podem apresentar superfícies com característica hidrofílica ou hidrofóbica, e esse efeito pode ser avaliado a partir do ângulo que é formado da gota de água sobre o papel (THAKKER et al., 2013), como pode ser observado na Figura 10.

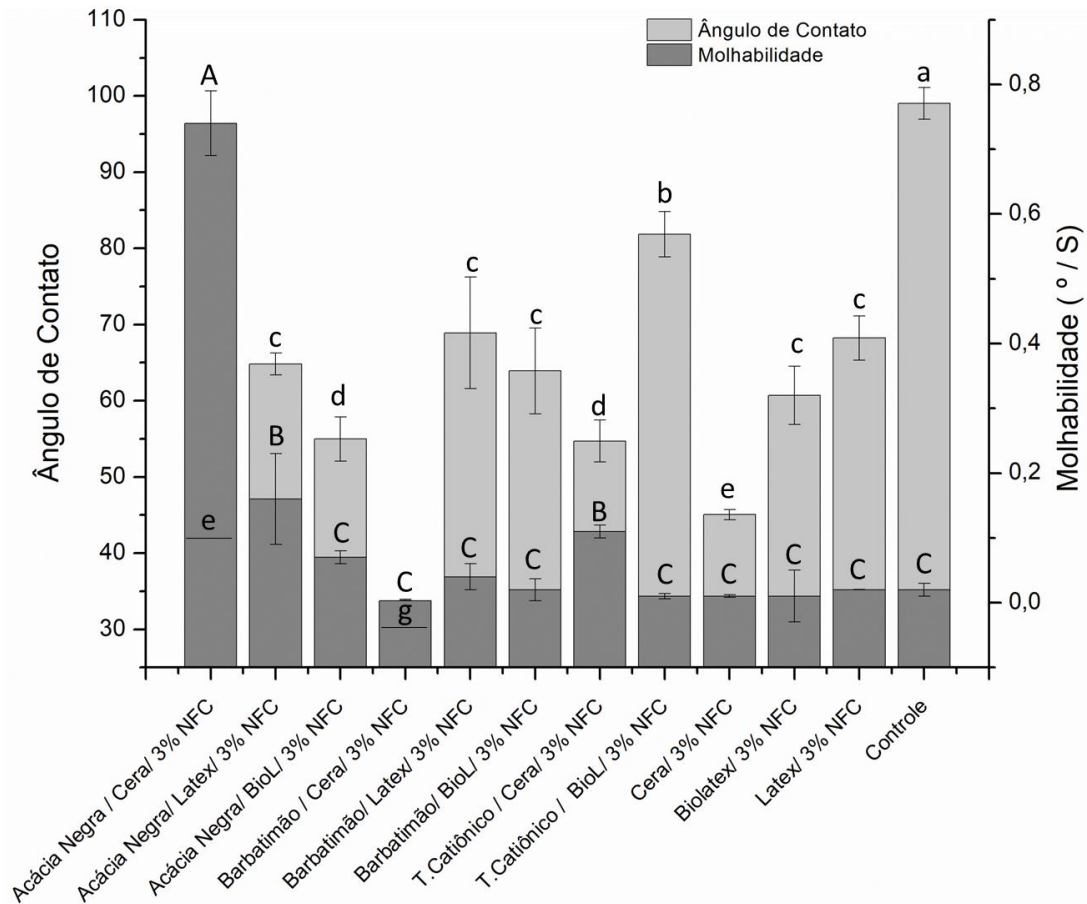
Figura 10 - a) Representação esquemática do teste de molhabilidade e ângulo de contato realizado no goniômetro e b) representação esquemática da alteração do ângulo de contato obtido na superfície do papel com e sem tanino.



Fonte: Do autor (2021)

A aplicação do recobrimento produziu ângulos de contato inferiores ao papel controle, indicando que a formulação aplicada na superfície do papel inseriu maior quantidade de grupamento químicos disponíveis para fazer ligação de hidrogênio com a água, justificando os menores ângulos formados (Figura 11). De acordo com Hubbe et al. (2017), os filmes produzidos com nanofibrilas de celulose, tem como limitação alta afinidade com a água, e esse efeito foi observado nas formulações com adição de 3% NFC, em que todas as aplicações apresentaram comportamento hidrofílico, diferindo, portanto, estatisticamente do controle.

Figura 11 - Valores de ângulo de contato e molhabilidade das formulações com 3% NFC.



Fonte: Do autor (2021)

Ao observar o efeito dos taninos nas formulações, a superfície com característica de maior tendência à hidrofobicidade foi apresentada pelas combinações biolátex + T.catiônico + 3% NFC, que geraram ângulo até 20° maior que a formulação de biolátex + 3%NFC, como mostra a Figura 10b. A presença do tanino permitiu a formação de ângulos mais definidos e com menor afinidade com a superfície do papel. Esse efeito sugere a redução da quantidade de grupos polares na superfície do papel, em virtude da ligação de hidrogênio com o tanino presente na formulação. A produção de superfícies hidrofóbicas em decorrência da presença de taninos também foi relatada nos trabalhos de Missio et al. (2018) e Ji et al. (2020). Além da força exercida pela presença de

ligações químicas fortes entre os taninos e as fibras da matriz, relatada por Ji et al. (2020), a estrutura molecular do tanino, em virtude da presença de grupos com afinidade hidrofílicas e hidrofóbicas, disponíveis na superfície do papel, são decisivas para alcançar melhores ângulos de contato e molhabilidade.

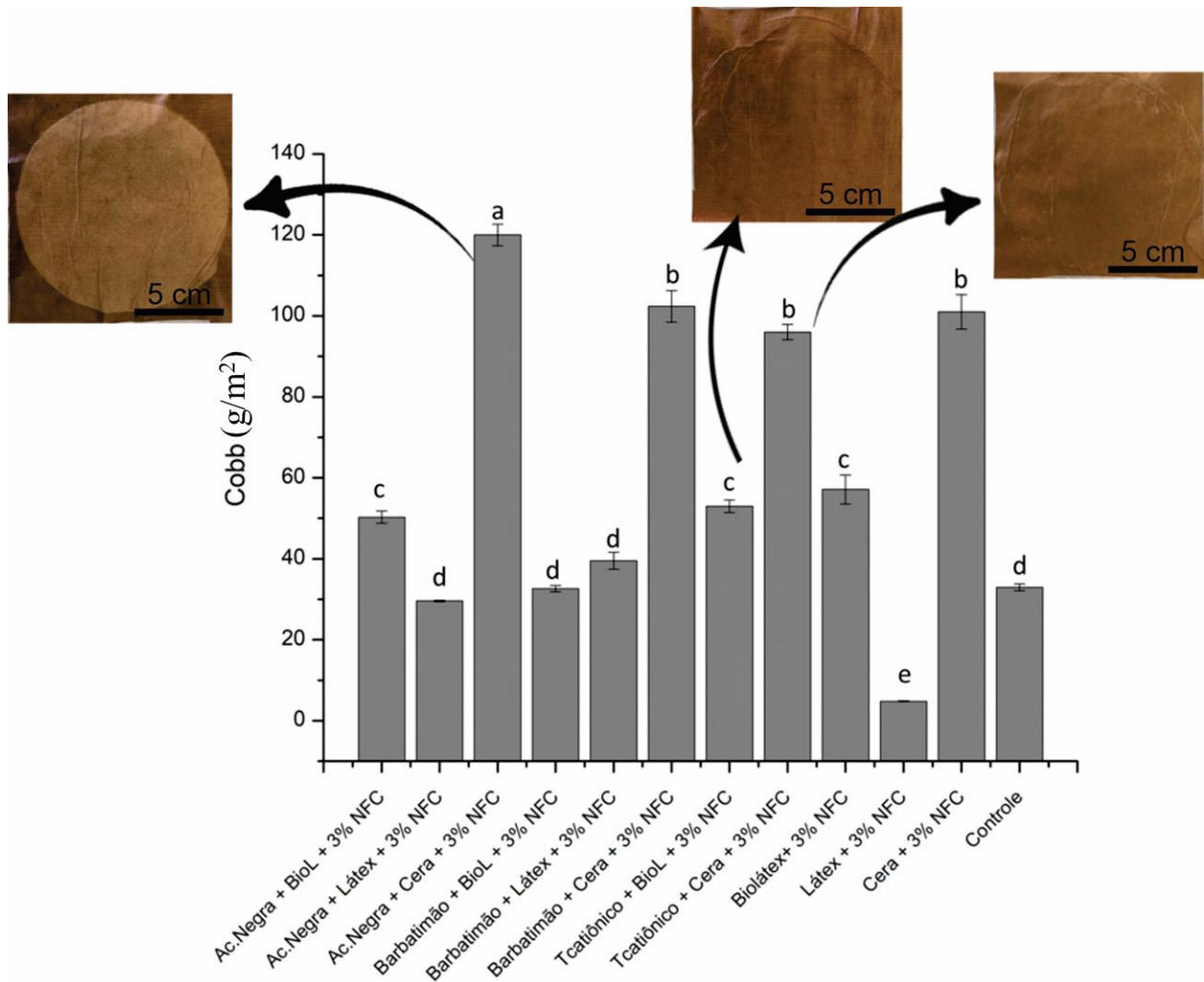
Outro ponto importante é que os papéis com recobrimento apresentaram valores de ângulo de contato inferiores ao controle. Isso pode ser justificado pelo fato de os papéis terem sido submetidos ao aumento da umidade durante o recobrimento e posterior secagem, produzindo rugosidade aos papéis. Embora não foi avaliado neste estudo, a rugosidade dos papéis é um ponto importante que deve ser considerado ao analisar ângulos de contato em qualquer superfície.

Para a molhabilidade, segundo a estatística, a maioria das formulações apresentou comportamento igual ao controle, com exceção para as formulações de acácia negra com cera, acácia negra com látex e tanino catiônico com cera que a interação da gota com a superfície recoberta apresentou elevada absorção de água.

No teste Cobb 120, as formulações promoveram aumento da absorção de água ao comparar com o controle (Figura 12). Estatisticamente, as formulações de látex com tanino de acácia negra e biolátex com tanino de barbatimão apresentaram comportamento iguais ao controle. Outro efeito importante observado é que, ao adicionar tanino de barbatimão no biolátex + 3%NFC, ocorreu redução de 42% no valor do Cobb, o que permitiu apontar a influência positiva desse tanino para essa propriedade de barreira. Esse resultado também pode ser sustentado pelo baixo valor de molhabilidade encontrado durante a análise. As demais formulações deste trabalho apresentaram valores elevados de absorção de água, resultante das interações intermoleculares dos materiais em análise com destaque para aquelas contendo cera.

A produção da emulsão de cera contém tensoativos, os quais são compostos químicos que apresentam, nas suas moléculas, uma extremidade polar e outra apolar que permite, portanto, afinidade com a água como também com lipídios (ZHU; FREE; YI, 2015). Essa propriedade, somada com a presença de NFC, pode ter potencializado a absorção de água pelos recobrimentos. Comportamento semelhante foram observados por Xu et al. (2016), em que a presença de NFC no recobrimento reduziu a resistência à água dos papéis com recobrimento.

Figura 12 - Valores de Cobb 120 para os papéis com adição de 3% de NFC nas formulações de recobrimento.



Fonte: Do autor (2021)

As taxas de transmissão de vapor de água das folhas de papel foram medidas, e os resultados foram demonstrados na Tabela 4. A aplicação do recobrimento no papel conseguiu reduzir a transmissão de vapor sendo observado para alguns tratamentos em estudo.

Tabela 4 - Valores médios de TPVA e PVA dos tratamentos em estudado.

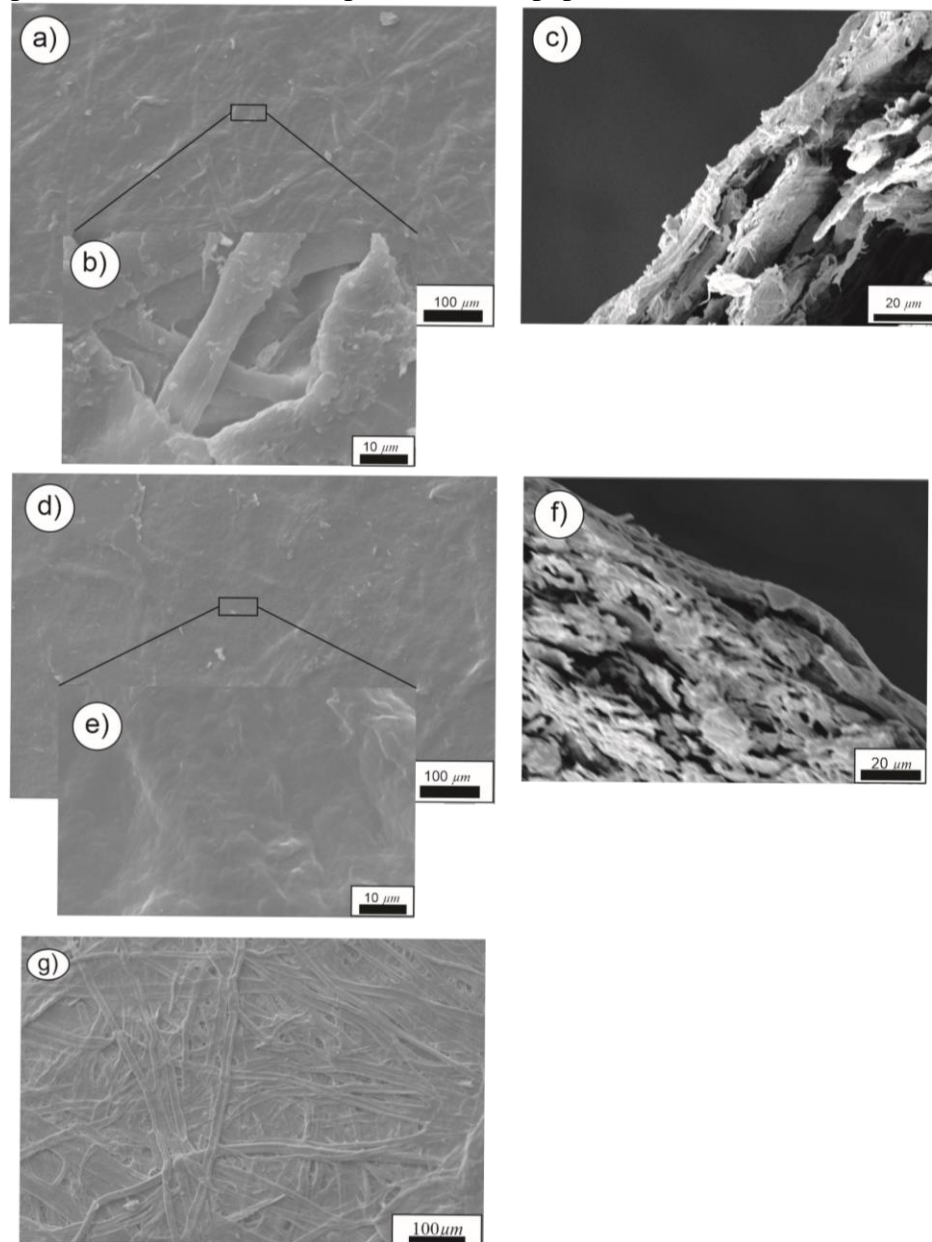
TRATAMENTOS	TPVA (g/m ² .dia)	PVA (g.mm/dia.m ² .kpa)
-------------	---------------------------------	---------------------------------------

Barbatimão + Biolátex+ 3% NFC	1.211	±	6	27	±	1
Tcatiônico + Biolátex+ 3%NFC	1.412	±	63	33	±	1
Acácia negra + Biolátex+ 3% NFC	1.284	±	70	31	±	1
Barbatimão + Cera+ 3%NFC	387	±	71	8	±	2
Acácia negra + Cera+ 3%NFC	532	±	80	11	±	4
Tcatiônico+ Cera+ 3%NFC	1.071	±	64	23	±	1
Acácia negra + Látex+ 3% NFC	958	±	85	21	±	2
Barbatimão + Látex+ 3% NFC	917	±	87	22	±	3
Cera+ 3% NFC	725	±	95	16	±	5
Látex+ 3% NFC	733	±	77	16	±	1
Biolátex+ 3% NFC	1.310	±	67	31	±	2
Controle (sem recobrimento)	1264	±	45	30	±	1

A cera de carnaúba, em virtude da presença de ácido graxo e dos altos teores em ésteres de álcoois na constituição química, tende a elevar a hidrofobicidade, fornecendo barreira química para absorção de vapor de água, gerado pela presença de polaridade oposta com a água (KHWALDIA, et al. 2005; KHWALDIA, 2010, p.15). Com isso, a cera é capaz de reduzir a transpiração e contribuir no prolongando a vida útil de alimentos (MATTOS et al., 2017). Esse efeito foi observado neste estudo, em que as formulações com cera de carnaúba apresentaram os menores valores de TPVA (725 g/m².dia) e, após a adição de taninos de acácia negra e barbatimão, houve redução da taxa de absorção em 27% e 47%, respectivamente. Um dos aspectos que podem ter gerado melhoria na propriedade de barreira ao vapor de água além das barreiras químicas foram as barreiras físicas, que podem ser atribuídas ao preenchimento de poros e de espaços vazios entre as fibras de celulose presentes na estrutura dos papéis, em virtude do aumento da quantidade de sólidos totais depositados, o que permite elevar a densidade devido ao enchimento de pequenas moléculas de tanino (LI et al.,2019). Esse efeito pode ser observado na Figura 13, na qual apresentam-se imagens de MEV, mostrando maior recobrimento da superfície do papel na presença de tanino de barbatimão quando comparado com a mesma formulação na ausência de tanino. Papéis com aplicação de barreira que geram menores TPVA, segundo Ji et al. (2020), podem impedir a transferência de umidade entre eles e o meio ambiente, protegendo assim os materiais embalados. A redução do TPVA com aplicação de cera de carnaúba foi observada nos trabalhos de Khwaldia et al. (2005), Zhang et al. (2014) e Despond et al. (2005), que fizeram a combinação de camadas

de cera de carnaúba e quitosana e por Matos et al. (2018) ao depositar apenas cera de carnaúba sobre o papel.

Figura 13 - Imagens de MEV da superfície e corte transversal de papéis com recobrimento de cera e NFC (a, b, c), em que se observa maior disposição de fibras na superfície da imagem b; papéis com recobrimento de cera, tanino de barbatimão e NFC (d, e, f), em que se observa maior recobrimento da superfície com as fibras menos visíveis; g) representa o papel controle, mostrando a porosidade do papel.

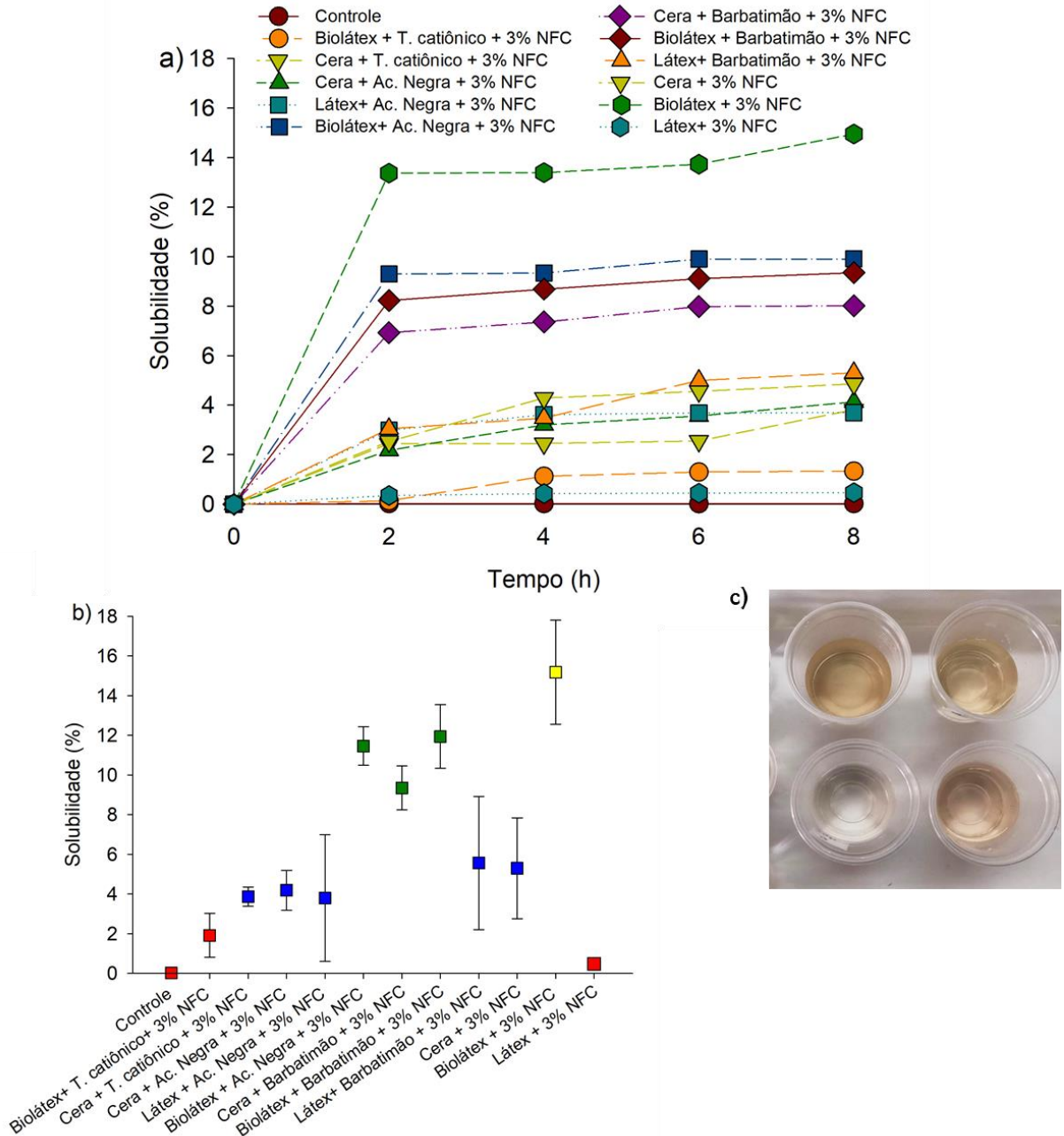


Fonte: Do autor (2021)

3.2.3 Solubilização em água dos papéis com aplicação de barreiras

A avaliação da solubilização dos recobrimentos nos papéis foi realizada durante 24 h, sendo que, nas 8 primeiras horas, os recobrimentos foram avaliados a cada duas horas, como mostra a Figura 14a e após as 24 h a Figura 14b apresenta o gráfico com estatística inclusa e indicado por cores. A solubilização em água apresenta de maneira simples a perda do recobrimento ao ficar totalmente submerso em água. Após a avaliação, as formulações que apresentaram perda do recobrimento estavam com água de coloração mais escura (Figura 14c). No teste de solubilização em água, a avaliação pode ser realizada sob duas perspectivas diferentes. Primeiro, do ponto de vista ambiental, a facilidade do recobrimento em perder massa indica que rapidamente o material irá se desfazer e se decompor no ambiente. Por outro lado, a resistência do recobrimento, no possível contato com água, indica a capacidade do recobrimento em se manter nos papéis e continuar exercendo suas funções de barreira.

Figura 14 - Avaliação da solubilização do recobrimento em água durante 24 horas. a) Avaliação da perda percentual de massa durante as 8 primeiras horas, b) Avaliação da perda percentual de massa durante 24 h e análise estatística em gráfico indicado por cores e c) imagem representativa da coloração da água como resultado da solubilização das formulações após o período avaliado.



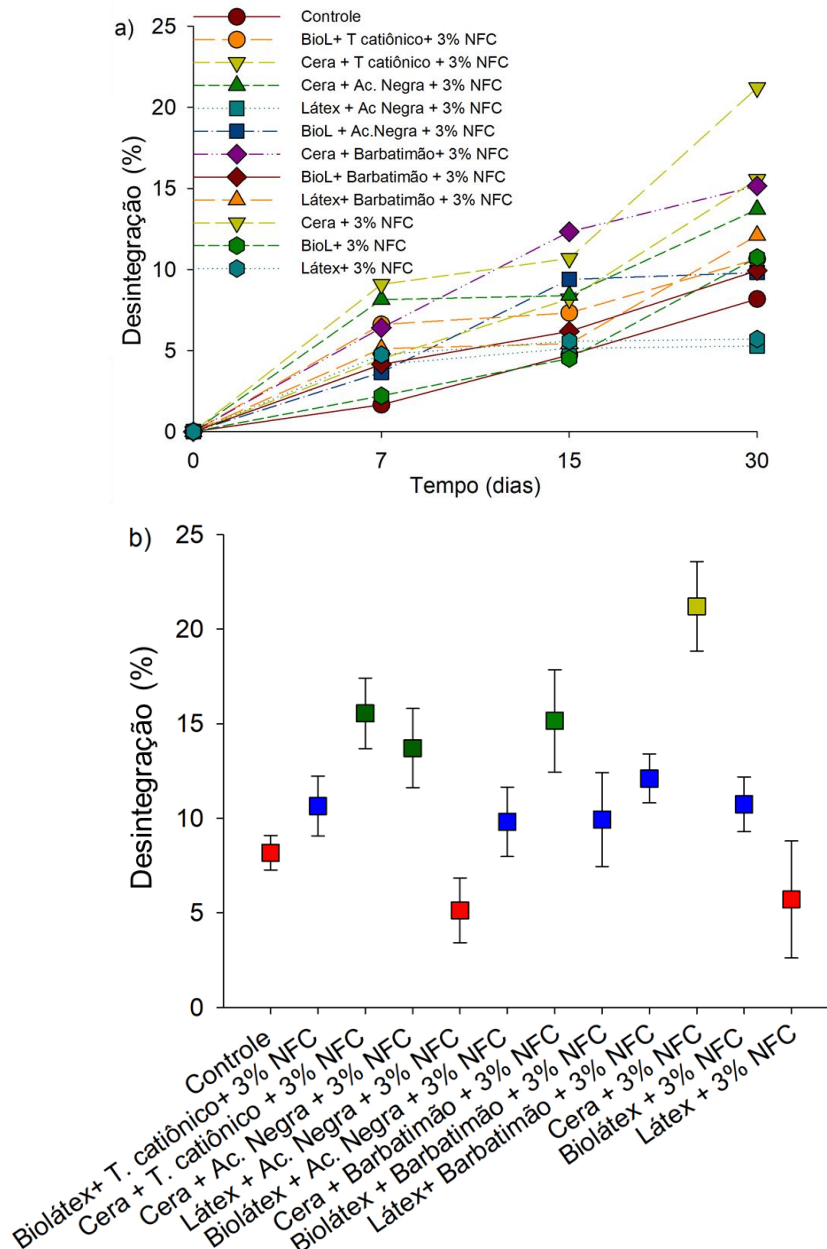
Fonte: Do autor (2021)

A maior percentagem de solubilização das formulações ocorreu nas primeiras 2 h avaliadas, sendo os demais intervalos de tempos com mudanças menos abruptas. A formulação de biolátex + 3% NFC apresentou a maior solubilização nas 24 h avaliadas, sendo estatisticamente diferente das demais. Entretanto, ao se adicionar taninos nessas formulações, a solubilização chegou a reduzir aproximadamente 12% na presença de tanino catiônico, o que permite considerar uma formulação com maior resistência à solubilização em água. Esse resultado, do ponto de vista da estatística, foi igual ao comportamento observado no controle e no látex + 3% NFC (Figura 14b). Pela explicação química, como já abordado anteriormente, os cátions provenientes do tanino catiônico, com as hidroxilas das NFC, se ligam por pontes de hidrogênio, reduzindo a quantidade de sítios de ligações livres, gerando maior dificuldade para a perda de recobrimento durante a análise de solubilização em água. Para as formulações de látex +3% NFC com taninos, a solubilização em água aumentou ao se comparar com a mesma formulação na ausência de tanino. Nesse caso, o aumento de hidroxila livre contribui para formação de ligação de hidrogênio com água, favorecendo, por conseguinte, a perda do recobrimento. Comportamento similar foi observado para as análises das mesmas formulações em ensaio de desintegração.

3.2.4 Ensaio de desintegração em solo dos papéis com aplicação de barreira

Para avaliar o comportamento do recobrimento dos papéis no ambiente, foi realizado o ensaio de desintegração, por meio da solubilização em solo. Para isso, foi utilizada uma abordagem quantitativa por meio do peso amostral ao longo do tempo. Na Figura 15a, mostra-se a variação de massa (%) ao longo do tempo; e, na Figura 15b, a análise estatística separada por cores.

Figura 15 - a) Avaliação da solubilização do recobrimento em solo durante 30 dias. b) Avaliação da perda percentual de massa durante 30 dias e análise estatística em gráfico indicada por cores.



Fonte: Do autor (2021)

Após o período de 7 dias, todos os tratamentos apresentaram perda de massa para o solo. As formulações na presença de cera apresentaram as maiores percentagens na desintegração com

o passar dos dias. Vale destacar que, na ausência de tanino, a formulação de cera apresentou maior perda de recobrimento para o solo, sendo estatisticamente diferente dos demais tratamentos (Figura 15b). Isso pode ter sido gerado em virtude da maior interação das moléculas de água com os sítios de ligações livres existentes na formulação de cera com as NFC, situação esta que tende a sofrer redução dessas interações quando há taninos nas formulações. Com a adição de taninos nas formulações de cera, o comportamento de perda de massa foi estatisticamente igual entre elas.

Situação oposta foi observada para as formulações contendo látex. O látex, como material derivado do petróleo, apresentou baixos valores de percentagem de desintegração. Porém, ao adicionar tanino de barbatimão, pode-se ter aumentado a proporção de hidroxila livres, permitindo, assim, maior interação com moléculas de água do solo, gerando maior perda do recobrimento do papel no solo. O tanino, nesse caso, atuou como facilitador da desconstrução do recobrimento do papel, aumentando, desse modo, a percentagem de massa perdida para o solo. Do ponto de vista da estatística, a adição de barbatimão ao látex contribuiu para elevar a percentagem de desintegração e alcançou valores similares aos tratamentos com biolátex.

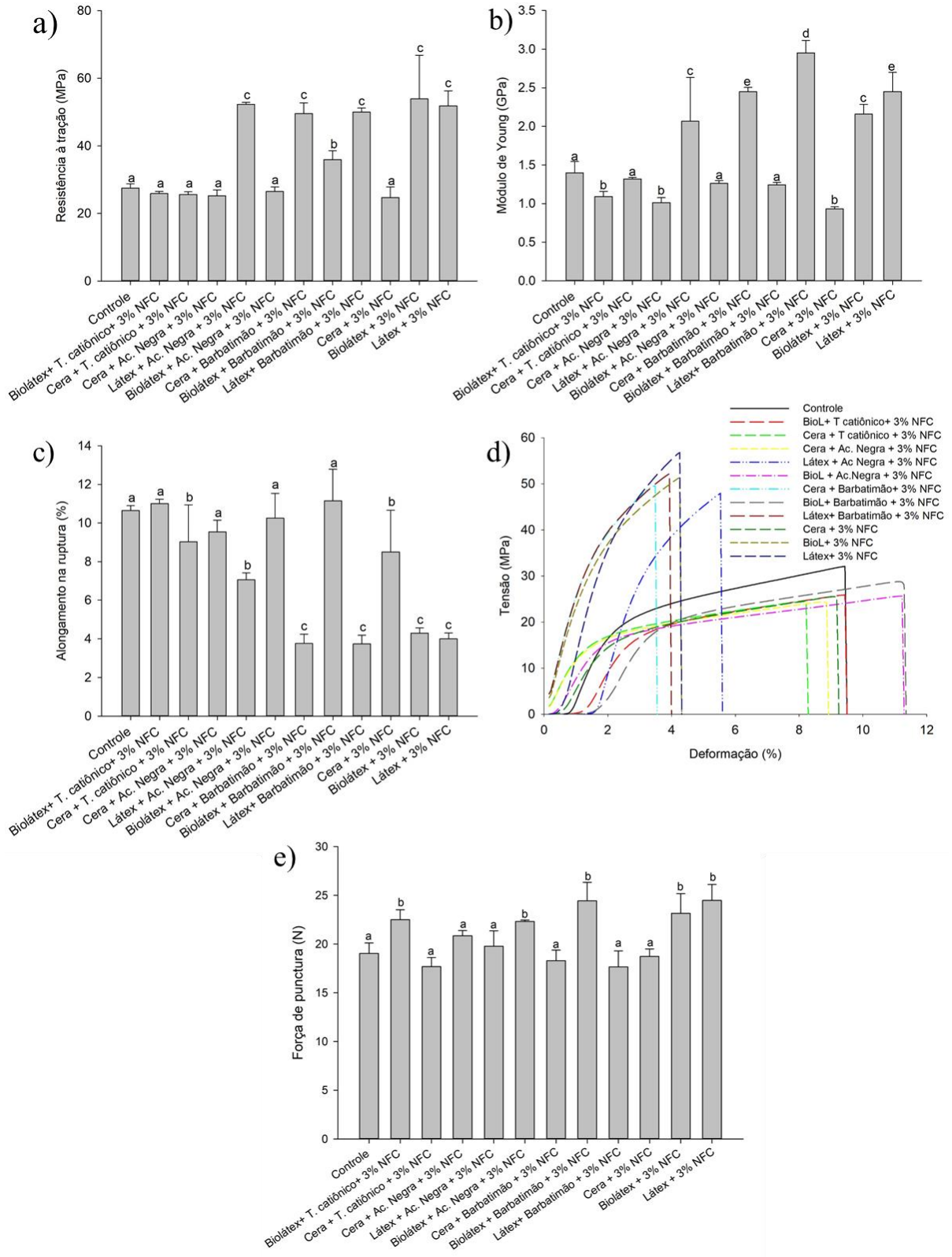
3.2.5 Dureza ao lápis dos recobrimentos

As formulações com cera permaneceram com a propriedade de dureza reduzida, os valores estão concentrados na escala B (Tabela 3). A presença do acrilato na composição do látex tende a elevar a dureza do recobrimento ao papel (AUCLAIR et al., 2018; COBAJ et al., 2021), entretanto, após a adição do tanino de acácia negra, a dureza reduziu para classificação F, podendo esse tanino ter suprimido a ação do componente químico acrilato nessa reação e, assim, ter comprometido a dureza da formulação ao papel. Enquanto para o mesmo tanino, na presença do biolátex, a dureza do recobrimento chegou ao valor máximo de 10H. Os valores elevados de resistência ao lápis podem estar relacionados às ligações de H entre os grupos hidroxilas da celulose e a matriz (LEE et al., 2014; GAN et al., 2019), dificultando o rompimento e a retirada do recobrimento na superfície do papel quando submetido à fricção do lápis.

3.2.6 Ensaios mecânicos dos papéis com aplicação de barreira

Com o recobrimento dos papéis, a dúvida sobre a sua influência nas propriedades mecânicas foi questionada, afinal conhecer tais propriedades é de grande importância para aplicação em embalagens. Assim, as propriedades mecânicas dos papéis recobertos e sem recobrimento foram analisadas em termos de alongamento, força máxima na ruptura, rigidez e punctura. Os resultados são apresentados na Figura 16. Todos os parâmetros mensurados conseguem prever propriedades importantes de resistência dos papéis com recobrimento quando sob tensão.

Figura 16 - Gráficos das propriedades mecânicas realizadas nos papéis com e sem recobrimento, em que: a) resistência à tração; b) módulo de Young; c) alongamento na ruptura; d) tensão vs. deformação; e e) força de punctura.



As propriedades mecânicas dos sistemas de papel *Kraftliner* com adição das formulações são controladas pela matriz da fibra de celulose, porém com a adição de camadas de recobrimentos essas propriedades mecânicas podem sofrer alterações positivas ou negativas. É válido destacar que as respostas aos ensaios mecânicos mudam conforme os materiais usados. Baseados nisso, alguns trabalhos relatados na literatura buscam o aprimoramento das propriedades mecânicas em diversas matrizes (WANG et al., 2020; BERGEL et al., 2017; REN et al., 2017).

A resistência à tração informa a capacidade do papel à base de celulose resistir antes de romper sob tensão (Figura 16a). Comportamentos estatisticamente iguais e superiores ao controle foram observados para os tratamentos com biolátex na ausência de taninos, com látex na presença e na ausência de taninos, e para o tratamento com formulação de cera e barbatimão. O destaque da resistência atribuída às formulações contendo látex pode ser relacionado à presença de acrilato na sua composição. Observações realizadas por Auclair et al. (2018) apontam que a presença do acrilato tende a formar ligações químicas com a matriz durante a polimerização, resultando em um composto mais rígido, esse efeito também pode ser observado para os resultados contendo látex nas análises de MOE e de tensão. A presença do tanino de barbatimão com cera possibilitou agregar maior resistência na composição do papel, aumentando em 100% ao comparar com o papel recoberto de cera na ausência de tanino. Esses tratamentos com maior resistência, apresentaram menores variações de comprimentos no alongamento na ruptura (Figura 16c), diferindo estatisticamente dos demais tratamentos que apresentaram maior variação no comprimento antes da ruptura. Embora os demais taninos mantiveram estatisticamente iguais ao controle, sem aumento de resistência à tração, infere-se que as estruturas químicas entre as fibras de celulose da matriz foram preservadas mesmo após a adição de taninos. Esse mesmo efeito não foi observado nos demais trabalhos encontrados na literatura, em que alguns autores já relataram redução da resistência à tração após a adição de taninos, como Ji et al. (2020), que observaram a redução no índice de rigidez à tração do papel, e Olejar, Ray e Ricce (2014), que observaram a redução de 18% no índice de tração com adição de 3% de tanino de uva à etilcelulose. Um dos fatores que podem explicar esse efeito é a competição das ligações de hidrogênio nas fibras de celulose, após a adição dos taninos (JI et al., 2020).

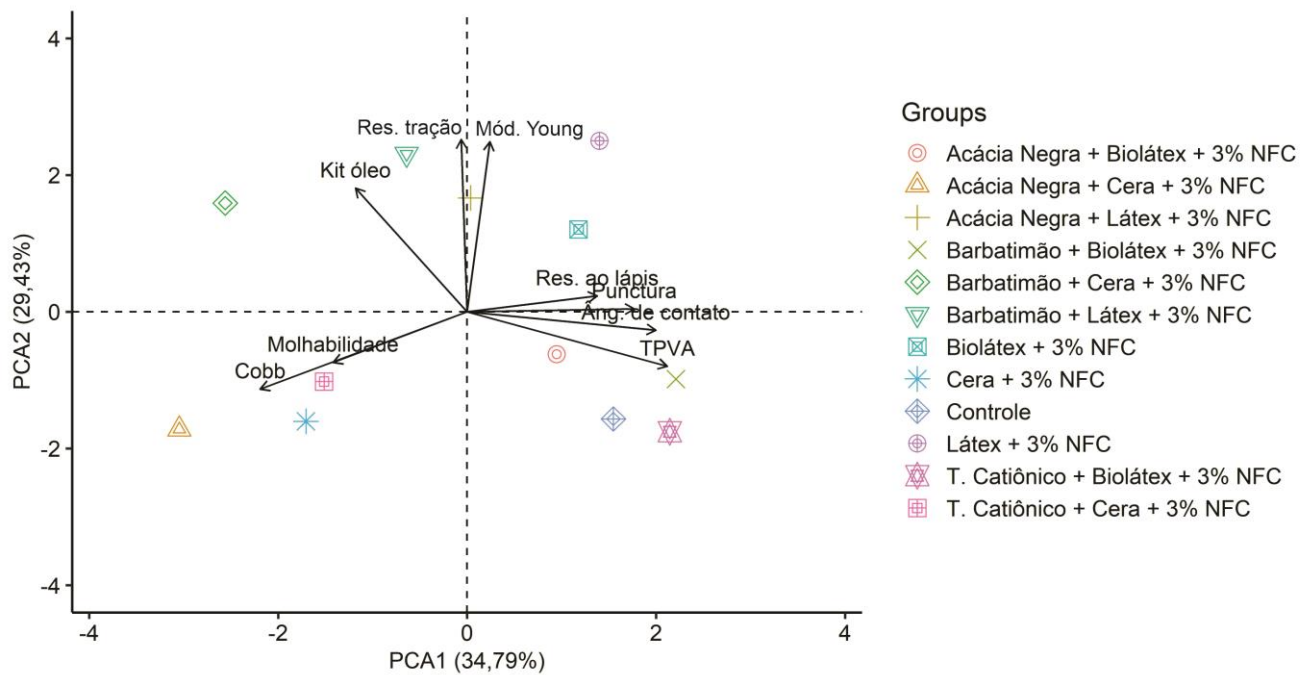
A adição de tanino de barbatimão nas formulações com presença de látex e cera favoreceu o aumento do módulo de Young/elasticidade (MOE) ao comparar com as mesmas formulações na ausência de tanino, resultando em material mais rígido (Figura 16b), afinal quanto maior for este módulo mais rígido será o material e menor será a deformação elástica resultante da tensão (CALLISTER, 2002, p.4). Esse efeito corrobora os dados obtidos na Figura 16d, em que foi possível observar a formação de dois grupos. Um grupo que apresentou maior rigidez sob tensão (Látex + Ac. Negra+ 3%NFC; Látex+ Barbatimão+ 3%NFC; Látex + 3%NFC; Cera+ Barbatimão + 3%NFC e Biol + 3%NFC), sendo o mesmo grupo que apresentou maior MOE. E o outro grupo que apresentou maior deformação (Controle; Biol + Barbatimão + 3%NFC; Biol + T.catiônico + 3% NFC; Biol+ Ac.Negra + 3%NFC; Cera + T.catiônico + 3% NFC; Cera+ Ac.Negra + 3%NFC; Cera + 3%NFC) e menor MOE. O aumento do MOE está relacionado com as ligações intermoleculares geradas nos papéis, que, por meio da adição do tanino junto ao polímero em que está disperso, provocou modificações químicas na estrutura do papel e, conseqüentemente, aumentando a rigidez e no caso daquelas contendo látex, conta com a presença do acrilato. Entretanto, esse mesmo efeito não foi observado em todas as formulações, que produziram comportamentos inferiores e estatisticamente diferente do controle. Esse efeito pode estar associado à menor resistência das interações entre as fibras na matriz do papel provocado pelos componentes dos recobrimentos impregnado na estrutura superficial da celulose.

Em geral, espera-se que a adição de NFC no recobrimento aumente suas propriedades mecânicas. Na avaliação da punctura (Figura 16e), as formulações constituídas de biolátex apresentaram maior resistência em conjunto com a formulação de látex 3% NFC. A força de punctura para o látex foi ligeiramente reduzida com a adição de taninos. Quimicamente, a presença dos taninos pode ter competida pelas ligações de hidrogénio entre NFC e a matriz de celulose e o látex, deixando o papel produzido com menor resistência à perfuração. Já as formulações constituídas pelo biolátex apresentaram, em sua totalidade, maior força de punctura. Esses resultados corroboram os resultados de resistência ao lápis em que as mesmas formulações apresentaram maior aderência do recobrimento no papel, com os 3 taninos avaliados.

3.3 Análise de componentes principais (PCA)

Com base na Figura 17, foi possível notar que o primeiro componente (PCA1) explicou 34% da variabilidade dos dados, e 29% foram explicados pelo segundo componente (PCA2), os quais representaram 63% da variância. Assim, pode-se dizer que o mapa perceptivo dimensional foi adequado para avaliar a correlação entre as variáveis estudadas e suas tendências em relação aos tratamentos avaliados.

Figura 17 - Análise de PCA das propriedades de barreiras em papéis recobertos com formulações em presença de taninos.



Fonte: Do autor (2021)

No quadrante inferior esquerdo do mapa perceptivo, os autovalores correspondentes às formulações de Acácia Negra + Cera + 3% NFC, Cera + 3% NFC e T. Catiônico + Cera + 3% NFC indicaram que estes tratamentos proporcionaram maiores autovetores para molhabilidade e Cobb 120, ou seja, aumentando a afinidade dos papéis recobertos com a água. Já no quadrante inferior

direito, o Controle e as formulações compostas por Acácia Negra + Biolátex + 3% NFC, Barbatimão + Biolátex + 3% NFC e T. Catiônico + Biolátex + 3% NFC agruparam-se como os recobrimentos com os menores valores de Cobb e molhabilidade e os maiores valores para resistência ao lápis, resistência à punctura, ângulo de contato e TPVA.

A dispersão dos autovalores relativos aos recobrimentos representados pelas formulações contendo Acácia Negra + Látex + 3% NFC, Barbatimão + Látex + 3% NFC, Biolátex + 3% NFC e Látex + 3% NFC foi elevada (quadrante superior direito). Porém, com base na análise dos autovetores, foram observados, para estes recobrimentos, os maiores valores para resistência à tração e ao módulo de Young. Enquanto, no quadrante superior esquerdo, os autovalores dos recobrimentos contendo Barbatimão + Cera + 3% NFC e Barbatimão + Látex + 3% NFC apresentaram maior resistência à penetração de óleo, com base no autovetor do Kit óleo.

De modo geral, com a PCA, foi possível observar as tendências inversamente proporcionais entre os parâmetros de molhabilidade, Cobb 120 e os parâmetros de resistência ao lápis, punctura, ângulo de contato e TPVA. Esse efeito foi mais proeminente para os recobrimentos em que as formulações continham cera na composição.

Tendo em vista a melhoria das propriedades mecânicas dos papéis, pode-se inferir que as matrizes de biolátex e látex e as combinações látex + tanino de acácia negra e látex + tanino de barbatimão resultaram nas melhores interações com as NFC. Isso ocorreu, provavelmente, pelo estabelecimento de ligações de H interfibrilares e entre as matrizes supracitadas ao longo dos grupos -OH da cadeia de celulose (SILVA et al., 2021). Com isso, houve redução do deslizamento das NFC da matriz e aumento da rigidez do papel com a adição dos recobrimentos em questão (BENÍTEZ et al., 2013; YANG; XU, 2017).

A melhoria das propriedades de barreira neste tratamento também está relacionada a esses aspectos. Devido à estrutura tridimensional e às dimensões nanométricas das NFC, ocorre a ocupação dos espaços vazios da matriz de forma mais eficiente, aumento da densidade e redução da porosidade (CRUZ et al., 2022). Por sua vez, recobrimentos com essas características dificultam a difusão de vapor de água através do papel.

As combinações entre biolátex + tanino de acácia negra, biolátex + tanino de barbatimão e biolátex + tanino catiônico resultaram em menor resistência mecânica e decréscimo nas

propriedades de barreira. Isso pode ser explicado pela distribuição menos homogênea das NFC nas matrizes, que, por sua vez, pode ter resultado na formação de agregados isolados e no aumento da porosidade, favorecendo a difusão de vapor de água. Provavelmente, isso ocorreu em detrimento da menor miscibilidade das NFC em função da maior viscosidade das misturas. Isso também contribui para que as ligações de H estabelecidas entre nanofibrilas e matriz sejam mais suscetíveis à ruptura quando comparadas às formulações citadas no parágrafo anterior.

3.4 Influência da redução gramatura do recobrimento nas propriedades de barreira dos papéis

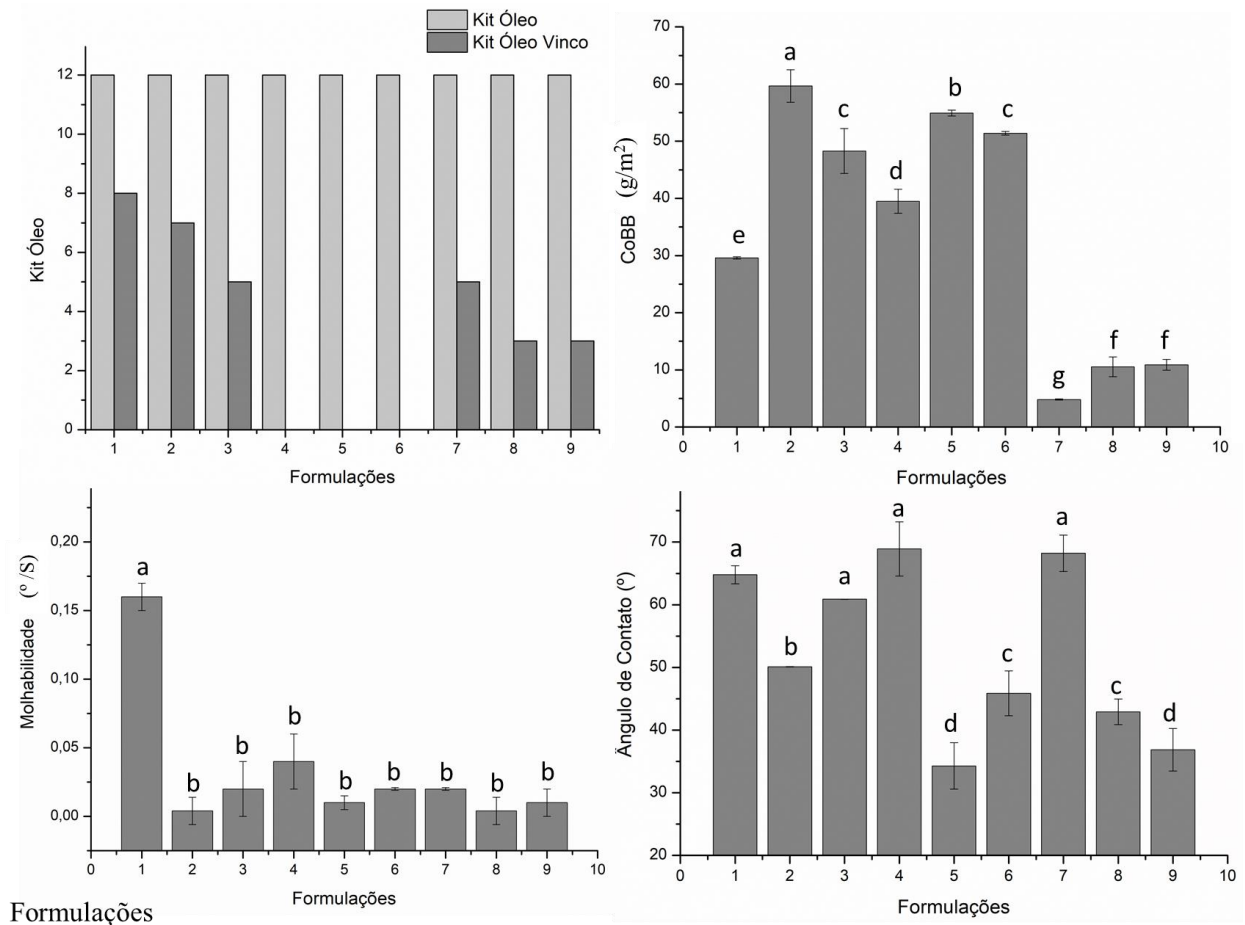
O estudo da gramatura permite enxergar a resposta das barreiras avaliadas em gramatura inferiores, reduzindo a quantidade de material, gerando economia ao mesmo tempo que buscar manter ou até mesmo melhorar as características do papel produzido. Para as formulações contendo NFC, também foi avaliado o impacto da redução das gramaturas em algumas propriedades do recobrimento, como é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5- Fracionamento da gramatura em cada camada para obtenção da gramatura total.

	15 g/m ²		12 g/m ²		9 g/m ²	
	1 ^a camada	2 ^a camada	1 ^a camada	2 ^a camada	1 ^a camada	2 ^a camada
LÁTEX/ AC. NEGRA	6,30	8,82	5,62	6,36	4,66	3,54
LÁTEX/BARBATIMÃO	8,88	7,10	7,93	5,24	6,12	3,64
LÁTEX	8,80	6,20	4,75	8,69	4,10	5,00

Os valores de Kit óleo permaneceram 12 em todas as gramaturas avaliadas. Isso sugere que a adição de tanino, além de contribuir com a produção de uma formulação com característica mais sustentável, manteve a qualidade já obtida pela formulação sem tanino, além de que a redução da formulação depositada contribui com a redução de custos de produção. Outro ponto importante é o Kit óleo no vinco. Neste teste, foi possível observar a influência do tanino de acácia negra, em continuar fornecendo barreira em áreas de vinco, porém a redução da gramatura impactou negativamente os resultados reduzindo também os valores de Kit óleo no vinco (Figura 18).

Figura 18 - Propriedades de barreiras avaliadas em gramaturas diferentes para 3 tipos de formulações de recobrimento diferentes, contendo 3% de NFC.



1- Látex + ACN + 3% NFC (15g/m²) 4- Látex + Barbatimão + 3% NFC (15g/m²) 7- Látex + 3% NFC (15g/m²)
 2- Látex + ACN + 3% NFC (12g/m²) 5- Látex + Barbatimão + 3% NFC (12g/m²) 8- Látex + 3% NFC (12g/m²)
 3- Látex + ACN + 3% NFC (9g/m²) 6- Látex + Barbatimão + 3% NFC (9g/m²) 9- Látex + 3% NFC (9g/m²)

Fonte: Do autor (2021)

Nos testes realizados com água, como ângulo de contato e Cobb 120, a redução da gramatura gerou maior superfície hidrofílica e maior absorção de água. No teste Cobb 120, as gramaturas inferiores foram diferentes estaticamente das gramaturas de 15 g/m² para a mesma formulação avaliada, ou seja, a absorção de água é maior para gramaturas inferiores a 15 g/m². Para o ângulo de contato, todas as formulações na gramatura máxima foram iguais estatisticamente,

apresentando variação de valores apenas nas gramaturas inferiores. Paralelamente, a molhabilidade apresentou estatisticamente diferente apenas para formulação na presença de acácia negra a 15 g/m².

A aderência dos recobrimentos nessas formulações permaneceu constante dentro de cada gramatura avaliada, sendo a formulação sem tanino com maior resistência ao lápis (9H), depois a formulação com taninos de acácia negra (7H) e barbatimão (6H), sendo esses valores de resistências superiores ao relatado por Cobaj et al. (2021), em que os filmes à base de látex alcançaram resistências que variavam entre B e 2H.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam um caminho promissor para o desenvolvimento e aplicação de taninos na produção de papéis com aplicação de barreiras. A adição de taninos contribuiu para elevar a barreira de Kit óleo nas formulações de cera (de Kit 5 para Kits 9 e 10) e produziu com a formulação de cera com barbatimão e 3%NFC o menor valor de TPVA (387 g/m².dia) e os maiores valores de Cobb 120 (acima de 96 g/m²). Outro ponto de destaque é a resistência ao lápis que também foi afetada, apresentando pouca aderência da formulação ao papel com valores na escala B de dureza. Para a solubilidade em água, as formulações contendo biolátex apresentaram os maiores valores de perda de massa, estando essas perdas reduzidas quando em presença de taninos, enquanto, na avaliação da desintegração em solo, as formulações com cera apresentaram maior perda de massa e as formulações com látex tenderam a perder massa na presença de taninos.

A resistência mecânica também foi afetada, apresentando comportamentos diferentes diante da composição da formulação. A resistência a tração conseguiu se manter elevada para as formulações na presença de látex, mesmo após a adição de taninos. A formulação de látex/barbatimão apresentou os melhores resultados para módulo Young, enquanto, na força de ruptura, as formulações constituídas de biolátex se destacaram com maiores valores. Assim, a diversidade de combinações nas formulações permitiu gerar resultados com características mecânicas específicas para cada análise.

Com isso, a inclusão de taninos permitiu aumentar a quantidade de material de origem renovável aplicado nos papéis, ao mesmo tempo que reduzia a quantidade de polímeros sintéticos depositada. Portanto, essa redução gera impactos positivos do ponto de vista ambiental, pois as embalagens passaram a apresentar maiores proporções de materiais de origem renovável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro (133628 / 2017-5) fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e do Brasil, pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e à Klabin S.A. pelo suporte técnico-financeiro fornecido. Os autores também agradecem à Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil, por fornecer acesso ao departamento de Ciências Florestais, laboratórios do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, e à TANAC por fornecer a matéria prima tânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7353**. Soluções aquosas – Determinação do pH com eletrodos de vidro, 2014.

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8877**. Adesivos - Teor de Sólidos, 2015.

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9277**. Adesivos — Determinação da viscosidade — Método do viscosímetro Brookfield, 2014.

AMERICAN SOCIETY STANDARD TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D5748-95: Standard Test Method for Protruion Ouncture Resistance of Stretch Wrap Film. Philadelphia, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2007). ASTM D 646-96. Standard test method for grammage of paper and paperboard (mass per unit area). West Conshohocken: ASTM.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. Subcommittee D20. 10 on Mechanical Properties. (1995). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. American Society for Testing and Materials.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2015). ASTM D5338-15, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2002). ASTM D882-02, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. (2013). ASTM D724-99(2003), Standard Test Method for Surface Wettability of Paper (Angle-of-Contact Method) (Withdrawn 2009), **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM (00) ASTM E96-00, Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2000.

ANTHONY, R.; XIANG, Z.; RUNGE, T. Paper coating performance of hemicellulose-rich natural polymer from distiller's grains. **Progress in Organic Coatings**, 89, 240-245, 2015.

AUCLAIR, N.; KABOORANI, A.; RIEDL, B.; LANDRY, V.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Influence of modified cellulose nanocrystals (CNC) on performance of bionanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 27-34, 2018.

BENÍTEZ, A.J.; TORRES-RENDON, J.; POUTANEN, M.; WALTHER, A. Humidity and multiscale structure govern mechanical properties and deformation modes in films of native cellulose nanofibrils. **Biomacromolecules**, 14:4497-4506, 2013.

BERGEL, B. F.; LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. **Progress In Organic Coatings**, [s.l.], v. 106, p.27-32, 2017.

M. BOCQUE, C.; VOIRIN, V.; LAPINTE, S.; CAILLOL, J.J. Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties, **J. Polym. Sci. Pol. Chem.** 54, 11–33, <https://doi.org/10.1002/pola.27917>, 2016.

CALLISTER JR, W. D. “Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma introdução”; Editora LTC; 5ª edição; Rio de Janeiro, 79-80, 328-332, 2002.

COBAJ, A.; HU, Y.; SOUCEK, M. D. Effect of Incorporating a Diurethane Monomethacrylate Monomer into Acrylic Latexes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 13, p. 4860-4872, 2021.

CRUZ, T.M.; MASCARENHAS, A.R.P.; SCATOLINO, M.V.; FARIA, D.L.; MATOS, L.C.; DUARTE, P.J.; NETO, J.M.; MENDES, L.M.; TONOLI, G.H.D. Hybrid films from plant and bacterial nanocellulose: mechanical and barrier properties. **Nordic Pulp & Paper Research**, aop: 1-16, 2022.

DALEV, P. G.; PATIL, R. D.; MARK, J. E.; VASSILEVA, E.; FAKIROV, S. Biodegradation of chemically modified gelatin films in soil. **Journal of applied polymer science**, v. 78, n.7, 1341-1347, 2000.

DESPOND, S.; ESPUCHE, N.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paperchitosan-carnauba wax films. **Journal Applied Polymer Science**, v. 98, p. 704–10, 2005.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Material Science and Engineering**, v.33, n. 4, 2013.

GROEN, J.; AHLROOS, J. Influence of base paper filler content and pre-calendering on metered film press coating—part I: a coating process study. In: TAPPI 1998 coating and papermakers conference proceedings. **TAPPI Press**, Atlanta, p 899, 1998.

GUILBERT, S.; CUQ B. GONTARD, N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials. **Food Additives & Contaminants**, 14 (6-7), pp. 741-751, 1997.

GUIMARÃES JR, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, p. 1–18, 2015.

HUBBE, M. A.; FERRER, A.; TYAGI, P.; YIN, Y.; SALAS, C.; PAL, L.; ROJAS, O. J. Nanocelulose em filmes finos, revestimentos e plies para aplicações de embalagem: Uma revisão. **BioResources**, v.12, n.1, p. 2143-2233, 2017.

KHWALDIA, K.; LINDER, M.; BANON, S.; DESOBRY, S. Combined effects of mica, carnauba wax, glycerol and sodium caseinate concentrations on water vapor barrier and mechanical properties of coated paper. **Journal of Food Science**. v. 70, p.192–197, 2005.

KHWALDIA, K. Water vapor barrier and mechanical properties of paper-sodium caseinate and paper-sodium caseinate-paraffin wax films. **Journal of Food Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 998-1013, 2010.

KUMAR, V.; BOLLSTROM, R.; YANG, A.; CHEN, Q.; CHEN, G.; SALMINEN, P.; BOUSFIELD, D.W.; TOIVAKKA, M. Comparison of nano and microfibrillated cellulose films. **Cellulose**, v. 21, p.3443–3456, 2014.

LAVOINE, N.; BRAS, J.; DESLOGES, I. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3d packaging coated with microfibrillated cellulose. **Journal Appl Polym Sci**, v.131, 2014.

LI, P.; SIRVIÖ, J. A.; HAAPALA, A.; KHAKALO, A.; LIIMATAINEN, H. Anti-oxidative and UV-absorbing biohybrid film of cellulose nanofibrils and tannin extract. **Food Hydrocolloids**, v. 92, p.208-217, 2019.

MATOS, L.C.; ROMPA, V.D.; DAMÁSIO, R.A.P.; MARCONCINI, J.M.; TONOLI, G.H.D. Incorporação de nanomateriais e emulsão de ceras no desenvolvimento de papéis multicamadas. **Sci. For.**, Piracicaba, v. 47, n. 122, p. 1-15, 2019.

MATTOS, D. G.; PAIVA, P. D. O.; NERY, F. C.; VALE, R. P.; SARTO, M. T.; LUZ, I. C. A. Water relations in post-harvested torch ginger affected by harvest point and carnauba wax. **Postharvest Biology and Technology**, v. 127, p.35-43, 2017.

MOUSAVI, S.M.M.; AFRA, E.; TAJVIDI, M. et al. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. **Cellulose**, v. 24, p. 3001–3014, 2017.

MISSIO, A. L. et al. Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging. **Journal of cleaner production**, v. 184, p. 143-151, 2018.

MISSIO, A. L.; GATTO, D. A.; TONDI, G. Exploring tannin extracts: Introduction to new bio-based materials. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 10, n.1, 2019.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORI, F.A. et al, Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron*). **Floresta e Ambiente**. 10, 86–92, 2003.

OLEJAR, K. J.; RAY, S.; RICCI, A.; KILMARTIN, P. A. Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose, **Cellulose**, v. 21, p.4545–4556, 2014.

PAUNONEN, S. Strength and barrier enhancements of cellophane and cellulose derivative films: a review. **BioResources**, v.8, pp. 3098-3121, 2013.

PLACKETT, D (Ed.). **Biopolymers: new materials for sustainable films and coatings**. John

Wiley & Sons, 2011.

RASTOGI, V. K.; PIETER, S. "Bio-Based Coatings for Paper Applications". **Coatings** v. 5, n. 4, p. 887-930, 2015.

RAUTKOSKI, H.; PAJARI, H.; KOSKELA, H.; SNECK, A.; MOILANEN, P. Use of cellulose nanofibrils (CNF) in coating colors. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 30, 2015.

REN, L.; YAN, X.; ZHOU, X.; TONG, J.; SU, X. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. **International Journal Of Biological Macromolecules**, Elsevier BV, 2017.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; JÚNIOR, M. G.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood science and technology**, v. 51, n. 5, 1095-1115, 2017.

SILVA, L.E.; SANTOS, A.A.; TORRES, L.; MCCAFFREY, Z.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G.; NETO, A.R.S.; WOOD, D.; WILIAMS, T.; ORTS, W.; DAMÁSIO, R.A.P.; TONOLI, G.H.D. Redispersion and structural change evaluation of dried microfibrillated cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p.117-165, 2021.

SINGH, M. The colloidal properties of commercial natural rubber latex concentrates. **Journal of Rubber Research**, v.21, n.2, p.119-134, 2018.

SONG, Z.; XIAO, H.; LI, Y. Effects of renewable materials coatings on oil resistant properties of paper. **Nord Pulp Pap Res J**, v.30, p.344-349, 2015.

SYVERUD, K.; STENIUS, P. Strength and barrier properties of MFC films. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 75-85, 2009.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 558 pm-96: Resistência à Graxa. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996.

THAKKER, M.; JOSHI, R.; SHAH, D. O.; SHUKLA, P. Validation of Low Cost Solid Liquid Contact Angle Instrument Using Drop Shape Image Processing Suitable For Surface Property Measurement. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 3, p. 877-881, 2013.

TYAGI, P.; HUBBE, M.A.; LUCIA, L. *et al.* High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. **Celulose**, v.25, p.3377-3391, 2018.

TONOLI, G. H. D. *et al.* Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239-1256, 2016.

XU, Y.; KUANG, Y.; SALMINEN, P.; CHEN, G. The influence of nano-fibrillated cellulose as a coating component in paper coating. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4342–4352, 2016.

WANG, W.; QIN, C.; LI, W.; GE, J.; FENG, C. Improving moisture barrier properties of paper sheets by cellulose stearoyl ester-based coatings. **Carbohydrate Polymers**, 115924, 2020.

YANG, J.; XU, F. Synergistic reinforcing mechanisms in cellulose nanofibrils composite hydrogels: interfacial dynamics, energy dissipation, and damage resistance. **Biomacromolecules**, v. 18, p. 2623-2632, 2017.

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.

ZHU, Y.; FREE, M. L.; YI, G. Electrochemical measurement, modeling, and prediction of corrosion inhibition efficiency of ternary mixtures of homologous surfactants in salt solution. **Corrosion Science**, v. 98, p.417-429, 2015.

Capítulo 5

ARTIGO 3 - POTENCIALIZAÇÃO DO EFEITO ANTIOXIDANTE POR MEIO DA ADIÇÃO DE TANINOS EM RECOBRIMENTO DE PAPÉIS PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS

Alisson Farley Soares Durães^a, Maressa Carvalho Mendonça^a, Hanna Elisia Araújo de Barros^b, Renato Augusto Pereira Damásio^c, Gustavo Henrique Denzin Tonoli^a.

a Forest Science department, Federal University of Lavras, Ave Doutor Sylvio Menicucci 1001, Neighborhood Kennedy, P.O. Box 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

b Department of Food Engineering, Federal University of Lavras, Ave Doutor Sylvio Menicucci 1001, bairro Kennedy, P.O. Box 3037, 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brazil.

c Klabin - Technology Center, Industrial Reserach Development and Inovation, Fazenda Monte Alegre, Telêmaco Borba/PR, 84275-000, Brazil

RESUMO

Os papéis com aplicação de barreira apresentam como principal função a proteção do produto para garantir o prolongamento da sua vida útil. Com o aumento das preocupações ambientais e a necessidade de desenvolvimento sustentável, espera-se que o uso de constituintes renováveis esteja presente cada vez mais na composição de materiais. A aplicação de componentes biológicos, como os taninos, pode agregar barreiras de ação antioxidante, sendo um componente potencial para substituir materiais não renováveis. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a atividade antioxidante desempenhadas a partir da inclusão de taninos em recobrimentos de papel. Os taninos foram combinados em proporção de 50% em relação a massa do polímero utilizado, e homogeneizados em agitação magnética. O recobrimento dos papéis foi realizado em máquina de recobrimento laboratorial, alcançado a gramatura de 15 g.m^{-2} . A extração de fenólicos presentes no papel foi otimizada sendo utilizado 64,4% de água e 34,6% de acetona. Para a atividade antioxidante foi realizado os testes de ABTS*, Beta caroteno-ácido linoleico e o complexo fosfomolibdênio. Uma embalagem de papel foi confeccionada e um teste de prateleira foi realizado com amêndoas (*Prunus dulcis*) embaladas em papéis com revestimentos de biolátex com tanino de acácia negra. Para determinação da cor das embalagens quanto do alimento no teste de prateleira foi utilizado o equipamento Mimolta CR-400, iluminante D65 e determinado luminosidade, croma e ângulo Hue ($^{\circ}$). A adição de taninos nos papéis conseguiu agregar atividade antioxidante, melhorando e potencializando essa característica já presente no papel. Além disso, a adição de tanino contribuiu para o aumento de pigmento no papel, reduzindo a passagem de luz, permitindo que o papel contenha melhores barreiras a foto-oxidação. Com o teste de prateleira foi possível observar diferença estatística para luminosidade e ângulo Hue ($^{\circ}$) entre as embalagens revestidas e as embalagens controle. Além disso, foi possível observar menor perda de massa nas embalagens revestidas em virtude da barreira ao óleo desempenhada pela formulação de biolátex com taninos de acácia negra (*Acacia mearnsii*). Com esses resultados é possível inferir sobre a qualidade dos papéis produzidos, apresentando elevada atividade antioxidante além de atuar também na conservação nutricional do alimento embalado, surgindo como uma opção sustentável para ser explorada pelo mercado produtor.

Palavras-chave: Biopolímeros. Sustentabilidade. Biorrefinaria. Nanofibrilas. Antioxidante. Foto-oxidação.

ABSTRACT

The papers with barrier application have as main function the protection of the product to ensure the extension of its useful life. With increasing environmental concerns and the need for sustainable development, the use of renewable constituents is expected to be increasingly present in the composition of materials. The application of biological components, such as tannins, can add antioxidant action barriers, being a potential component to replace non-renewable materials. Thus, the objective of this study was to evaluate the antioxidant activity performed from the inclusion of tannins in paper coverings. The tannins were combined in 50% proportion to the mass of the polymer used, and homogenized in magnetic agitation. The covering of the papers was carried out in a laboratory coating machine, reaching a weight of 15 g.m⁻². The extraction of phenolics present in the paper was optimized being used 64.4% of water and 34.6% of acetone. For the antioxidant activity, the tests of ABTS*, Beta carotene-linoleic acid and the phosphomolybdenum complex were performed. A paper package was made and a shelf test was performed with almonds (*Prunus dulcis*) packaged in papers with biolátex coatings with acacia negra tannin (*Acacia mearnsii*). The Mimolta CR-400 equipment, illuminant D65 and a certain luminosity, chroma and angle Hue (°) were used to determine the colour of the food packaging in the shelf test. The addition of tannins in the papers was able to add antioxidant activity, improving and potentiating this characteristic already present in the paper. In addition, the addition of tannin contributed to the increase of pigment in the paper, reducing the passage of light, allowing the paper to contain better barriers to photo-oxidation. With the shelf test it was possible to observe statistical difference for luminosity and angle Hue (°) between coated and control packages. In addition, it was possible to observe a lower mass loss in the coated packaging due to the barrier to oil produced by the formulation of biolátex with tannins of acacia negra. With these results it is possible to infer about the quality of the papers produced, presenting a high antioxidant activity and also acting in the nutritional conservation of the packaged food, appearing as a sustainable option to be explored by the producer market.

Keywords: Biopolymers. Sustainability. Biorefinery. Nanofibrils. Antioxidant. Photo-oxidation.

1. INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia, juntamente com as exigências de proteção ambiental pela sociedade, tem focado na busca da utilização de material renovável na substituição de materiais não renováveis, esse desejo vem ganhando cada vez mais espaço. Dessa ótica, o papel é muito utilizado como material de embalagem em virtude do baixo custo, ser de fonte renovável e ser sustentável, além de compor embalagens tradicionais e ativas, as quais podem desempenhar funções de proteção química, física e microbiológica.

Por gerar proteção ao material embalado por meio da interação com o produto, as embalagens ativas começaram a ser produzidas e avaliadas em diversas pesquisas, as quais podem ser consideradas um sistema inovador, tendo em vista que proporcionam vida útil prolongada, além de agregar ou conservar a qualidade dos produtos embalados. Entre as proteções desempenhadas por essas embalagens, destacam-se aquelas que promovem atividades antimicrobianas e antioxidantes. As atuações para essas proteções consistem na interação da embalagem que liberam os aditivos existentes em sua composição sobre a superfície do produto embalado, promovendo a inibição do crescimento microbiológico e reduzindo o processo oxidativo dos produtos, prolongando, portanto, a vida útil de prateleira.

A inserção de componentes biológicos para atuar nessa frente de barreira vem sendo estudada e, entre esses componentes biológicos, destacam-se os taninos, constituintes de proteção e metabolitos secundários de algumas plantas. Os taninos, do ponto de vista químico, apresentam grupos fenólicos, que são estruturas químicas compostas de hidroxilas e anéis aromáticos, com elevada reatividade, e que têm sido requeridos devido ao seu princípio bioativo como antioxidantes (CARMO et al., 2016), atuando na prevenção da oxidação excessiva, prevenindo ou retardando muitas doenças (MÁRMOL et al., 2018). Os antioxidantes são muito utilizados na indústria alimentícia, principalmente para a preservação de alimentos (SILLERO et al., 2019). Dessa forma, torna-se interessante a inserção deste composto fenólicos e antioxidante natural em embalagens ativas para proteger os produtos de danos causados pelos radicais livres e, conseqüentemente, beneficiar a saúde dos consumidores (HALLIWELL et al., 1995).

Todo esse valor agregado atribuído a esses compostos bioativos pode ser mais bem explorado, por exemplo, pelas biorrefinarias na geração de produtos oriundos de resíduos ou rejeitos da biomassa florestal contemplando a extração de taninos, buscando satisfazer o mercado que está cada vez mais diversificado e substituindo fontes de insumos não-renováveis por renováveis. Isso permite a concretização da bioeconomia e favorece a consolidação da economia circular impactando positivamente diversos setores, como, por exemplo, o setor de papel. Esse setor é considerado o principal alvo dessa pesquisa, uma vez que se busca agregar os taninos no recobrimento de papel destinado à embalagem.

A quantificação desses constituintes fenólicos e a avaliação antioxidante são necessários para se concluir que o processo de inserção dos taninos no recobrimento de papéis ou na matriz da embalagem foi efetiva. Para a quantificação de compostos fenólicos e antioxidantes, é preciso fazer as extrações destes compostos, para as quais, segundo Alothman, Bhat e Karim (2009), há diversos métodos estabelecidos. Segundo esses autores os processos de extração variam os solventes e as condições aplicadas e os resultados obtidos podem sofrer interferência diante da característica química do composto e da técnica de caracterização.

Cada matriz avaliada possui características químicas únicas, por isso é necessário um estudo direcionado para o desenvolvimento de metodologia de extração de compostos fenólicos e antioxidantes que otimize a quantificação dos compostos de interesse. Na literatura, observa-se uma lacuna passível de ser explorada acerca de metodologias específicas para extração de fenólicos e antioxidantes em embalagens de papel. Além disso, torna-se importante o desenvolvimento de embalagens como a adição de taninos nas camadas de barreira ou em sua composição tendo em vista a nova demanda do mercado consumidor por conservantes de origens naturais. Portanto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito da presença de taninos na formulação de recobrimento do papel na produção de embalagens ativas e sua resposta na capacidade antioxidante, além de otimizar uma metodologia de extração de compostos fenólicos em papel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizadas folhas de papel *Kraftliner* comercial de gramatura aproximada $84 \pm 1 \text{ g.m}^{-2}$ (secos), polpas não branqueadas de *Eucalyptus sp.*; látex, biolátex, cedidos pela Klabin S/A.

A cera de carnaúba (Tipo 1) foi obtida da empresa Gm ceras/SP e apresenta cor amarela, aparência de escamas, ponto de fusão 81-86 °C e índice de acidez de 2-6.

Foram utilizados três taninos vegetais, sendo um tanino do barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) oriundo do domínio cerrado, na cidade de Ouro Branco - MG, Brasil, foi cedido pelo laboratório de anatomia da madeira-UFLA. A casca coletada seguiu as técnicas de manejo florestal sustentável para evitar danos ao indivíduo arbóreo e o seu processo de extração seguiu a metodologia utilizada por Mori et al. (2003) com adaptações. Esse tanino apresentou pH ~ 4.9, índice de *Stiansy* de 81% e 21% taninos condensados. E os outros dois taninos fornecidos pela TANAC, proveniente da acácia negra. Um tanino sólido com pH ~ 2 (referenciado aqui como tanino catiônico) e outro tanino líquido de pH ~ 6.7 com ~50% teor de sólido (referenciado aqui como tanino de acácia negra).

2.2 Preparo de formulações para recobrimento do papel *kraftliner*

O preparo do biolátex (30%) foi realizado por meio da diluição de 30 g de biolátex em 100 mL de água deionizada em agitação constante (400 rpm) até a completa diluição. O látex (48%) foi utilizado na forma comercial.

A metodologia de preparo da cera de carnaúba (10%) seguiu Matos et al. (2019) com adaptações, em que 10% de cera de carnaúba foi fundida em banho de aquecimento (90 °C), na presença de um surfactante, Tween 80 (na proporção de 1:1). Após o derretimento da cera foi adicionado água deionizada (na proporção de 1:8 de água) em temperatura compatível e levado a agitação mecânica constante no ultraturrex (TECNAL — modelo TE-102, Brasil) à 14.000 rpm

durante 10 min. Neste momento, a emulsão da cera foi retirada do banho de aquecimento para que o resfriamento ocorresse de forma gradual até atingir temperatura ambiente.

E a produção de nanofibrilas foi realizada de acordo com trabalhos de Guimarães et al. (2015), Scatolino et al. (2017) e Tonoli et al. (2016). Foram utilizadas 2% em massa de fibras curtas de *Eucalyptus sp.* não branqueadas, hidratadas durante 6 dias em água deionizada e posteriormente fibriladas no moinho SuperMassColloider (Masuko Sangyo MKCA6-25) em 5 ciclos de passagens. Depois foram concentradas a 3,5% por sucção do excesso de água com um funil de *bundchen* e vácuo na bomba. A corrente elétrica durante cada passagem foi mantida em torno de 4 a 6 A.

2.3 Preparo das formulações de polímeros para recobrimento do papel *kraftliner*

As formulações consistiram na adição de proporções equivalentes a 50% (m/m) de taninos vegetais aos polímeros de nanofibrilas não branqueadas de *Eucalyptus* (3,5%), látex (48%), biolátex (30%) e cera de carnaúba (10%), como mostra a Tabela 1.

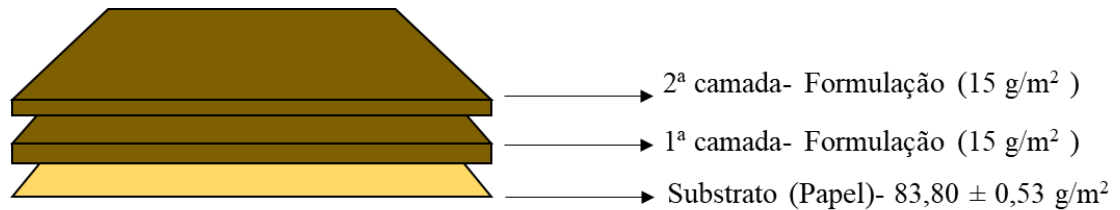
Tabela 1 - Formulações produzidas para o recobrimento dos papéis.

Taninos (50% m/m)	Polímeros (Teor de sólido)	% de Tanino e % Polímero
Acácia Negra	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
	Látex	24% e 48%
	NFC	1,75% e 3,5%
Catiônico	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
	NFC	1,75% e 3,5%
Barbatimão	Cera de carnaúba	5% e 10%
	Biolátex	15% e 30%
	Látex	24% e 48%
	NFC	1,75% e 3,5%

2.4 Recobrimento dos papéis

A aplicação de barreira foi realizada em máquina de revestimento laboratorial com controle de peso e velocidade durante a aplicação. Foram aplicadas bicamadas da mesma formulação sobre o papel (Figura 1). Após cada aplicação, as folhas foram secas a 50 ± 5 °C por 15 min. Foi padronizado a gramatura de recobrimento total de 15 g.m^{-2} . Posteriormente, foi realizada a caracterização do material.

Figura 1 - Esquema representativo da composição das camadas no recobrimento dos papéis.



Fonte: Do autor (2021)

2.5 Ensaio colorimétrico

A cor das embalagens foi avaliada com um colorímetro Minolta CR-400, iluminante D65, com a determinação das variáveis L^* (Clareza), C^* (croma) e h (ângulo hue) (BIBLE, SINGHA, 1993). As leituras foram efetuadas diretamente na superfície recobertas das embalagens. As medidas foram feitas utilizando-se fundo branco, e os resultados apresentados são a média de cinco amostras.

2.6 Otimização do solvente de extração para a determinação do teor de compostos fenólicos e atividades antioxidantes

Para a determinação de fenólicos foi utilizado o delineamento experimental denominado centroide-simplex (SCHEFFE, 1963, p.16). Este delineamento foi construído com sete misturas (solventes) e três repetições contendo as mesmas proporções (ponto central), ao final foram considerados, nove tratamentos (Tabela 2). Os componentes avaliados foram os solventes, água

destilada, acetona e metanol. As proporções de cada solvente foram expressas na Tabela 2 e demonstrado na Eq. (1). O volume final foi de 20 mL.

$$X_t = x_1 + x_2 + x_3 = 100 \% = 20 \text{ mL} \quad \text{Eq. (1)}$$

Tabela 2 - Delineamento de solventes para processo de extração de extratos fenólicos.

Tratamento	H ₂ O Destilada % (mL)*	Acetona % (mL)	Metanol % (mL)
1	100 (20,00)	0 (0,00)	0 (0,00)
2	0 (0,00)	100 (20,00)	0 (0,00)
3	0 (0,00)	0 (0,00)	100 (20,00)
4	50 (10,00)	50 (10,00)	0 (0,00)
5	0 (0,00)	50 (10,00)	50 (10,00)
6	50 (10,00)	0 (0,00)	50 (10,00)
7	33 (6,66)	33 (6,66)	33 (6,66)
8	33 (6,66)	33 (6,66)	33 (6,66)
9	33 (6,66)	33 (6,66)	33 (6,66)

* O número entre parênteses corresponde ao volume em mL que foi adicionado de cada solvente.

2.6.1 Formulação dos extratos do papel com barreira e determinação do teor de compostos fenólicos totais

Na otimização dos solventes de extração, utilizou-se o papel com recobrimento com tanino de acácia negra e biolátex para fazer os extratos, tendo em vista que este material apresenta características estruturais semelhantes aos demais utilizados. Nesta etapa, realizou-se a extração com as diferentes concentrações dos solventes de interesse (Tabela 2) e foi determinado o teor de compostos fenólicos totais.

Em tubo de ensaio, realizaram-se as misturas dos solventes com os papéis, ficaram em repouso por 10 min, em ambiente escuro. Em seguida, os tubos foram colocados no banho ultrassónico por 15 min, também ao abrigo da luz. Posteriormente, centrifugados, por 15 min, a

15.000 rpm a temperatura de 4 °C. Para finalizar essa etapa o material foi filtrado e o teor de compostos fenólicos totais determinado de acordo com o método Folin-Ciocalteu adaptado (WATERHOUSE, 2002, p. 8). Resumidamente, os extratos (0,03 mL) foram misturados com 0,150 mL de reagente Folin-Ciocalteu (1:10) e 0,120 mL de solução de carbonato de sódio (4%). Os extratos foram conduzidos para análise no leitor Biochrom EZ Read 800. Em seguida, os resultados foram expressos em g equivalente de ácido gálico (EAG). 100 g⁻¹ de papel e determinado, por meio da superfície de contorno, as porcentagens ótimas dos solventes a serem utilizados nas posteriores determinações dos teores de compostos fenólicos totais e atividades antioxidantes de todos os papéis desenvolvidos no presente estudo.

2.7 Preparo de extratos do papel com recobrimento e determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante

O processo extrativo foi uma adaptação da metodologia proposta por Barros (2019, p.90), com adaptações. Utilizaram-se 2 g de amostra (papel com recobrimento), homogeneizadas com 20 mL de solvente (água + acetona), durante 15 min em banho ultrassônico à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Em seguida, o extrato foi centrifugado por 25 min a 4 °C, posteriormente o material foi filtrado em papel com porosidade 14 µm e armazenado em frascos âmbar a -18 °C.

A metodologia *Folin Ciocalteu* foi utilizada neste trabalho para análise de fenólicos totais de acordo com Waterhouse (2002, p.8) e os resultados foram expressos em g de equivalente a ácido gálico (EAG). 100 g⁻¹.

Para avaliar a atividade antioxidante foi utilizada três métodos distintos: Sistema β-caroteno/ácido linoleico, fosfomolibdênio e ABTS^{*+}. A determinação pelo método β-caroteno/ácido linoleico foi realizada segundo a metodologia descrita por Rufino et al. (2006) e os resultados foram expressos em percentagem (%) de inibição da oxidação. Para o método fosfomolibdênio foi seguido Prieto, Pineda e Aguilar (1999) e os resultados expressos em percentagem (%) equivalente de ácido ascórbico. A determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS^{*+} foi realizada segundo a metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e

Berset (1995) adaptada por Rufino et al. (2007) e os resultados expressos em μmol de trolox g^{-1} de amostra.

2.8 Protótipos de embalagens e teste de armazenagem

A amêndoa (*Prunus dulcis*) foi usada para análise em virtude da proteção existente na camada externa da amêndoa, que promove a conservação da sua atividade antioxidante.

As amêndoas foram preparadas e sanitizadas com uma solução de hipoclorito de sódio a 50 ppm e colocada para secar. Posteriormente foram trituradas e distribuídas em quantidades de 25 g entre as embalagens produzidas, as quais em seguida foram coladas e lacradas com fita adesiva para evitar possíveis pontos de entradas de luz (Figura 2). Para a realização do teste, a embalagem com recobrimento de maior atividade antioxidante foi a selecionada, levando em consideração que o recobrimento entre em contato com as amostras alimentícias.

As embalagens foram avaliadas durante 10 dias, sendo intercaladas avaliações a cada dois dias em períodos referentes a 0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias. Dessa forma, as amêndoas eram recolhidas das embalagens, pesadas e posteriormente armazenadas em temperaturas negativas ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) para interromper o processo oxidativo das amêndoas. As análises foram feitas em triplicatas.

Figura 2 - Esquema representativo do preparo da amêndoa e construção da embalagem.



Fonte: Do autor (2021)

As amêndoas foram analisadas a partir da análise de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARs), seguindo a metodologia descrita por Salih et al. (1987), em que os subprodutos de peroxidação lipídica podem ser detectadas por esse ensaio, usando o ácido tiobarbitúrico como reagente, e os resultados foram expressos em mg de Malondialdeído (MDA) por kg de amostra. O controle de perda de massa das amêndoas também foi avaliado ao logo deste período. A avaliação da cor das amêndoas foi inferida por meio de um colorímetro Minolta CR-400, iluminante D65.

2.9 Estatística aplicada ao experimento

Para a otimização dos solventes de extração de compostos fenólicos utilizou-se a análise de superfície de mistura ($p < 0,05$), obtendo uma superfície de contorno e a equação do melhor modelo ajustado. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software *statistic* 12.0 (Statsoft EUA).

Os resultados das análises de compostos fenólicos totais, atividades antioxidantes, cor dos papéis enriquecidos com taninos, assim como os das análises de TBARs, cor e perda de massa das

amêndoas estudadas no teste de prateleira foram submetidas ao teste de média de Scott-Knott com 5% de significância ($p \leq 0,05$). O tratamento dos dados foi realizado utilizando o software SISVAR. Todas as análises do presente estudo foram realizadas com no mínimo três repetições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Aplicação de barreiras

O recobrimento com a máquina permitiu a padronização das aplicações das formulações sobre o papel. Com isso foi possível estabelecer gramatura alvo de aproximadamente 15 g.m^{-2} de recobrimento para os papéis *Kraftliner*. Após realizar os recobrimentos, os papéis foram caracterizados.

3.2.2 Ensaio colorimétrico

A energia de procedências luminosas naturais ou artificiais, seja ultravioleta (UV) ou visível, pode afetar o equilíbrio dos produtos fotossensíveis, provocando reações de degradação fotoquímica. Essas reações podem alterar as características do produto embalado por meio do aumento de níveis de energia do produto, produzindo um meio oxidante, devido à presença de radicais livres, (LOCKHART; PAINE, 1996), o que pode levar à perda nutricional do alimento por meio das modificações das características sensoriais (ex: aromas desagradáveis), resultando na formação de compostos tóxicos nos alimentos (ARAÚJO, 2011, p.666). Dessa forma, embalagens que proporcionem barreira à luz podem contribuir para retardar reações fotooxidativas, confirmando, assim, a importância de conseguir um papel com essa característica e com pigmentação mais escura. Na Tabela 3, encontram-se os valores relativos à coloração das embalagens produzidas.

Tabela 3 - Médias da determinação de coloração (luminosidade, croma e °Hue) dos papéis recobertos com taninos.

Tratamentos/formulações de recobrimento	Coloração		
	Luminosidade	Croma	°Hue
Controle	65 ^a	26 ^a	73 ^a
Cera + Acácia negra	51 ^b	26 ^a	67 ^b
NFC + Acácia negra	50 ^c	25 ^b	67 ^c
Biolátex + Acácia negra	44 ^d	27 ^c	64 ^d
Látex + Acácia negra	51 ^b	29 ^d	67 ^b
Cera + Barbatimão	59 ^e	29 ^d	69 ^e
NFC + Barbatimão	59 ^f	28 ^c	69 ^e
Biolátex + Barbatimão	59 ^e	30 ^e	69 ^f
Látex + Barbatimão	59 ^e	30 ^e	69 ^f
Cera + Tcatiônico	61 ^g	29 ^d	71 ^g
NFC + Tcatiônico	56 ^h	31 ^e	68 ^c
Biolátex + Tcatiônico	58 ^f	31 ^e	70 ^e

Médias de cinco repetições, seguidas de mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

A luminosidade (L^*) indica o grau de claridade da cor. Além disso, levando em consideração que o valor de L^* varia entre zero (cor preto) e cem (cor branco) e que quanto mais próximo de zero for esse valor, mais escuro será o material, pode-se inferir que o tratamento controle com o valor de L^* de 65 é o maior valor se comparado com os demais tratamentos (Tabela 3), demonstra que este tratamento contém uma coloração mais clara e que diferiu estatisticamente dos demais papéis estudados. Já o enriquecimento com tanino de acácia negra permitiu a produção de embalagens de papel com colorações mais escuras. Além disso, foi possível observar que cada tratamento apresentou característica de cor distintas entre si ($p \leq 0,05$).

O parâmetro croma (C^*) está relacionado com a saturação das cores e interfere diretamente na concentração do elemento pigmentante, representando, assim, uma contribuição quantitativa para intensidade da cor do material. Tendo em vista que quanto maior for o valor de C^* , maior será a saturação das cores perceptíveis aos humanos, permite-se inferir que as embalagens produzidas são caracterizadas com cores mais neutras, o que indica baixa saturação devido aos baixos valores encontrados (Tabela 3), no entanto houve diferença estatística ($p \leq 0,05$) entre os tratamentos dos papéis com os taninos. A angulação Hue (h°), segue a angulação de cores pré-definidas, mostrando assim, a cor específica do material. De acordo com os ângulos Hue obtidos (Tabela 3), pode-se

indicar que os papéis apresentam coloração tendendo ao amarelo e ao marrom claro, apesar de diferirem estatisticamente pelo teste de média ($p \leq 0,05$).

3.2.3 Otimização das concentrações dos solventes de extração de compostos fenólicos em papel

Na literatura, há escassez de estudos detalhados que elucidem os métodos de extração de compostos fenólicos em papel de celulose. Partindo desse pressuposto, cada matriz analisada apresenta características químicas únicas, sendo necessário um estudo focado nos solventes de extração que otimize a determinação destes compostos do material de interesse. Diversas pesquisas foram realizadas de extratos fenólicos em frutos, como o araçá (ZANELA et al., 2018), alecrim, chá verde, e casca de uva (NISSEN et al., 2004), folha de mandioca (SANTOS et al., 2016), folha de papel *Kraft* (JI et al., 2020) e cada um apresentou uma metodologia diferente.

Na Tabela 4, estão os resultados obtidos dos teores de compostos fenólicos totais realizado no papel recoberto com tanino de acácia negra e biolátex, obtidos durante o processo de otimização dos solventes de extração.

Tabela 4 - Médias seguidas de desvio padrão da determinação dos teores de compostos fenólicos totais obtidos durante o processo de otimização do solvente de extração.

Tratamento*	Fenólicos Totais (g EAG.100 g⁻¹)
1	31,6 ± 1,5
2	7,5 ± 1,4
3	15,4 ± 0,4
4	41,7 ± 4,5
5	16,2 ± 0,8
6	37,4 ± 0,9
7	38,0 ± 2,1
8	38,0 ± 0,9
9	39,2 ± 1,1

* Os tratamentos em questão correspondem aos tratamentos apresentados na Tabela 1. Os valores de fenólicos totais estão relacionados aos valores alcançados por cada combinação de solvente. Sendo o tratamento 4 (50% H₂O destilada e 50% acetona) com maior teor de fenólicos totais.

Na análise de variância realizada os parâmetros de regressão do modelo polinomial quadrático foram significativos a 95% de confiança. Este foi o modelo que mais se ajustou. O coeficiente de determinação R^2 da quantificação de fenólicos totais foi de 0,9959, indicando que, aproximadamente, 99,59% dos resultados podem ser explicados pelo modelo experimental utilizado.

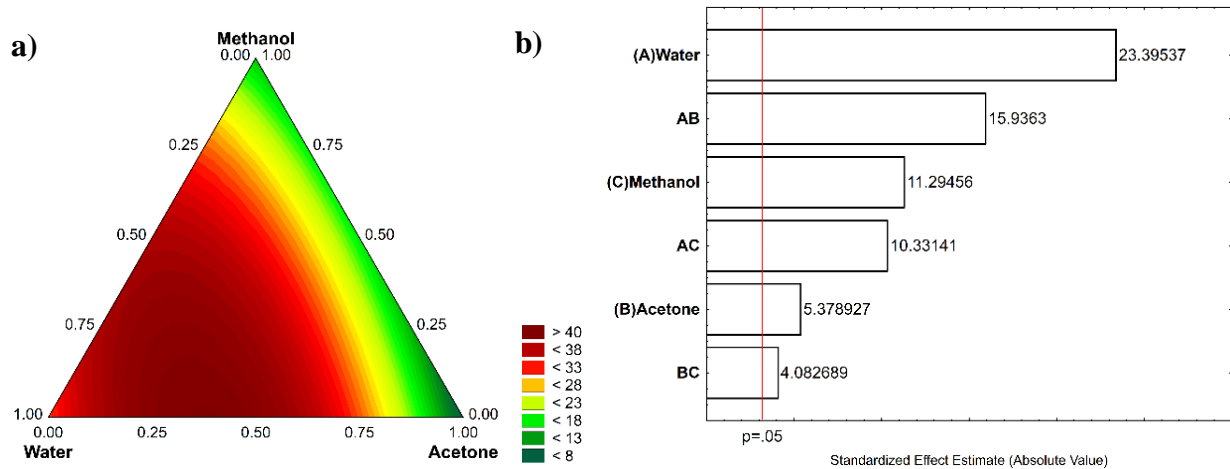
Um modelo polinomial quadrático foi obtido de acordo com a Eq. (2) para o teor de compostos fenólicos totais (CFT), por meio da análise de regressão:

$$\text{CFT} = 31.38 \cdot A + 7.22 \cdot B + 15.15 \cdot C + 93.46 \cdot A \cdot B + 60.59 \cdot A \cdot C + 23.94 \cdot B \cdot C \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde CFT = teor de fenólicos totais, A = água, B = acetona, C = metanol, AB = interação água e acetona, AC = interação água e metanol, BC = interação acetona e metanol.

Partindo do pressuposto de que a região mais avermelhada da superfície de contorno (Figura 3a) indica o local em que estão as melhores concentrações dos solventes para a extração de fenólicos totais e que o gráfico de pareto (Figura 3b) mostra a interação das misturas (BARROS, 2019, p. 90), pode-se inferir que todos os solventes estudados foram significativos. Além disso, a concentração ótima para a extração de compostos fenólicos totais nos papéis consistiu na melhor interação entre a água (64,4%) e acetona (35,6%), como mostra a superfície de contorno e o gráfico de pareto (Figura 3). A combinação dos solventes neste trabalho permitiu maior uso de água e redução da acetona (solvente orgânico), enquanto outros trabalhos usam, em sua totalidade, o metanol no processo extrativo (JI et al., 2020).

Figura 3 - a) Superfície de contorno e o b) Gráfico de pareto do processo de otimização dos solventes no processo extrativo.



Fonte: Do autor (2021)

Essa otimização prevê alcançar 44,20 g EAG. 100 g⁻¹ de teor de compostos fenólicos totais. Validando este modelo matemático, realizou-se novamente a extração, agora com as concentrações ótimas dos solventes, e a mesma amostra (papel recoberto com tanino de acácia negra e biolátex) obteve um teor de compostos fenólicos totais equivalente a 44,36 g EAG. 100 g⁻¹ (Tabela 5), mostrando que otimização aplicada foi efetiva.

3.2.4 Determinação de teor de compostos fenólicos totais nos papéis recobertos

Os valores resultantes da determinação do teor de fenólicos totais nos papéis recobertos (Tabela 5) apresentaram diferença significativa pelo teste de média de Scott-Knott com 5% de significância ($p \leq 0,05$) e variaram de 3,18 g EAG. 100 g⁻¹ (papel com NFC) a 44,36 g EAG. 100 g⁻¹ (biolátex + acácia negra). A alta variação nos teores de compostos fenólicos (Tabela 5) pode ser justificado pela síntese do processo de extração do tanino e pelas modificações que eles sofreram em processo industrial, além da variação da composição química dos diferentes materiais estudados. Outro fato a ser considerado é que a combinação do mesmo tanino com diferentes polímeros, conforme observado no presente estudo, pode originar papéis com características bioativas diferentes quanto a quantidades de compostos fenólicos, o que leva concluir que as estruturas fenólicas podem ter sido comprometidas ao reagir com os polímeros. Outro ponto

relevante é com relação à afinidade química do recobrimento e a sua aderência ao papel. Provavelmente, o tempo de contato do papel com os solventes durante o banho ultrassônico não tenha sido suficiente para gerar uma extração otimizada de compostos fenólicos.

Em relação aos teores de compostos fenólicos totais das embalagens estudadas, assim como as de suas matérias primas (Tabela 5), pode-se inferir que a combinação de biolátex e acácia negra influenciaram positivamente para a enriquecimento de compostos fenólicos nas embalagens. Além disso, o fato do papel controle apresentar teor de fenólicos totais pode ser explicado devido ao papel ser de origem vegetal, podendo, assim, conter, em sua matriz, alguns compostos fenólicos, como, por exemplo, a lignina.

Tabela 5- Médias da determinação dos teores de compostos fenólicos totais nos papéis recobertos e não recoberto (controle).*

Formulações	Fenólicos totais (g EAG. 100 g⁻¹)
Controle (sem recobrimento)	3,71 ^a
Cera + Acácia Negra	23,85 ^b
NFC + Acácia Negra	36,36 ^c
Biolátex + Acácia Negra	44,36 ^d
Látex + Acácia Negra	17,25 ^e
Cera + Barbatimão	15,05 ^e
NFC + Barbatimão	6,37 ^f
Biolátex+ Barbatimão	32,10 ^g
Látex + Barbatimão	28,50 ^h
Cera + Tcatiônico	28,73 ^h
NFC + Tcatiônico	4,19 ^a
Biolátex + Tcatiônico	4,98 ^f
Látex	6,31 ^f
Cera de carnaúba	6,13 ^f
NFC	1,51 ^a
Biolátex	0,34 ^a
Papel com Látex	6,63 ^f
Papel com Cera	6,64 ^f
Papel com NFC	3,18 ^a
Papel com Biolátex	3,74 ^a

*Médias de três repetições seguidas de mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

A incidência desses valores de fenólicos encontrados nos papéis (Tabela 5), assim como em outras matrizes alimentícias, como o farelo de cacau registrado por Okiyama et al. (2017), farinha de banana (OVANDO-MARTINEZ et al., 2009), pode contribuir como uma fonte sustentável de embalagens ativas biodegradáveis que apresentam esses compostos bioativos disponíveis para o acesso humano. Além disso, a presença de compostos fenólicos em papéis traz benefícios às embalagens e aos produtos que estão nelas, tendo em vista que a maioria dos compostos fenólicos tem ação antioxidante e antimicrobiana, podendo promover prolongamento das qualidades sensoriais, nutricionais e microbiológicas dos produtos embalados (COLTRO; MACHADO, 2011). Nos trabalhos realizados por López-De-Dicastillo et al. (2012), Pereira et al. (2014), e Contini et al. (2014), pode-se observar que os compostos fenólicos ampliaram a vida de prateleira de sardinha, carne bovina e carne de peru, respectivamente.

3.2.5 Atividade antioxidante

Para avaliar atividade antioxidante, preconiza-se utilizar pelo menos dois métodos para caracterizar completamente um composto como antioxidante. Sendo assim, os resultados apresentados na Tabela 5 são relativos às atividades antioxidantes (ABTS^{*+}, β -caroteno/ácido linoleico e Complexo Fosfomolibdênio) desempenhadas pelos papéis recobertos. Todas as amostras estudadas no presente estudo diferiram entre si para todas as metodologias analíticas de atividade antioxidantes, conforme observa-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Médias das determinações das atividades antioxidantes (ABTS^{*+}, β -caroteno/ácido linoleico e Complexo Fosfomolibdênio).*

Formulação	ABTS ^{*+} ($\mu\text{g Trolox. g}^{-1}$)	β -caroteno/ácido linoleico (% de proteção)	Complexo Fosfomolibdênio (%)
Controle (sem recobrimento)	2.909 ^a	40,2 ^a	1,7 ^a
Cera + Acácia Negra	20.656 ^b	40,7 ^a	7,3 ^b
Biolátex + Acácia Negra	39.814 ^c	66,9 ^b	9,9 ^c
NFC + Acácia Negra	27.027 ^d	40,5 ^a	8,5 ^d
Látex + Acácia Negra	13.518 ^e	56,1 ^b	4,6 ^e
Cera + Tcatiônico	2.426 ^f	61,8 ^b	2,6 ^f
NFC + Tcatiônico	1.435 ^g	63,6 ^b	1,8 ^a
Biolátex + Tcatiônico	2.158 ^h	54,6 ^b	1,6 ^a
NFC + Barbatimão	4.046 ⁱ	51,6 ^b	1,9 ^a
Látex + Barbatimão	7.142 ^j	43,7 ^a	4,9 ^g
Cera + Barbatimão	4.499 ^l	45,8 ^a	3,7 ^h
Biolátex + Barbatimão	8.639 ^m	49,9 ^a	6,0 ⁱ
Látex	2.209 ⁿ	38,5 ^a	1,7 ^a
Biolátex	150 ^o	0,0 ^c	0,0 ^j
Cera	1.020 ^p	3,2 ^c	1,3 ^l
NFC	421 ^q	51,1 ^b	0,3 ^j
Papel com Látex	2.918 ^a	41,2 ^a	1,1 ^l
Papel com Biolátex	2.898 ^a	33,9 ^a	1,5 ^l
Papel com Cera	2.919 ^a	44,7 ^a	1,4 ^l
Papel com NFC	2.857 ^r	40,9 ^a	1,4 ^l

*Médias de três repetições, seguidas de mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

Os taninos constituintes do metabolito secundário das plantas já foram avaliados quanto ao potencial antioxidante e podem ser vistos em trabalhos recentes, como Silva et al. (2020), que estudaram o palmito; de Lima Silva et al. (2021), que avaliaram extratos vegetais de Jurema preta e Cajueiro; Santos et al. (2021), que observaram potencial antioxidante da espécie *Senna splendida*; Arrua, Strumia e Nazareno (2010), que estudaram o ácido caféico; Olejar et al. (2014), ao avaliarem taninos de uva; Zhang et al. (2018), ao estudarem ácido lignossulfônico; Ji et al. (2020), verificaram aumento de atividade antioxidante em papéis que foram incluídos taninos no processo de produção.

O radical livre $ABTS^{\bullet+}$ origina da oxidação do ABTS. Assim, os antioxidantes doadores de hidrogênio presentes no meio reagente reduziu o radical, convertendo em ABTS (GIADA; MANCINI FILHO, 2004). Dessa forma, quanto maior o valor obtido, maior será a atividade antioxidante do extrato. Portanto, de acordo com os resultados expostos na Tabela 5, pôde-se observar que a presença dos taninos depositados nas embalagens proporcionou a potencialização da capacidade dos antioxidantes em reduzir o radical livre. Sendo que as formulações contendo tanino de acácia negra se destacaram, apresentando até 13 vezes maior atividade antioxidante em comparação com a amostra controle.

O princípio do método β -caroteno/ácido linoleico consiste na oxidação de β -caroteno por meio dos produtos da degradação oxidativa do ácido linoleico. O resultado desse teste é dado em percentagem (%) de inibição de oxidação, sendo considerada alta para valores superior a 70%; intermediária para valores entre 40 e 70%; e baixa para valores inferiores a 40% (RUFINO et al., 2010). Partindo desse pressuposto, pode-se classificar os papéis com inibição intermediária, variando entre 40,25% (controle) e 66,85% (biolátex + acácia negra), o que para embalagens já é um potencial antioxidante significativo.

De acordo com Pietro et al. (1999), na determinação do complexo fosfomolibdênio, ocorre a redução do Molibdênio (+6) para Molibdênio (+5), em virtude da ação do agente antioxidante existente na amostra, com a formação de fosfato de Mo^{+5} . Nesta reação o reagente padrão é o ácido ascórbico, assim, quanto maior o valor desse reagente, maior será a atividade antioxidante da amostra. Portanto, os taninos adicionados são capazes de promover, significativamente, a redução do Molibdênio (+6), com destaque para os taninos de acácia negra, que conseguiram agregar maiores valores (Tabela 6).

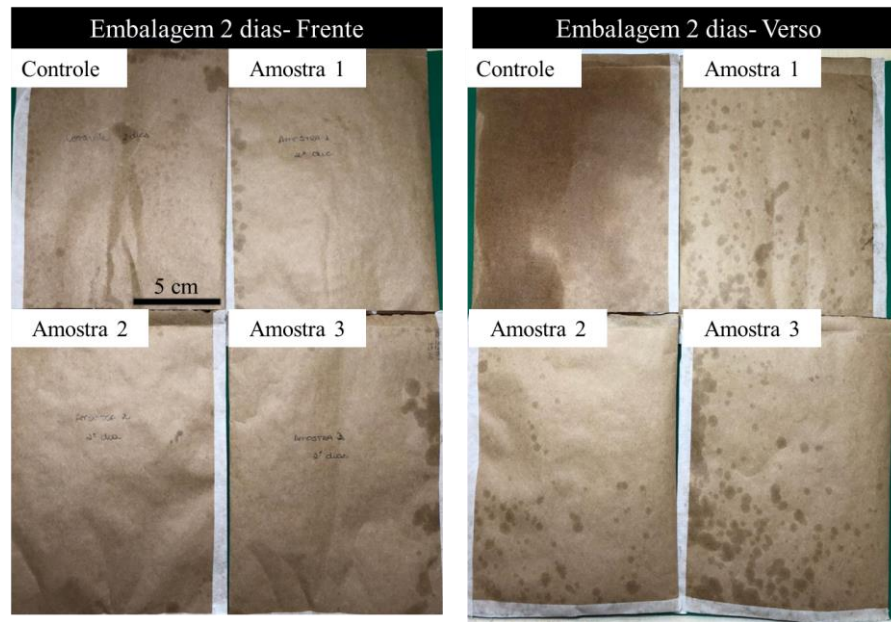
Em todos os métodos realizados, os polímeros analisados separadamente (látex, biolátex, cera de carnaúba) apresentaram baixa inibição, o que sugere que a eficiência bioativa no processo antioxidativo depende da presença dos taninos, e o mesmo acontece com os papéis na presença desses polímeros, em que os valores alcançados podem corresponder apenas à atividade antioxidante desempenhada pelo papel. Portanto, pelo discutido e exposto na Tabela 6, os papéis recobertos desenvolvidos no presente estudo com atividade antioxidante advindo de fonte natural podem contribuir para o desenvolvimento de embalagens ativas mais sustentáveis, podendo evitar,

por exemplo a deterioração oxidativa de óleo de gorduras, perdas nutricionais e suas qualidades sensoriais, isso pode agregar valor e mais segurança aos alimentos (FALOWO; FAYEMI; MUCHENJE, 2014). Entre os tratamentos analisados, os maiores valores de atividade antioxidante foram observados para a acácia negra e biolátex, essa formulação foi escolhida para produção de embalagens no teste de prateleira.

3.2.6 Teste de prateleira

As embalagens foram avaliadas durante 10 dias, sendo intercaladas avaliações a cada dois dias. Durante este período, foi observada a eficiência da combinação do biolátex com o tanino de acácia negra, como uma barreira ao óleo da amêndoa. Além disso, pode-se inferir também que as embalagens sem recobrimento, ao entrar em contato com as amêndoas, iniciaram o processo de umectação pelo óleo das amêndoas, causando espalhamento do óleo em grande parte do papel. As embalagens revestidas com biolátex e tanino de acácia negra (representados na Figura 4 como amostras 1, 2 e 3) conseguiram se manter por mais tempo intactas, apresentando poucos pontos de passagem do óleo distribuídos pelo papel, o que pode indicar a existência de possíveis falhas no recobrimento. A Figura 4 contém imagens que representam o efeito observado em todas as embalagens (superfície externa) no decorrer deste estudo.

Figura 4 - Representação esquemática da superfície externa das embalagens recobertas com biolátex e tanino de acácia negra (amostras 1, 2 e 3) e embalagem controle (sem recobrimento) avaliadas durante o segundo dia de análise. Dentro das embalagens contém 25 g de amêndoas moídas. As embalagens referentes aos demais dias apresentaram comportamento similar ao observado nesta imagem.



Fonte: Do autor (2021)

A presença de falhas no recobrimento possibilitou a passagem do óleo para a parte externa da embalagem, gerando, assim, maior migração do óleo pelo papel, uma vez que a parte externa não apresenta recobrimento, como mostra a Figura 4. As falhas observadas pela passagem do óleo, indicam também caminho de acesso do oxigênio e luz para o interior das embalagens, o que pode gerar modificações oxidativas, reduzindo a vida útil dos alimentos.

O controle de massa das amêndoas embaladas foi realizado e pode ser observado na Tabela 7, que apresenta a perda de massa das amêndoas nos dias em análise.

Tabela 7 - Valores médios em % de perda de massa das amêndoas embaladas em embalagens com recobrimento e no controle, referente a cada dia analisado. *

Amêndoas	Tempo em dias				
	2	4	6	8	10
Embalagem com recobrimento	0,54 ^a	0,73 ^a	0,5 ^a	0,16 ^a	0,1 ^a
Embalagem controle	1,61 ^b	1,87 ^b	1,74 ^b	1,74 ^b	1,85 ^b

*Médias de três repetições, seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

As amêndoas alocadas em embalagens com recobrimento geraram menor perda de massa em todos os dias avaliados, sendo estatisticamente diferente dos valores observados para as embalagens controle ($p \leq 0,05$), tendo em vista que essas amostras apresentaram maior perda de massa. A diferença de massas observada entre as embalagens está ligada à perda de óleo para o papel e, diretamente, pode afetar a qualidade do alimento, podendo também produzir alterações na cor e sabor.

A coloração é um parâmetro importante para inferir sobre a qualidade de alimento, tendo em vista que a alteração de cor pode produzir modificações sensoriais. Dessa forma, foi avaliada a coloração das amêndoas ao longo dos 10 dias, os dados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores médios referentes às avaliações das cores (Luminosidade, Croma e °Hue) realizadas nas amêndoas em embalagens com recobrimentos e embalagem controle, ao longo dos 10 dias de análise. *

Dias	Tratamentos	Luminosidade	Croma	Hue (°)
0	Sem Embalagem	68,51 ^a	15,85 ^a	78,05 ^a
2	Embalagem com recobrimento	73,50 ^b	23,53 ^b	82,46 ^b
	Controle	73,67 ^b	22,71 ^b	82,58 ^b
4	Embalagem com recobrimento	71,18 ^b	22,59 ^b	82,06 ^b
	Controle	72,54 ^b	23,06 ^b	82,37 ^b
6	Embalagem com recobrimento	70,63 ^b	22,59 ^b	80,79 ^b
	Controle	71,69 ^b	22,94 ^b	81,42 ^b
8	Embalagem com recobrimento	71,49 ^b	22,18 ^b	82,23 ^b
	Controle	72,68 ^b	23,61 ^b	82,55 ^b
10	Embalagem com recobrimento	70,34 ^b	22,15 ^b	81,31 ^b
	Controle	74,36 ^c	22,19 ^b	84,23 ^c

*Médias de três repetições, seguidas de mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

Por meio do teste de média aplicado, foi possível observar que, durante os primeiros dias, as amêndoas nas embalagens com recobrimento não apresentaram diferenças ($p > 0,05$) em comparação com aquelas presentes nas embalagens controles para nenhum parâmetro de coloração estudado. Valores diferentes estatisticamente ($p \leq 0,05$) foram observados para as embalagens com 10 dias de prateleira para a luminosidade e ângulo Hue (°), como mostra a Tabela 8. Já em relação

aos valores de Croma, além do tempo 0, nos demais tempos de armazenamento não foi observado diferença estatísticas entre as amostras ($p > 0,05$).

Os valores de luminosidade (*L) em todos os tratamentos foram elevados (<70) e diferentes ($p \leq 0,05$) do observado no dia 0 (zero). Essa diferença pode estar relacionada à perda de óleo observada nas embalagens, o que podem interferir na cor dos alimentos, reduzindo a intensidade e gerando perda nutricional. Outro parâmetro cujos valores apresentaram diferença estatística ($p \leq 0,05$) foi o ângulo Hue, que corresponde às cores que podem ser observadas nos alimentos. As diferenças entre os valores indicam mudanças na cor das amêndoas e, neste caso, em específico, a cor está variando da tonalidade de transição laranja ($\sim 80^\circ$) para coloração amarela ($\sim 85^\circ$). Está diferença também pode estar ligada à perda de óleo pelas embalagens.

Em relação aos valores de *L e °Hue, pode-se inferir que, ao longo do tempo de armazenamento, as amêndoas em embalagens com recobrimento se mostraram mais estáveis quanto às alterações de coloração, apresentando-se, estatisticamente, diferentes ($p > 0,05$) apenas no tempo 10 dias em que a luminosidade manteve o padrão observado para a embalagem com recobrimento e com maiores valores para o controle. Neste caso, é possível concluir sobre a eficiência da embalagem recoberta, a qual conseguiu preservar, no período observado, menor perda de cor se comparada com a embalagem controle. Segundo Judge, Alberle e Forrest (1989), as descolorações dos alimentos podem ser afetadas por acesso de oxigênio e intensidade de luz que entra em contato com a superfície do produto.

Para verificar a oxidação lipídica do alimento foi realizado o teste de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARs). Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios referentes à avaliação comparativa do índice de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARs) realizadas nas amêndoas embaladas em embalagens com recobrimento e no controle ao longo dos 10 dias de análise.

Dias	Tratamentos	TBARs (mg de MDA. kg ⁻¹ de amostra)
0	Sem embalagem	0,18 ^a
2	Embalagem com recobrimento	0,21 ^b
	Controle	0,20 ^b
4	Embalagem com recobrimento	0,24 ^b

	Controle	0,20 ^b
6	Embalagem com recobrimento	0,23 ^b
	Controle	0,22 ^b
8	Embalagem com recobrimento	0,22 ^b
	Controle	0,21 ^b
10	Embalagem com recobrimento	0,22 ^b
	Controle	0,22 ^b

Médias de três repetições, seguidas de mesmas letras minúsculas na mesma coluna não diferem entre si estatisticamente pelo Teste de Scott-Knott a 5% ($p > 0,05$).

Na Tabela 9, observa-se que não houve diferença significativa no índice de Tbars entre as amêndoas em embalagens recobertas e embalagens controles, exceto a avaliação no dia 0 (que não teve contato com a embalagem), cujos valores de Tbars foram reduzidos. O fato da migração do óleo pode ter comprometido a parte externa da embalagem, causando possíveis locais de passagem de oxigênio e luz. Além disso, como todas as embalagens apresentaram pontos de acesso, sejam eles em grande parte das embalagens como observado no controle ou em pequenos pontos como visto nas embalagens recobertas, proporcionaram resultados estatisticamente iguais ($p > 0,05$). Para essa análise, três alternativas poderiam ser consideradas. A primeira seria estender para mais dias o tempo de armazenamento, com o objetivo de verificar a ocorrência de alguma diferença na oxidação lipídica entre as amêndoas embaladas. Já a segunda seria buscar garantir a produção de embalagens livres de falhas, o que iria aumentar a barreira ao óleo e, conseqüentemente, impediria a passagem de compostos que possam causar alguma degradação oxidativa no alimento embalado. A terceira possibilidade seria garantir o contato das amêndoas com a superfície antioxidante, para, assim, evidenciar maior preservação do produto.

4 CONCLUSÃO

Pelo exposto no presente estudo, compostos bioativos (os taninos) mostraram ser uma alternativa viável e segura para serem usados como aditivo na produção de embalagens ativas, uma vez que os taninos são extraídos de fonte renovável e contribui para informações sobre a biorrefinaria dos componentes/produtos da floresta. Além do elevado teor antioxidativo

apresentado nos papéis, os taninos promoveram a pigmentação do papel, com a inserção de coloração escura (com luminosidade variando de 44 até 61 para papéis com recobrimento e papel controle com luminosidade 65), favorecendo, desse modo, a menor incidência de luz por meio da embalagem.

Além disso, com o teste de prateleira realizado, pode-se inferir que as embalagens recobertas são eficientes no controle da perda de massa e na preservação da coloração de amêndoas, apresentando valores inferiores (luminosidade e redução da % de perda de massa das amêndoas) aos observados nas embalagens controle. Portanto, conclui-se que as embalagens ativas produzidas com os papéis recobertos com os taninos constituem uma alternativa com potencial para aplicação nas indústrias de embalagens para alimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro (133628 / 2017-5) fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e do Brasil, pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e à Klabin S.A. pelo suporte técnico-financeiro fornecido. Os autores também agradecem à Universidade Federal de Lavras, MG, Brasil, por fornecer acesso ao departamento de Ciências Florestais, laboratórios do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, e à TANAC por fornecer a matéria prima tânica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALOTHMAN, M.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. **Food Chemistry**, v. 115, n. 3, p. 785–788, 2009.
- AURICCHIO, M. T.; BUGNO, A.; BARROS, S. B. M; BACCHI, E.M. Atividades antimicrobiana e antioxidante e toxicidade de *Eugenia uniflora*. **Latin American Journal of Pharmacy**, Buenos Aires, v.26, n.1, p. 76-81, 2007.
- ALVES, G. B.; SILVA, P.L.R.; OLIVEIRA., M, G.; OLIVEIRA, C. C.; GONÇALVES, G.T.

Casca do Coco Verde: Fonte de Tanino Para Controle de Coliformes. **Revista Educação Ambiental**. V. XV, n. 58. 2017.

ARAÚJO, J.M.A. **Química de Alimentos: teoria e prática**, 5.ed. Viçosa, Brasil. Editora UFV, 2011.

ARRUA, D.; STRUMIA, M. C.; NAZARENO, M. A. Immobilization of caffeic acid on a polypropylene film: synthesis and antioxidant properties. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 58, n. 16, p. 9228-9234, 2010.

BIBLE, B. B.; SINGHA, S. Canopy position influences CIELAB coordinates of peach color. **HortScience**, v. 28, p.992–993. 1993.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, p.25–30, 1995.

CARMO, J.F.; MIRANDA, I.; QUILHÓ, T.; VICELINA, S.; CARMO, F.H.D.J.; LATORRACA, J.V.; PEREIRA, H. Chemical and structural characterization of the bark of *Albizia niopoides* trees from the Amazon. **Wood Sci. Technol.** V.50, p.677–692, 2016.

COLTRO, LEDA; MACHADO, MARINA P. Migração específica de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 390-397, 2011.

CONTINI, C.; ÁLVAREZ, R.; O'SULLIVAN, M.; DOWLING, D.P.; GARGAN, S.Ó.; MONAHAN, F.J. Effect of an active packaging with citrus extract on lipid oxidation and sensory quality of cooked turkey meat. **Meat Science**, v. 96, p. 1171-1176, 2014.

DE BARROS, H. E. A. **DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO À BASE DE FARELO DE CACAU (*Theobroma cacao* L.): BISCOITO TIPO COOKIE**. 2019. Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA, 2019, p.90.

DE LIMA SILVA, I. D.; DE OLIVEIRA, F. S. M.; DE ANDRADE, M. F.; BRITO, A. M. S. S.; HALLWASS, F.; VINHAS, G. M. Avaliação das potencialidades dos extratos vegetais de jurema preta (*Mimosa tenuiflora*) e cajueiro (*Anacardium occidentale* L.) para uso em embalagens ativas antimicrobianas e antioxidantes. **Revista Matéria**, v. 26, 2021.

DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DAMÁSIO, R. A.; ZIDANES, U. L.; MORI, F. A.; FERREIRA, S. R.; TONOLI, G. H. Influence of hemicellulose content of *Eucalyptus* and *Pinus* fibers on the grinding process for obtaining cellulose micro/nanofibrils. **Holzforschung**, v.73, p.1035-1046, 2019.

FALOWO, A. B.; FAYEMI, P. O.; MUCHENJE, V. Natural antioxidants against lipid– protein oxidative deterioration in meat and meat products: A review. **Food Research International**, v. 64, p. 171–181, 2014.

HASLAM, E. (1998). **Practical Polyphenolics: From structure to molecular recognition and physiological action.** (C. U. Press, Ed.). New York.

GUIMARÃES, J. R, M. et al. Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. jan, p. 1–18, 2015.

GIADA, M. L. R.; MANCINI-FILHO, J. The in vitro antioxidant activity of food phenolic compounds. **Natire**, 28, 91–107, 2004.

HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLIGER, J.; ARUOMA, O. I. The characterization of antioxidants. **Food and Chemical Toxicology**, v. 33, n. 7, p. 601–617, 1995.

JUDGE, M. D.; ALBERLE, E. D.; FORREST, J. C. **Principles of Meat Science.** 2ª edição, 351p, 1989.

LOCKHART H, PAINE F. Packaging of pharmaceuticals and healthcare products. **London: Blackie Academic & Professional**, p. 211, 1996.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; GÓMEZ-ESTACA, J.; CATALÁ, R.; GAVARA, R.; PILAR HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, p. 1376-1384, 2012.

OKIYAMA, D. C. G.; NAVARRO, S. L. B.; RODRIGUES, C. E. C. Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 103–112, 2017.

OLEJAR, K. J.; RAY, S.; RICCI, A.; KILMARTIN, P. A. Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 6, p. 4545-4556, 2014.

OVANDO-MARTINEZ, M.; SÁYAGO-AYERDI, S.; AGAMA-ACEVEDO, E.; GOÑI, I.; BELLO-PÉREZ, L. A. Unripe banana flour as an ingredient to increase the undigestible carbohydrates of pasta. **Food Chemistry**, v. 113, p.121–126, 2009.

PEREIRA, L.B.; AURREKOETXEA, G.P., ÂNGULO, I.; LOSADA, P.P.; CRUZ, J.M. Development of newactive packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science** v. 97, 249-254, 2014.

PRIETO, P.; PINEDA, M.; AGUILAR, M. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of Vitamin E. **Anal Biochem**, v. 269, p.337–341, 1999.

MÁRMOL, I.; QUERO, J.; JIMÉNEZ-MORENO, N.; RODRÍGUEZ-YOLDI, M. J.; ANCÍNAZPILICUETA, C. A. Systematic review of the potential uses of pine bark in food industry and health care. **Trends in Food Science & Technology**, 2018.

MATOS, L. C.; ROMPA, V. D.; DAMÁSIO, R. A. P.; MARCONCINI, J. M.; TONOLI, G. H. D. Incorporation of nanomaterials and emulsion of waxes in the development of multilayer papers. **Scientia Forestalis**, v.122, p.177-191, 2019.

MELLO, J. C.P.; SANTOS, S. C. TANINOS. IN: SIMÕES, C.M.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C.P.; MENTZ, L.A.; PETROVICK, P.R. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3 ed. Porto Alegre: Ed. UFRGS/Ed.UFSC, cap. 24, p.517-543, 2001.

MONTEIRO, J. M.; ALBUQUERQUE, U. P.; ARAÚJO, E. L. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892-896, 2005.

MORI, F.A. et al, Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron*). **Floresta e Ambiente**. 10, 86–92, 2003.

NISSEN, L. R.; BYRNE, D. V.; BERTELSEN, G.; SKIBSTED, L. H. The antioxidative activity of plant extracts in cooked pork patties as evaluated by descriptive sensory profiling and chemical analysis. **Meat Science**, v. 68, n. 3, p. 485–495, 2004

PRIOR, R.; CAO, G. In vivo total antioxidant capacity: Comparison of different analytical methods. **Free radical biology & medicine**, v .27, 2000.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; FILHO, J. M.; MOREIRA, A. V. B. Metodologia Científica: Determinação da atividade antioxidante total em frutas no sistema β -caroteno/ácido linoleico. **Comunicado Técnico Embrapa**. ISSN: 1679-6535,2006.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R.E.; BRITO, E. S DE; FILHO, J.M.; MOREIRA, A.V.B. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas no sistema β -caroteno/ácido linoléico. Fortaleza, **CE: Embrapa Comunicado Técnico**, “Não paginado”, 2007c.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R.E.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PEREZ-JIMENEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS+. Fortaleza, **CE: Embrapa Comunicado Técnico**, “Não paginado”, 2007a.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 nontraditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v.121, p. 996–1002, 2010.

SALIH, A. M.; SMITH, D. M.; PRICE, J. F.; DAWSON, L. E. Modified Extraction 2-Thiobarbituric Acid Method for Measuring Lipid Oxidation in Poultry. **Poultry Science**, v. 66, n. 9, p. 1483-1488, 1987.

SANTOS, C. A.; CUNHA, A. L.; DA COSTA, M. L. A.; DE ALMEIDA, A. S.; PAVÃO, J. M. D. S. J.; DOS SANTOS, A. F. Análise da atividade antioxidante e perfil fitoquímico da folha, caule e inflorescência de *Senna splendida*. **Diversitas Journal**, v. 6, p.769-782, 2021.

SANTOS, M. A. I.; SIMÃO, A. A.; MARQUES, T. R.; SACKZ, A. A.; CORRÊA, A. D. Efeito de diferentes métodos de extração sobre a atividade antioxidante e o perfil de compostos fenólicos da folha de mandioca. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.19, 2016.

SCATOLINO, M. V.; BUFALINO, L.; MENDES, L. M.; JÚNIOR, M. G.; TONOLI, G. H. D. Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films. **Wood science and technology**, v. 51, n. 5, 1095-1115, 2017.

SILVA, A. V. F.; SANTANA, E. J.; DE SENA, A. R.; DE MELLO, M. R. F.; DE MELO CAVALCANTE, A. M.; LEITE, T. C. C. Perfil fitoquímico, doseamento de fenóis, taninos, flavonoides totais, atividade antimicrobiana e antioxidante do palmito do pau-cardoso *Cyathea atrovirens*. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v.3, p.1525-1535, 2020.

SCHEFFÉ, H. The Simplex-Centroid Design for Experiments with Mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 25, p.235–263. 1963.

SILLERO, L.; PRADO, R.; ANDRÉS, M.A.; LABIDI, J. Characterisation of bark of six species from mixed Atlantic Forest. **Ind. Crops Prod**, v. 137, p. 276–284, 2019.

TONOLI, G. H. D. et al. Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing. **Cellulose**, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 2016.

WATERHOUSE, A. L. Determination of Total Phenolics. In R. E. Wrolstad (Ed.), **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2002.

ZANELA, J.; CASAGRANDE, M.; JUNIOR AMERICO, W.; LUCCHETTA, L.; CHIM, J. F. Extração de compostos fenólicos e atividade antioxidante em subprodutos da industrialização da polpa de araçá Ya-Cy (*Psidium cattleianum* Sabine). **Brazilian Journal of Food Research**, Campo Mourão, v. 9 n. 4, p. 14-26, 2018.

ZHANG, X.; LIU, W.; YANG, D.; QIU, X. Biomimetic supertough and strong biodegradable polymeric materials with improved thermal properties and excellent UV-blocking performance. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 4, p. 1806912, 2019.

Capítulo 6

CONCLUSÕES DA TESE E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A aplicação de recobrimentos com características sustentáveis no desenvolvimento de embalagens, como abordado nesta pesquisa, aponta opções mais sustentáveis para serem aplicadas por indústrias de embalagens e que buscam substituir materiais de origem não renovável de difícil decomposição no ambiente. A partir dessa pesquisa, estudos futuros podem se embasar como ponto de partida a fim de aprofundarem e melhorarem os resultados já encontrados. Como observados nos **artigos 1 e 2**, a influência do VP (verniz poliacrilato) garantiu, nos parâmetros de análises, os melhores resultados para resistência à graxa e à água (Cobb 120, TPVA, ângulo de contato e molhabilidade), com exceção para a resistência óleo no vinco apresentado unicamente pelas formulações de látex e NFC com Kit óleo 5, sendo esse parâmetro melhorado com a adição de tanino de acácia negra que alcançou Kit 8. Ou seja, a formulação com maior quantidade de material sustentável foi capaz de gerar a proteção tanto em superfícies com imperfeições (vinco) quanto em superfícies planas, fato que não foi observado pelo uso do VP. Outro ponto observado é que a redução da gramatura dos papéis recobertos pode atingir os mesmos padrões de resistência as barreiras (graxa, água) quando observado em gramaturas maiores, isso foi observado nos **artigos 1 e 2**, ou seja, isso implica na redução do custo de aplicação e aquisição de matéria prima para uma indústria, por exemplo, além de possuir um forte apelo ambiental. Enquanto isso, o **artigo 3** apresentou a exploração da inclusão dos taninos do ponto de vista químico, apresentando o processo extrativo e de análise de materiais antioxidantes e o impacto positivo que podem proporcionar na proteção dos alimentos.

A literatura contém informações dos taninos em aplicações variáveis e poucos trabalhos abordam o seu potencial uso na produção de embalagens. Assim, com a publicação dessa pesquisa, será possível agregar novas informações nas plataformas de pesquisa para contribuir com o avanço da ciência. Outro ponto relevante é a sustentabilidade dos taninos e suas aplicações e do conhecimento gerado sobre a biorrefinaria a partir da floresta, e o uso potencial de resíduos de cascas nas indústrias florestais. Essa exploração dos resíduos florestais pode agregar valor aos

taninos vegetais visando à substituição de polímeros derivados do petróleo em qualquer cenário de aplicação.

Ao desenvolver essa pesquisa e observar os resultados, pode-se perceber que algumas etapas podem ser mais bem estruturadas ou avaliadas em pesquisas futuras, como:

- Para evitar a rugosidade do papel após o recobrimento testar fazer a calandragem dos papéis (seja passando o rolo pesado do Cobb ou com uma calandra mais apropriada para isso). Outra hipótese que pode ser testada seria reduzir o teor de água das formulações, aumentando o teor de sólidos delas e mantendo sua viscosidade.

- Para evitar falhas ou defeitos no recobrimento, fazer aplicações de uma terceira ou quarta camada para retirar defeitos finais.

- Avaliar o efeito da molhagem e secagem dos papéis a partir da aplicação de água, simulando a mesma metodologia realizada nos papéis recobertos. Assim, sob a influência do processo de secagem, poderá ser verificado o comportamento real do papel controle quando submetido ao contato com material líquido. Dessa forma, poderá ser verificada a resposta em análises sobre ângulo de contato, TPVA, Cobb 120.

- Além de fazer aplicação das misturas de polímeros, utilizar, também, os polímeros separados nas camadas. Ademais, testar a inclusão de outros polímeros, como o amido, que apresenta baixo teor de sólidos.

- Avaliar a proporção ideal de taninos nas misturas e de polímeros para alcançar os mesmos ou melhores resultados.

- Estudar o tempo de agitação das misturas de polímeros com taninos, para avaliar a diluição total dos sólidos e, assim, obter um bom recobrimento dos papéis.

Na busca de materiais acerca do assunto em estudo para construção bibliográfica, novas ideias foram surgindo e podem ser utilizadas para futuras pesquisas, como o desenvolvimento de papel constituído com taninos para filtrar metais pesados, uma vez que os taninos são considerados moléculas quelantes. Esses filtros podem ser produzidos com metodologias semelhante a que foi utilizada nos recobrimentos dos papéis. Nessa mesma linha, os taninos podem ser utilizados no processo de extração de metais pesados em matrizes diversas (solo, água, lodo de esgoto), podendo substituir reagentes químicos ou etapas onerosas que desempenham mesma função.