UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CAMILA MARQUES BITENCOURT CERVI

**Papel cartão revestido com filmes de gelatina e quitosana aditivados com extrato
etanólico de própolis e cúrcuma para embalagem de alimentos**

PIRASSUNUNGA

2016

CAMILA MARQUES BITENCOURT CERVI

**Papel cartão revestido com filmes de gelatina e quitosana aditivados com extrato
etanólico de própolis e cúrcuma para embalagem de alimentos**

Versão corrigida

Tese apresentada à Faculdade de
Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Doutor em
Ciências.

Área de concentração: Ciências da
Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosemary
Aparecida de Carvalho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiana
Maria Pedroso Yoshida.

PIRASSUNUNGA

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C419p Cervi, Camila Marques Bitencourt
Papel cartão revestido com filmes de gelatina e quitosana aditivados com extrato etanólico de própolis e cúrcuma para embalagem de alimentos / Camila Marques Bitencourt Cervi ; orientadora Rosemary Aparecida de Carvalho ; coorientadora Cristiana Maria PedrosoYoshida . -- Pirassununga, 2016.
145 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. extratos naturais. 2. embalagem ativa. 3. papel cartão . 4. polímeros naturais. I. Carvalho, Rosemary Aparecida de , orient. II. Yoshida , Cristiana Maria Pedroso , coorient. III. Título.

CAMILA MARQUES BITENCOURT CERVI

**Papel cartão revestido com filmes de gelatina e quitosana aditivados com extrato
etanólico de própolis e cúrcuma para embalagem de alimentos**

Tese apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Data da aprovação: 13/12/2016

Banca examinadora:

Dr^a. Rosemary Aparecida de Carvalho – Presidente da Banca Examinadora
Prof^a. da FZEA/USP – Orientadora

Dr^a. Andrelina Maria Pinheiro Santos – Membro
Prof^a. da UFPE

Dr^a. Anna Cecilia Venturini – Membro
Prof^a. da UNIFESP

Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone – Membro
Prof^a. da FZEA/USP

Dr^a. Maria Fernanda Vanin – Membro
Prof^a. da FZEA/USP

Dr^o. Vinícius Borges Vieira Maciel – Membro
Pós-Doutorado – FZEA/USP

AGRADECIMENTOS

QUERIDO DEUS,

*Primeiramente agradeço ao seu amor e misericórdia que me proporcionaram o dom da vida e este tão sonhado título de doutorado, é pela tua graça. Quero te agradecer em especial por TODOS que me ajudaram a chegar até aqui, pois creio em um **DEUS DE AMOR** que me sustentou e que colocou todas essas pessoas a meu favor. A minha **família** (MARIDO, PAIS, IRMÃ, TIOS, AVÓ e PRIMOS) que, incondicionalmente me apoiaram durante toda essa caminhada. A minha orientadora (profa. ROSE) e coorientadora (profa. KITY) que com muita paciência e dedicação me passaram seus conhecimentos. Sou muito grata a todos os momentos em especial aquelas duras conversas que me tornaram a profissional de hoje. Os meus AMIGOS da pós-graduação, ESTAGIÁRIOS, TÉCNICOS de laboratório, FUNCIONÁRIOS e PROFESSORES (que permitiram a utilização de laboratórios e equipamentos) da FZEA/USP, eu te louvo Senhor pela vida de cada um. Senhor, não poderia deixar de agradecer pelo precioso tempo que passei em Portugal, durante alguns meses nos quais conheci pessoas incríveis que me fizeram crescer profissionalmente (como a professora CARMEN FREIRE da Universidade de Aveiro e aos colegas do INSTITUTO RAIZ) e também pelos GRANDES AMIGOS que fiz na cidade de AVEIRO os quais guardo até hoje no meu coração. **Obrigada Senhor**, pelo sustento financeiro (BOLSA CAPES E AUXILIO SANTANDER) que recebi durante essa caminhada, obrigada também pela FUNDAÇÃO ANDRE TOSELLO e pela SUZANO PAPEL E CELULOSE pelos materiais cedidos. Obrigada também pelos membros da banca, pelas sugestões e comentários que enriqueceram ainda mais este trabalho.*

*E mais uma vez obrigada à profa. **ROSE** e à profa. **KITY** que sempre me ouviram e apoiaram. Peço que o Senhor continue abençoando minha caminhada e a de todos estes que fizeram parte dela.*

OBRIGADA PAI! AMÉM!

“Sobre tudo o que se deve guardar, guarda o teu coração, porque dele procedem as fontes da vida”.

Provérbios 4:23

Resumo

O papel cartão é altamente higroscópico e poroso, influenciando nas propriedades mecânicas e de barreira e limitando sua utilização. Polímeros naturais, como quitosana (QUI) e gelatina (GEL) apresentam potencial para revestir papel cartão, possibilitando aumento da resistência e propriedades de barreira. Estes revestimentos têm capacidade de carregar compostos ativos naturais, tornando esse material uma embalagem ativa. Extratos de própolis e cúrcuma têm chamado a atenção na área alimentícia, porque apresentam propriedades antioxidantes e antimicrobianas. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo sistema: papel cartão revestido com QUI e GEL para embalagem de alimentos susceptíveis a oxidação lipídica e/ou degradação microbiana utilizando-se extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC). Os extratos foram produzidos com relação de 3:10 de própolis ou cúrcuma:etanol 80 %. Foi determinada a concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e antimicrobiana dos extratos. O papel cartão foi revestido com uma camada de diferentes soluções de QUI e GEL, utilizando as relação de QUI:GEL igual a 100:0 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 (formando os sistema filme-papel cartão-SF-PC). Os SF-PC foram caracterizados quanto à análise visual, homogeneidade do revestimento (HOM), análise microestrutural, gramatura (GRA), espessura, resistência ao estouro, teste de tração, permeabilidade ao ar, rugosidade, permeabilidade à gordura (PG), permeabilidade ao vapor de água (PVA), capacidade de absorção de água (Cabs), conteúdo de água (CA), ângulo de contato e energia de superfície. O sistema filme-papel cartão-aditivado (SF-PC-A) com EEP e EEC foram desenvolvidos com a relação de QUI:GEL otimizada. O SF-PC-A foi revestido com uma, duas e três camadas de solução e caracterizado em relação à análise visual, parâmetros de cor, HOM, análise microestrutural, GRA, espessura, rigidez Taber, PG, PVA, Cabs, CA e atividade antimicrobiana. A estabilidade dos compostos ativos dos SF-PC-A foi determinada por um período de 42 dias quanto à concentração de compostos fenólicos totais (CFT) e capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre DPPH•. O EEP apresentou maior CFT, atividade antioxidante e antimicrobiana em relação ao EEC. O SF-PC com blendas apresentaram-se mais homogêneos que os revestimentos somente com QUI ou GEL. O aumento de GEL na solução de revestimento aplicado sobre o papel cartão provocou redução da barreira ao vapor de água e aumento da Cabs dos SF-PC. O revestimento com relação de 80QUI:20GEL apresentou ser o mais adequado para o desenvolvimento do SF-PC-A. Observou-se tendência de formar um filme contínuo sobre as fibras de celulose para os SF-PC-A com EEC e EEP em função do aumento do número de camadas e a espessura e GRA dos SF-PC-A aumentaram estatisticamente em relação a camada adicionada. A PVA aumentou significativamente para o SF-PC-A sem extrato e reduziu para o SF-PC-A com EEP. Não foi observada atividade antimicrobiana para ambos os papéis aditivados com EEP e EEC contra as bactérias testadas. Entretanto, os SF-PC-A com EEC e EEP apresentaram atividade antioxidantes durante 42 dias de armazenamento e os sistemas aditivados com EEP e EEC apresentaram maior atividade antioxidante com três camadas de revestimento quanto àquele com uma camada. Pode-se concluir que o novo sistema desenvolvido com adição de extratos naturais apresentou capacidade de utilização em alimentos como produtos cárneos embutidos, produtos frios fatiados, onde o antioxidante atuaria na redução da oxidação lipídica, podendo atuar no aumento de vida útil do produto.

Palavras-chave: extratos naturais, embalagem ativa, papel cartão, polímeros naturais.

Abstract

Paperboard is highly hygroscopic and porous, which influences mechanical and barrier properties. Natural polymers, such as chitosan (CH) and gelatin (GE) are suitable to be used as a coating on paperboard, providing more flexibility and barrier properties to the material. These coatings have the ability to carry natural active compounds, making this material an active packaging. Propolis and curcuma extracts have attracted attention in the food area, because of their antioxidant and antimicrobial properties. Thus, the objective of this work was to develop a new system: paperboard coated with CH and GE to pack food susceptible to lipid oxidation and/or microbial degradation, using ethanolic propolis extract (EPE) and ethanolic curcuma extract (ECE). The extracts were produced with 3:10 propolis or curcuma:ethanol 80%. The total phenolic compound contents and stability, as well as the antioxidant and antimicrobial activity of extracts were determined. The paperboard was coated with one layer of different solutions of CH and GE, with proportional relations of CH:GE 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 (forming the paperboard film system – PFS). The PFS was characterized regarding visual analysis, coating homogeneity, microstructural analysis, grammage, thickness, burst index, traction test, air permeability, roughness, fat permeability, water vapor permeability (WVP), water absorption capacity (WAC), moisture content (MC), contact angle and surface energy. The paperboard film additivated system (PFAS) with EPE and ECE were developed with CH:GE optimized ratio. The PFAS was coated with one, two, and three layers and characterized according to visual analysis, color parameters, coating homogeneity, microstructural analysis, grammage, thickness, Taber stiffness, fat permeability, WVP, WAC, MC and antimicrobial activity. Active compounds stability of PFAS was determined within a period of 42 days of storage by total phenolic compound contents and antioxidant capacity (DPPH• free radical scavenging method). EPE showed higher total phenolic compound contents, antioxidant and antimicrobial activity in relation to ECE. The PFS with CH:GE blends were more homogeneous than CH or GE coating. The increase of GE in the coating solution applied to the paperboard reduced WVP and increased the WAC of PFS. The 80CH:20GE coating ratio presented as the most suitable for the development of PFAS. A tendency to form a continuous film on the cellulose fibers for the PFSA with ECE and EPE was observed by the increase in the number of coating layers. PFAS grammage and thickness increased statistically by the added layer. WVP significantly increased for PFAS without extract and reduced for PFAS with EPE. Antimicrobial activity was not observed for both paperboards added with EPE and ECE against the bacteria tested. Antimicrobial activity was not observed for both paperboards added with EPE and ECE against the bacteria tested. However, PFAS with ECE and EPE presented antioxidant activity and in 42 days of storage. The three-layer systems showed higher antioxidant activity than those with one layer. It can be concluded that the new system developed with the addition of natural extracts showed the ability to be used in foods such as meat products and sliced cold products, where the antioxidant would reduce lipid oxidation and increase product shelf life.

Keywords: natural extracts, active packaging, paperboard, natural polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química da quitosana (a) e celulose (b)	39
Figura 2 – Etapas e análises realizadas neste trabalho	56
Figura 3 – Fluxograma para produção dos SF-PC-A.....	62
Figura 4 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) em função do tempo: (a) extrato etanólico de própolis (EEP) e (b) extrato etanólico de cúrcuma (EEC).....	77
Figura 5 – Imagens das placas utilizadas para a determinação do diâmetro de inibição para os extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC)	82
Figura 6 – Imagens do lado não revestido dos sistemas: controle (não revestido) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) obtidas após dispersão de solução de eritrosina (0,5 % em isopropanol) na parte revestida do papel e secagem	84
Figura 7 – Imagens microscópicas da superfície dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	86
Figura 8 – Imagens microscópicas da secção transversal dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	87
Figura 9 – Imagens do ângulo de contato entre a gota de água destilada com a superfície sólida de papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) utilizando água destilada	101
Figura 10 – Energia de superfície, componente polar e dispersivo dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	104

Figura 11 – Papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	106
Figura 12 – Imagens fotográficas do lado não revestido após a análise de homogeneidade do revestimento dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	109
Figura 13 – Imagens microscópicas da superfície dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas, com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	112
Figura 14 – Imagens microscópicas da secção transversal dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	113
Figura 15 – Resultados da atividade antimicrobiana contra <i>Staphylococcus aureus</i> através de imagens e halo de inibição (H, mm) para o EEP em diferentes volumes (V, µL) aplicados sobre papel filtro (diâmetro = 8 mm) pela técnica disco-difusão.....	124
Figura 16 – Compostos fenólicos totais (CFT) em função do tempo de armazenamento dos SF-PC-A com EEC ou EEP (1, 2 e 3 camadas -C)	127
Figura 17 – Atividade antioxidante (AA) pelo método do sequestro do radical DDDP• em função do tempo de armazenamento dos SF-PC-A com EEC ou EEP (1, 2 e 3 camadas - C)	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de sistemas de embalagens ativas à base de polímeros e compostos ativos naturais com propriedades antioxidantes (AO) e antimicrobianas (AM)	26
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da utilização do papel como embalagem de alimentos	31
Tabela 3 – Polímeros naturais utilizados como filmes ou revestimentos para embalagens de alimentos.....	33
Tabela 4 – Exemplos de polímeros naturais utilizados como revestimento em papel ...	36
Tabela 5 – Exemplos de fontes e propriedades de compostos ativos naturais	44
Tabela 6 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) de extratos de própolis em diferentes regiões geográficas	46
Tabela 7 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) de extratos de cúrcuma	49
Tabela 8 – Materiais e reagentes utilizados neste trabalho e as procedências	54
Tabela 9 – Soluções-teste utilizadas para a análise de permeabilidade a gordura.....	68
Tabela 10 – Tensão superficial (γ_l), componentes polares (γ_l^p) e dispersivos (γ_l^d) dos líquidos utilizados para determinar a energia de superfície dos papéis	72
Tabela 11 – Atividade antioxidante <i>in vitro</i> pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC ₅₀), método do sequestro do radical ABTS•+ (ABTS) e método de redução do ferro (FRAP) dos extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC)	78
Tabela 12 – Coeficiente de correlação (r) entre os resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT) dos extratos com a capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC ₅₀), capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical ABTS•+ (ABTS) e capacidade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)	79

Tabela 13 – Diâmetro de inibição (contabilizando o diâmetro de 8 mm do papel filtro) para os extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC).	81
Tabela 14 – Gramatura e espessura dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	88
Tabela 15 – Índice de estouro dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	90
Tabela 16 – Índice de tensão na ruptura, elongação e módulo elástico dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) na direção transversal (DT) e longitudinal (DL) das fibras celulósicas	93
Tabela 17 – Permeabilidade ao ar (PA) e rugosidade de superfície (RUG) dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	94
Tabela 18 – Permeabilidade à gordura representada pelo número kit dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	97
Tabela 19 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	98
Tabela 20 – Capacidade de absorção de água (Cabs) e conteúdo de água (CA) dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	100
Tabela 21 – Ângulos de contato entre a gota de água destilada, formamida e diiodometano com a superfície sólida de papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)	102

Tabela 22 – Parâmetros de cor L* (luminosidade), a* (croma a*) e b* (croma b*) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP).....	107
Tabela 23 – Quantidade estimada de sólidos totais (ST) depositada sobre os papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP).....	110
Tabela 24 – Gramatura e espessura dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP).....	114
Tabela 25 – Rigidez Taber na direção longitudinal (DL) e transversal (DT) das fibras celulósicas dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	116
Tabela 26 – Permeabilidade à gordura representada pelo número kit dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP).....	119
Tabela 27 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	121
Tabela 28 – Capacidade de absorção de água (Cabs) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)	122

Tabela 29 – Quantidade estimada do volume de extrato (µL) presente no SF-PC-A com EEC e EEP em um diâmetro de 0,8 cm	124
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS _{amostra}	Absorbância da amostra
ABS _{DPPH}	Absorbância da solução de DPPH
ABTS	2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
A _e	Área exposta
AM	Antioxidante
AO	Antimicrobiano
ASTM	<i>American society for testing and materials</i>
ATCC	<i>American type culture collection</i>
a*	Croma a
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHI	<i>Brain heart infusion</i>
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
b*	Croma b
CA	Conteúdo de água
Cabs	Capacidade de absorção de água
CFT	Concentração de compostos fenólicos totais
CH	<i>Chitosan</i>
CNF	Celulose nanofibrilada
CO ₂	Dióxido de carbono
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazila
E	Elongação
e	Espessura
ECE	<i>Ethanolic curcuma extract</i>
EEC	Extrato etanólico de cúrcuma
EEP	Extrato etanólico de própolis
EPE	<i>Ethanolic propolis extract</i>
FRAP	<i>Ferric reducing antioxidant power</i>
GE	<i>Gelatin</i>
GEL	Gelatina
GRA	Gramatura
H	Halo de inibição
HCl	Ácido clorídrico
HOM	Homogeneidade do revestimento
HPC	Hidroxipropil celulose
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
IE	Índice de estouro
IR	Índice de tensão na ruptura
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
L*	Luminosidade
MC	<i>Moisture content</i>
ME	Módulo elástico
M _f	Massa final
MgNO ₃	Nitrato de magnésio
M _i	Massa inicial
NaCl	Cloreto de sódio
NCCLS	<i>National Committee for Clinical Laboratory Standards</i>

PET	Polietileno tereftalato
PFAS	<i>Paperboard film additivated system</i>
PFS	<i>Paperboard film system</i>
PG	Permeabilidade à gordura
PVA	Permeabilidade ao vapor de água
P_0	Pressão de vapor de água
QUI	Quitosana
RE	Resistência ao estouro
SF-PC	Sistema filme-papel cartão
SF-PC-A	Sistema filme-papel cartão-aditivado
ST	Sólidos totais
TAPPI	<i>Technical Association of the Pulp and Paper Industry</i>
TBARS	<i>Thiobarbituric acid reactive substances</i>
TPTZ	2,4,6-tripiridil-s-triazina
UFC	Unidade formadora de colônia
V	Volume
WAC	<i>Water absorption capacity</i>
WVP	<i>Water vapor permeability</i>
ZnO	Óxido de zinco
γ_s	Energia de superfície das amostras
γ_s^d	Componentes dispersivos
γ_s^p	Componentes polares

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 EMBALAGENS ATIVAS: TENDÊNCIA PARA AS EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS	24
2.2 EMBALAGENS DE PAPEL	28
2.2.1 Fibras celulósicas	28
2.2.2 Papel cartão e aplicação em alimentos	29
2.2.3 Propriedades e vantagens.....	30
2.3 REVESTIMENTO EM PAPEL CARTÃO	32
2.3.1 Polímeros naturais como revestimento em papel.....	33
2.3.1.1 Filmes de gelatina.....	37
2.3.1.2 Filmes de quitosana	39
2.3.2 Complexo polieletrólítico entre quitosana e gelatina	40
2.4 COMPOSTOS ATIVOS NATURAIS	41
2.4.1 Propriedades de compostos ativos naturais	42
2.4.2 Própolis.....	46
2.4.3 Cúrcuma.....	48
3 OBJETIVOS	51
3.1 OBJETIVO GERAL	51
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4 HIPÓTESE.....	53
5 MATERIAL E MÉTODOS	54

5.1 MATERIAIS.....	54
5.2 MÉTODOS	55
5.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE PRÓPOLIS (EEP) E CÚRCUMA (EEC)	56
5.3.1 Concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais	57
5.3.2 Atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre DPPH•	58
5.3.3 Atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre ABTS•+.....	58
5.3.4 Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)	59
5.3.5 Atividade antimicrobiana	59
5.4 PRODUÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)	60
5.5 ACONDICIONAMENTO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A).....	63
5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A).....	63
5.6.1 Análise visual.....	63
5.6.2 Parâmetros de cor.....	63
5.6.3 Homogeneidade do revestimento.....	64
5.6.4 Análise microestrutural	64
5.6.5 Gramatura e espessura.....	65
5.6.6 Resistência ao estouro	65
5.6.7 Teste de tração	66
5.6.8 Rigidez Taber.....	66
5.6.9 Permeabilidade ao ar e rugosidade da superfície	67
5.6.10 Permeabilidade à gordura	67

5.6.11 Permeabilidade ao vapor de água.....	68
5.6.12 Capacidade de absorção de água.....	69
5.6.13 Conteúdo de água.....	70
5.6.14 Ângulo de contato e energia de superfície.....	70
5.6.15 Atividade antimicrobiana.....	72
5.7 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS PRESENTES NOS SISTEMAS FILME- PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO.....	73
5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	74
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE PRÓPOLIS (EEP) E CÚRCUMA (EEC).....	75
6.1.1 Concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais	75
6.1.2 Atividade antioxidante.....	78
6.1.3 Atividade antimicrobiana	80
6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC)	82
6.2.1 Análise visual e homogeneidade do revestimento	82
6.2.2 Análise microestrutural	85
6.2.3 Gramatura e espessura.....	88
6.2.4 Resistência ao estouro	89
6.2.5 Teste de tração	90
6.2.6 Permeabilidade ao ar e rugosidade da superfície	94
6.2.7 Permeabilidade à gordura	96
6.2.8 Permeabilidade ao vapor de água.....	97
6.2.9 Capacidade de absorção de água e conteúdo de água	99

6.2.10 Ângulo de contato e energia de superfície.....	101
6.2.11 Definição do revestimento para produção dos sistemas filme-papel cartão-aditivados.....	104
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A).....	105
6.3.1 Análise visual e parâmetros de cor.....	105
6.3.2 Homogeneidade do revestimento.....	108
6.3.3 Análise microestrutural	110
6.3.4 Gramatura e espessura.....	113
6.3.5 Rigidez Taber.....	115
6.3.6 Permeabilidade à gordura	118
6.3.7 Permeabilidade ao vapor de água.....	120
6.3.8 Capacidade de absorção de água e conteúdo de água	122
6.3.9 Atividade antimicrobiana dos SF-PC-A.....	123
6.4 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS ATIVOS PRESENTES NOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)	125
6.4.1 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante	125
7 CONCLUSÕES.....	129
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXOS	143

1 INTRODUÇÃO

As embalagens ativas apresentam uma nova tecnologia para as embalagens de alimentos. Além de cumprir com as exigências básicas de proteção aos danos mecânicos, químicos e físicos do alimento, o material da embalagem pode interagir com o produto enquanto que as embalagens tradicionais devem ser totalmente inertes (PEREIRA-DE-ABREU; CRUZ; LOSADA-PASEIRA, 2012).

Dentre os materiais utilizados para embalagem de alimentos, destaca-se o papel (KROCHTA, 2007). Entretanto, algumas de suas características limitam sua aplicação. O papel é poroso e hidrofílico, permitindo que o material absorva água do ambiente e/ou dos alimentos embalados, provocando perda de resistência física e mecânica (EL-WAKIL et al., 2015). Algumas alternativas são exploradas, como a aplicação de polímeros sintéticos e alumínio como revestimento na superfície do papel, para reduzir a porosidade, entretanto, resultam na perda de sua biodegradabilidade e reciclabilidade (EL-WAKIL et al., 2015).

Os polímeros naturais são uma alternativa para aplicação como revestimentos em papel, em função do mesmo não perder sua característica de biodegradação, como por exemplo, alginato e proteína isolada de soja (RHIM; LEE; HONG, 2006), hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) (SOTHORNVIT, 2009), proteína isolada de soja (HAN et al., 2010), glúten de trigo (GUILLAUME et al., 2010), caseinato de sódio, HPMC e quitosana (ALLOUI et al., 2011), hemicelulose extraída de grãos de destilaria (ANTHONY; XIANG; RUNGE, 2015).

Guillaume et al. (2010) estudaram o efeito do revestimento de glúten de trigo em papéis comerciais sem e com tratamento na superfície (com carbonato de cálcio e amido) e verificaram que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis foi reduzida com a aplicação deste revestimento, associado ao preenchimento do polímero natural na

estrutura porosa do papel. Em outro estudo, Anthony, Xiang e Runge (2015) utilizaram hemicelulose extraída de grãos de destilaria como revestimento em papel (gramatura de 60 g/m²) e verificaram barreira ao vapor de água dos papéis revestidos e redução na capacidade de absorção de água.

Adicionalmente, a celulose é uma macromolécula que apresenta semelhança estrutural com a quitosana o que aumenta a possibilidade de compatibilidade com o material celulósico (FERNANDES et al., 2010). Solução de quitosana foi aplicada como revestimento na superfície de papel por vários autores (FERNANDES et al., 2010; REIS et al., 2011; MACIEL; YOSHIDA; FRANCO, 2012; KHWALDIA et al., 2014; ZHANG; XIAO; QIAN, 2014).

Reis et al. (2011) verificaram que a aplicação de revestimento de quitosana em papel kraft provocou redução da permeabilidade ao vapor de água (aproximadamente 43 %) e da capacidade de absorção de água (aproximadamente 25 %) em relação ao papel kraft sem revestimento, possivelmente em função do preenchimento dos poros do papel pelo filme de quitosana.

As propriedades mecânicas do papel também podem ser influenciadas pelo revestimento de quitosana. Khwaldia et al. (2014) utilizaram diferentes soluções de revestimento à base de quitosana e caseinato de sódio em papéis com gramatura de 77,80 g/m² e verificaram que a tensão na ruptura não foi influenciada, entretanto, a elongação aumentou em função da adição da quitosana no revestimento.

A gelatina, por outro lado, é uma macromolécula largamente empregada na produção de filmes biodegradáveis. De um modo geral, os filmes biodegradáveis à base de gelatina apresentam barreira a gases, como oxigênio e gás carbônico (ARVANITOYANNIS et al., 1997). Assim, pode ser interessante para a aplicação de revestimentos em papéis.

Quitosana e gelatina podem formar um complexo polieletrólítico entre os grupos amino da quitosana com os grupos de carga negativa da gelatina através de interação eletrostática (YIN et al., 2005). Interações entre os estes polímeros podem influenciar na estrutura e propriedades dos filmes, de acordo com Jridi et al. (2014) a adição de quitosana em filmes à base de gelatina provocou aumento nos valores de tração na ruptura, redução da elongação e redução da solubilidade.

As blendas são interessantes, pois representam uma ótima opção em termos de relação custo e eficiência para a produção de novos materiais com propriedades físico-químicas desejadas (BHARDWAJ; KUNDU, 2011).

A gelatina e a quitosana são macromoléculas muito utilizadas para a formação de filmes carreadores de compostos ativos (WU et al., 2014) que pode potencializar a aplicação destas em revestimentos de papéis para o desenvolvimento de uma embalagem ativa. A incorporação de compostos ativos no revestimento de papel é uma alternativa para aumentar a vida de prateleira do produto embalado. Rodríguez, Batlle e Nerín (2007) utilizaram parafina com incorporação de óleos essencial de canela, cravo e tomilho como revestimento de papéis para embalar morangos e verificaram que a utilização desse material como embalagem ativa promoveu redução da contaminação por fungos durante 7 dias de armazenamento (a 4 °C) sendo que não se observou alterações visíveis ou sensoriais nas amostras de morangos embaladas.

Entre os diversos compostos oriundos de fontes naturais, extratos de própolis e cúrcuma estão sendo estudados, devido, principalmente, às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas.

A própolis é uma substância resinosa, produzida pelas abelhas a partir de uma mistura de cera com partes de plantas (BANKOVA, CASTRO, MARCUCCI, 2000).

Diversas propriedades funcionais da própolis têm sido relatadas, tais como, anti-inflamatória, antimicrobiana e antioxidante (OSÉS et al., 2016).

A cúrcuma é uma planta que apresenta em seus rizomas pigmentos curcuminóides responsáveis pelas propriedades funcionais, como por exemplo, atividade antioxidante, antimicrobiana, anticancerígena, anti-inflamatória (AGGARWAL et al., 2005).

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo sistema: papel cartão revestido com filmes de quitosana (QUI) e gelatina (GEL) para embalagem de alimentos susceptíveis a oxidação lipídica e/ou degradação microbiana utilizando-se extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS ATIVAS: TENDÊNCIA PARA AS EMBALAGENS ALIMENTÍCIAS

As embalagens de alimentos são desenvolvidas em função das exigências e a mudança no modo de vida dos consumidores (DAINELLI et al., 2008). Mudanças nas práticas de varejo e distribuição, novas tendências (como por exemplo, compra pela internet) e internacionalização dos mercados, resultam no aumento da distância de distribuição dos produtos e, isso necessita de um maior tempo e diferentes estratégias de armazenamento (VERMEIREN et al., 1999).

Essas mudanças apresentam grandes desafios para o desenvolvimento de novas embalagens que devem estender o prazo de validade, mantendo e monitorando a segurança e qualidade dos produtos. Dentro desse aspecto, embalagem ativa é uma destas tecnologias.

Embalagens ativas podem ser definidas como um tipo de material que interage com o alimento para prolongar a vida de prateleira e manter as propriedades de segurança e/ou sensoriais do produto (VERMEIREN et al., 1999). Este sistema é desenvolvido e utilizado com sucesso em alguns países como os Estados Unidos e Japão, como por exemplo, embalagens que absorvem oxigênio e umidade do ambiente interno (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010). Outros exemplos de embalagens ativas são as que apresentam catalisadores e emissores de CO₂, antimicrobiana, antioxidante e que liberam ou absorvem sabores e odores (VERMEIREN et al., 1999).

As embalagens antioxidantes e antimicrobianas apresentam uma opção atraente para proteger os alimentos e aumentar a vida de prateleira dos produtos, atuando contra a oxidação lipídica e a ação de microrganismos. De acordo com Gómez-Estaca et al.

(2014), os sistemas de embalagens ativas antioxidantes permitem aumentar a estabilidade de produtos susceptíveis à oxidação lipídica. Existem dois principais modos de ação do antioxidante para a produção deste sistema: a difusão do agente para o alimento ou a eliminação de compostos indesejáveis (tais como oxigênio, radicais oxidativos, íons de metal) que ficam entre o *headspace* ou no produto, através da reação do composto ativo com os compostos indesejáveis modificando sua estrutura ou sequestrando-o (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014).

Existem basicamente duas metodologias para a produção de sistemas de embalagem antioxidantes: (a) dispositivos independentes onde o composto ativo é incorporado na forma de um sachê, almofada ou etiqueta e (b) materiais de embalagem antioxidantes onde o agente é incorporado nas paredes da embalagem (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014).

Em relação às embalagens antimicrobianas, estes sistemas também apresentam potencial para estender a vida útil dos alimentos e assegurar a qualidade (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010). As embalagens antimicrobianas são produzidas a partir da adição de compostos ativos na forma de sachês e na forma de almofadas absorventes (OTONI et al., 2016), ou também pela incorporação de compostos ativos no material da embalagem, tais como filmes e revestimentos, sendo que este método proporciona altas quantidades do composto ativo na superfície do alimento (onde se inicia o crescimento microbiano), desta maneira, uma baixa migração destas substâncias é transferida para o produto (COMA, 2008).

Embalagens à base de polímeros naturais, tais como filmes e revestimentos com incorporação de compostos ativos são amplamente relatadas na literatura. Na Tabela 1, pode-se observar exemplos destes tipos de materiais com funções antioxidantes e antimicrobianas.

Tabela 1 – Exemplos de sistemas de embalagens ativas à base de polímeros e compostos ativos naturais com propriedades antioxidantes (AO) e antimicrobianas (AM)

Sistema de embalagem ativa	Polímeros naturais	Composto natural	Propriedades	Referência
Filme	Gelatina	Extrato etanólico de cúrcuma	AO	Bitencourt et al. (2014)
	Gelatina e quitosana	Óleo essencial de orégano	AM	Wu et al. (2014)
	Quitosana	Óleo essencial de <i>Eucalyptus globulus</i>	AM e AO	Hafsa et al. (2016)
	Proteína isolada de soja	Extrato de castanha	AO	Wang, Hu e Wang (2016)
	Gelatina e quitosana	Extrato etanólico de canela, guaraná, alecrim e boldo-do-chile	AM e AO	Bonilla e Sobral (2016)
Revestimento em papel	Proteína isolada de soja e amido modificado	Cinamaldeído e carvacrol	AM	Arfa et al. (2007)
	Proteína isolada de soja	Carvacrol	AM	Chalier et al. (2009)
	Glúten de trigo e montmorilonite	Carvacrol	AM	Mascheroni et al. (2011)
	Quitosana modificada quimicamente	Quitosana modificada quimicamente	AM	Nechita et al. (2015)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

Ao longo das últimas quatro décadas, pesquisas sobre filmes e revestimentos à base de fontes renováveis, para área alimentícia, têm sido exploradas como barreiras a umidade, gás ou soluto em embalagens com a finalidade de prolongar a vida de prateleira

e manter a qualidade dos alimentos, ganhando destaque devido a alguns de seus benefícios como a incorporação de compostos ativos naturais (SUPPAKUL et al., 2016).

Ciannamea, Stefani e Ruseckaite (2016) avaliaram a atividade antioxidante de filmes à base de concentrado proteico de soja com incorporação de extrato de uva produzidos por dois métodos (*casting* e moldagem por compressão) e observaram que os ambos filmes produzidos apresentaram atividade antioxidante em função do aumento da concentração de uva que incorporada provocou aumento da atividade antioxidante). Por outro lado, filmes produzidos pelo método de moldagem por compressão apresentaram maior atividade antioxidante em relação aos filmes produzidos por *casting*.

Suppakul et al. (2016) produziram filmes à base de metilcelulose, polpa e extrato de groselha indiana, sendo observada atividade antioxidante pelos métodos do sequestro do radical livre DPPH• e redução do ferro (FRAP). Eles também verificaram o efeito da utilização destes filmes como revestimento em castanha de caju torrada, embaladas a vácuo (utilizando-se como polímero a poliamida) e armazenadas a 27 e 37 °C. O índice de peróxidos da castanha de caju aumentou em função do tempo de armazenamento, no entanto, as amostras com o revestimento apresentaram redução da taxa de formação de peróxido, mesmo sob condições de armazenagem acelerada.

A aplicação de revestimentos em papéis com soluções à base de polímeros naturais contendo compostos ativos também vem sendo estudadas. Rodríguez, Batlle e Nerín (2007) utilizaram revestimento em papel à base de parafina com incorporação de óleos essencial de canela, cravo e tomilho para embalar morangos. Arfa et al. (2007) verificaram que papéis revestidos com amido modificado e proteína de soja com incorporação de cinamaldeído e carvacrol apresentaram atividade antimicrobiana contra *Escherichia coli* e *Botrytis cinerea*, entretanto, verificaram que os compostos ativos presentes no sistema filme-papel reduziram devido ao processo de secagem do

revestimento, da concentração de macromolécula e composto ativo. As perdas do composto ativo carvacrol variaram entre 12 e 45 % e as perdas do cinamaldeído entre 43 a 76 %.

A escolha dos materiais de revestimento é dependente da função final do material. A eficácia de revestimentos à base de polímeros naturais como veículo de compostos ativos está relacionada principalmente às suas boas propriedades de formação de filme, alta capacidade de conservar e liberar o composto (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010).

Martins et al. (2013) revestiram papéis comerciais (tamanho A3, produzidos com 100 % de *Eucalyptus globulus*, gramatura de 76,4 g/m²) com 1 e 2 camadas de amido (teor de sólido de 6 %) contendo celulose nanofibrilada e nano partículas de ZnO (teor de sólido de 20 %) e, verificaram que o papel apresentou atividade antibacteriana com baixo teor de ZnO (<0,03 %) e melhorias na permeabilidade ao ar e propriedades mecânicas.

2.2 EMBALAGENS DE PAPEL

2.2.1 Fibras celulósicas

O papel é formado por uma matriz de fibras celulósicas interligadas por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas nas fibras adjacentes (JOHNSTON; MORAES; BORRMANN, 2005). A principal matéria prima para a obtenção dessas fibras é a madeira (YAM; ZHAO; LAI, 2004). A flexibilidade, a forma e as características dimensionais das fibras influenciam na formação de uma rede uniforme entrelaçada entre as fibras celulósicas (KIRWAN, 2005).

As fibras celulósicas variam no comprimento e largura, em função da procedência da madeira, método de produção da polpa e também em relação ao objetivo de aplicação do produto final, por exemplo, se o papel é utilizado como embalagem ou para escrita (JOHNSTON; MORAES; BORRMANN, 2005).

As fibras longas proporcionam maior resistência para o material enquanto que as fibras curtas e finas formam um material menos opaco devido a facilidade para dispersar a luz (JOHNSTON; MORAES; BORRMANN, 2005). As fibras longas são as decorrentes das árvores de abeto e pinho (espécies coníferas) e proporcionam resistência, dureza e estrutura para o papel, e as fibras curtas a partir da videira, eucalipto, aspen, acácia e castanheiros, que fornecem uma estrutura e superfície mais lisa (KIRWAN, 2005). As fibras longas possuem de 3 a 4 mm de comprimento e as fibras curtas entre 1 e 1,5 mm, e o diâmetro das fibras é de aproximadamente 30 μm (KIRWAN, 2005).

2.2.2 Papel cartão e aplicação em alimentos

Embora não haja uma definição limite entre o papel e o papel cartão, as normas ISO (*International Organization for Standardization*) utilizam a gramatura para esta classificação (TANNER; AMOS, 2005). Papéis com gramatura superior a 250 g/m² referem-se ao papel cartão, entretanto, existem algumas exceções dependendo do país e da utilização dos materiais (TANNER; AMOS, 2005).

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

Um exemplo de utilização do papel cartão como embalagem no setor alimentício é com produtos congelados, onde esse material é utilizado como embalagem secundária e um polímero sintético com embalagem primária onde o alimento é embalado individualmente (YAM; ZHAO; LAI, 2004). O polímero sintético oferece barreira ao vapor de água e gás e a embalagem secundária proporciona suporte estrutural, proteção mecânica e também barreira a luz (YAM; ZHAO; LAI, 2004).

Normalmente, o papel cartão não entra em contato direto com o produto quando é utilizado para produzir caixas rígidas e flexíveis (TANNER; AMOS, 2005). Embora a Portaria nº 177 de 4 de março de 1999 (BRASIL, 1999) permite o contato entre o alimento e o papel, porém, dispõe de algumas atribuições para assegurar que as características sensoriais do alimento sejam mantidas e que não sejam excedidos os limites de substâncias transferidas da embalagem para o produto, que podem ser prejudiciais para a saúde humana.

2.2.3 Propriedades e vantagens

Uma das características do papel cartão é a sua porosidade, devido aos contínuos espaços vazios que se formam entre as fibras (BANDYOPADHYAY; RAMARAO; RAMASWAMY, 2002). Os poros variam em tamanho a partir do espaço interstício entre as fibras, que podem ser influenciados pela origem das fibras utilizadas na produção do papel, material de revestimento e processo de produção do papel, influenciando as ligações entre as fibras (YAMAUCHI; MURAKAMI, 2002).

A celulose, embora insolúvel, apresenta afinidade com a água enfraquecendo as ligações entre as fibras, que influencia as propriedades mecânicas e estabilidade do papel (MOURAD et al., 1999).

A porosidade do papel juntamente com a natureza hidrofílica da celulose, que compõe as fibras, devido aos grupos OH em sua molécula ($C_6H_{10}O_5$), prejudicam também as propriedades de barreira ao vapor de água do material (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010). A difusão de moléculas de água entre o material pode influenciar significativamente o desempenho mecânico e aplicabilidade desse material (BANDYOPADHYAY; RAMARAO; RAMASWAMY, 2002).

Ainda assim, dentre os materiais utilizados para embalagem, o papel é mais utilizado do que qualquer outro material, sendo encontrado como embalagem primária, secundária, terciária e quaternária (KROCHTA, 2007). Na Tabela 2, estão apresentadas algumas vantagens e desvantagem da utilização de papel como embalagem de alimentos.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens da utilização do papel como embalagem de alimentos

Vantagens	Desvantagens
Versátil: rígido, semirrígido ou flexível	Alta permeabilidade ao vapor de água (PVA), aroma e gás
Proteção mecânica	Não selável com aplicação de altas temperaturas
Funções logísticas	Perde a característica de reciclável quando revestido com polímero sintético ou laminado
Barreira à luz	
Fonte renovável	
Reciclável	
Biodegradável	

Fonte: KROCHTA, J. M. Food Packaging. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of Food Engineering**. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. Cap. 13.

2.3 REVESTIMENTO EM PAPEL CARTÃO

Segundo Krochta (2007), as desvantagens, como alta permeabilidade ao vapor de água (PVA) e gases, na utilização do papel para embalagem de alimentos são minimizadas aplicando-se um revestimento sobre o papel ou papel cartão, como cera, polietileno, ou outros polímeros (algumas vezes metalizado).

Os materiais de revestimento atuam no preenchimento dos poros do papel (JOHNSTON; MORAES; BORRMANN, 2005). Este preenchimento pode proporcionar melhorias nas propriedades de barreira e rigidez ao material (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010).

Sistemas à base de poliolefinas são geralmente escolhidos para revestir papel, reduzindo a porosidade e higroscopicidade do material, entretanto, o papel revestido com estes compostos perde as características de biodegradação e capacidade de reciclagem (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010).

Alguns exemplos de polímeros sintéticos utilizados como revestimento em papel cartão para embalagem de alimentos incluem: polietileno de baixa densidade (que pode ser utilizado para embalar alimentos líquidos), prolipropileno (utilizado para embalar alimentos preparados no micro-ondas), dentre outros (KROCHTA, 2007).

O aumento dos preços de produtos petroquímicos e as preocupações ambientais incentivam o desenvolvimento e aplicação de materiais a partir de polímeros naturais para diferentes aplicações (LAINE et al., 2013).

Polímeros à base de fontes renováveis tem sido foco de pesquisas na área de embalagens de alimentos, principalmente na produção de filmes biodegradáveis e revestimentos (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010). Os polissacarídeos são as macromoléculas mais utilizadas na produção de filmes comestíveis

e/ou biodegradáveis. Na Tabela 3, pode-se observar exemplos de polímeros naturais utilizados como filmes ou revestimento para embalagens de alimentos.

Tabela 3 – Polímeros naturais utilizados como filmes ou revestimentos para embalagens de alimentos

Polímeros naturais	Referências
Quitosana	Khwaldia et al. (2014); Zhang, Xiao e Qian (2014); Hassan et al. (2016); Bonilla e Sobral (2016).
HPMC	Sothornvit (2009); Aloui et al. (2011)
Amido	Jaramillo et al. (2016); Pineros-Hernandez et al. (2017)
Gelatina	Bitencourt et al. (2014); Bonilla e Sobral (2016)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

2.3.1 Polímeros naturais como revestimento em papel

Os revestimentos em papel com polímeros naturais podem proporcionar melhoria nas propriedades físicas, mecânicas e de barreira a gases e gordura (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010).

Diversos estudos reportam a utilização de polímeros naturais, como revestimento em papel, como podem ser observados na Tabela 4. Reis et al. (2011) verificaram que o revestimento de quitosana melhorou as propriedades de barreira ao vapor de água (redução aproximadamente de 43 %) em relação ao papel kraft sem revestimento e capacidade de absorção de água (redução aproximadamente de 25 %).

Aloui et al. (2011) estudaram papéis (gramatura de $79,15 \pm 0,89 \text{ g/m}^2$) com aplicação de revestimento à base de caseinato de sódio, alginato de sódio, HPMC e quitosana e, verificaram que a resistência a tração dos papéis aumentou em função do revestimento, mas reduziu em função da adição do plastificante (glicerol). A presença deste plastificante (hidrofílico) diminuiu as forças intermoleculares ao longo das cadeias do polímero aumentando o volume livre e a mobilidade da cadeia. A PVA dos papéis reduziu em função da aplicação do revestimento, sendo que os papéis revestidos com caseinato de sódio apresentaram os menores valores, possivelmente devido à interação entre as estruturas de fibras de celulose com o polímero natural.

Laine et al. (2013) verificaram que papel revestido com xilana apresentou maior barreira ao vapor de água em relação ao papel revestido com polietileno tereftalato (PET) e cerca de 33 % a mais de barreira ao oxigênio quando comparado com este mesmo polímero sintético.

Martins et al. (2013) revestiram papéis comerciais (tamanho A3, produzidos com 100% de *Eucalyptus globulus*, gramatura de $76,4 \text{ g/m}^2$) com 1 e 2 camadas de amido (teor de sólido de 6 %) com adição de celulose nanofibrilada (CNF) e nanopartículas de óxido de zinco (ZnO, teor de sólido de 20 %). Os papéis revestidos com adição de CNF e ZnO apresentaram redução da permeabilidade ao ar e aumento da resistência ao estouro e índice de tensão na ruptura, quando comparados com o papel revestido com amido e ao sem revestimento.

Khwaldia et al. (2014) mostraram que, ao aumentar o revestimento à base de quitosana e caseinato (de 5 a 16 g/m^2) em papel, houve uma redução da permeabilidade ao vapor de água e aumento da resistência à tração e alongação.

Em outro estudo, a permeabilidade ao vapor de água de papéis (gramatura de 60 g/m^2) revestidos com hemicelulose de grãos de destilaria e um polímero sintético para

comparação (álcool polivinílico) foi determinada. Verificou-se que o revestimento à base de hemicelulose de grãos de destilaria modificado aumentou a barreira ao vapor de água proporcionalmente ao aumento do revestimento. Possivelmente, estes resultados estão relacionados com a hidrofobicidade do revestimento utilizado. De modo semelhante, os papéis revestidos com hemicelulose de grãos de destilaria modificado apresentou redução de 30 % na capacidade de absorção de água em relação ao papel controle, similar ao revestimento com álcool polivinílico (ANTHONY; XIANG; RUNGE, 2015).

El-Wakil, Kassem e Hassan (2016) utilizaram solução contendo nanocristais de celulose oxidadas de palha de arroz e hidroxipropilcelulose (10 %) como revestimento de folhas de papel e encontraram aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade e, atribuíram estes resultados ao filme formado na superfície do papel e a penetração da solução de revestimento entre as fibras.

Tabela 4 – Exemplos de polímeros naturais utilizados como revestimento em papel

Polímeros naturais	Funções	Referências
Quitosana	Barreira à gordura	Ham-Pichavant et al. (2005)
Alginato e proteína isolada de soja	Barreira ao vapor de água	Rhim, Lee e Hong (2006)
Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	Barreira ao vapor de água	Sothornvit (2009)
Proteína isolada de soja	Barreira ao vapor de água	Han et al. (2010)
Quitosana	Barreira ao ar e maior resistência mecânica	Fernandes et al. (2010)
Glúten do trigo	Barreira ao vapor de água, oxigênio e gás carbono	Guillaume et al. (2010)
Quitosana	Menor capacidade de absorção de água, barreira ao vapor de água e ao ar	Reis et al. (2011)
Caseinato de sódio, HPMC e quitosana	Barreira ao vapor de água e maior resistência mecânica	Aloui et al. (2011)
Xilana	Barreira ao vapor de água	Laine et al. (2013)
Lignina	Barreira ao vapor de água e oxigênio	Hult et al. (2013)
Quitosana e caseinato de sódio	Barreira ao vapor de água e maior resistência mecânica	Khwaldia et al. (2014)
Quitosana e cera de abelha	Barreira ao vapor de água	Zhang, Xiao e Qian (2014)
Hemicelulose de grãos de destilaria	Menor capacidade de absorção de água, barreira ao vapor de água	Anthony, Xiang e Runge (2015)
Hidroxipropil celulose (HPC) e nanofibra de celulose extraída de palha de arroz	Barreira ao vapor de água e maior resistência mecânica	El-Wakil, Kassem e Hassan (2016)
Quitosana e nanofibra de celulose extraída de palha de arroz	Maior resistência mecânica e menor capacidade de absorção de água	Hassan et al. (2016)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

Assim, a aplicação de revestimento à base de polímeros naturais em papéis é uma alternativa interessante em relação aos polímeros sintéticos, pois além de modificar algumas propriedades destes sistemas, mantém o caráter biodegradável e não dificulta a reciclagem destes materiais.

Dentre os polímeros naturais a quitosana e a gelatina apresentam potencial para ser utilizadas como revestimento em papel, já que trabalhos relatam a compatibilidade e formação de filme entre essas duas macromoléculas (HOSSEINI et al., 2013; JRIDI et al., 2013; BONILLA; SOBRAL, 2016).

2.3.1.1 Filmes de gelatina

A gelatina é uma proteína derivada do colágeno presente na pele e nos ossos de animais (YI et al., 2006) que apresenta propriedades anfifílicas (WANDREY; BARTKOWIAK; HARDING, 2010), isto é, em sua estrutura encontra-se grupos de aminoácidos hidrofílicos e hidrofóbicos.

Na estrutura da gelatina, os aminoácidos valina, prolina, metionina, leucina, isoleucina, alanina e glicina pertencem ao grupo dos hidrofóbicos, contudo a glicina (estrutura mais simples onde o grupo $R = H$) não contribui efetivamente para a existência de ligações hidrofóbicas (LEHNINGER; NELSON, 2006). Os aminoácidos tirosina e fenilalanina contêm cadeias laterais aromáticas e são hidrofóbicos, enquanto, a serina, cisteína e treonina pertencem ao grupo dos hidrofílicos. A lisina, histidina e arginina também são hidrofílicos (carregados positivamente) juntamente com o glutamato e aspartato (carregados negativamente) (LEHNINGER; NELSON, 2006).

A quantidade e proporções de aminoácidos na estrutura da gelatina variam de acordo com a sua origem. Roman e Sgarbieri (2007) encontraram 14 aminoácidos para a

gelatina bovina (Gelita, Brasil, Tipo A, Bloom 240), tendo como característica alto conteúdo de glicina, hidroxiprolina e prolina (que são aminoácidos não essenciais). YI et al. (2006) utilizaram gelatina de peixe oferecida pela *Norland Products Inc* (EUA) com grande quantidade de glicina, alanina e prolina.

De um modo geral, as proteínas são relevantes no que se refere ao desenvolvimento de novos materiais (GUILLAUME et al., 2010). Segundo Guillaume et al. (2010) isto ocorre devido a estrutura heteropolimérica das proteínas, onde os diferentes aminoácidos que formam as proteínas oferecem variedades na estrutura da rede polimérica ampliando suas funções químicas.

Devido a sua capacidade de formação de filmes, a gelatina tem sido explorada em diversos estudos que visam sua aplicação como embalagem para alimentos, com a função de proteger o produto embalado contra umidade, luz e oxigênio (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2009).

Filmes de gelatina também podem ser utilizados como carregadores de compostos ativos, tais como antimicrobianos (AHMAD et al., 2012; WU et al., 2014; ARFAT et al., 2017), antioxidantes (GIMÉNEZ et al., 2013; BITENCOURT et al., 2014), e outros nutrientes (GARCIA, 2016).

Por outro lado, não foi reportado na literatura trabalhos envolvendo revestimento de papéis com soluções de gelatina. Entretanto, outras proteínas já foram utilizadas para o revestimento de papéis, como por exemplo, proteína isolada de soja (HAN et al., 2010) e glúten do trigo (GUILLAUME et al., 2010).

2.3.1.2 Filmes de quitosana

A quitosana é um polímero não ramificado obtido a partir de desacetilação da quitina, extraída de insetos e crustáceos, que apresenta propriedade antimicrobiana, transporta cargas positivas e é solúvel a um pH inferior a 6,0, pois a medida que o pH aumenta o grupo amino da quitosana é desprotonado e o polímero perde sua carga tornando-o insolúvel (AHMED; AHMAD; IKRAM, 2014).

Algumas das propriedades da quitosana são relevantes para aplicação alimentares, tais como, solubilidade, viscosidade, estabilidade, íon de ligação, formação de filmes, antimicrobianas. Os filmes de quitosana têm sido muito explorados, pois esse material não dissolve totalmente em meio aquoso e possui resistência mecânica (VARUM; SMIDSRØD, 2006).

Filmes de quitosana têm sido aplicados como revestimento em papel (FERNANDES et al., 2010; REIS et al., 2011; KHWALDIA et al., 2014; ZHANG; XIAO; QIAN, 2014), pois a quitosana apresenta semelhança estrutural com a celulose fazendo com que aumente a compatibilidade com o material celulósico (FERNANDES et al., 2010). A diferença entre a estrutura química da quitosana e celulose é em relação ao grupo amino (NH_2) na posição C-2 da quitosana em vez do grupo hidroxila ($-\text{OH}$) encontrado celulose (Figura 1) (AHMED; AHMAD; IKRAM, 2014).

Figura 1 – Estrutura química da quitosana (a) e celulose (b)

Fonte: AHMED, S.; AHMAD, M.; IKRAM, S. Chitosan: A Natural Antimicrobial Agent- A Review. **Journal of Applicable Chemistry**, v. 3, n. 2., p. 493-503, 2014.

Estes filmes, quando aplicados como revestimento em papel, podem melhorar as propriedades de papéis, como por exemplo, Fernandes et al. (2010) observaram redução da permeabilidade ao ar de papéis revestidos com quitosana. Reis et al. (2011) verificaram que o revestimento de quitosana reduziu a barreira ao vapor de água e a capacidade de absorção de água em relação ao papel kraft sem revestimento.

2.3.2 Complexo polieletrólítico entre quitosana e gelatina

Blendas de polímeros são interessantes, pois representam uma ótima opção em termos de relação custo e eficiência para a produção de novos materiais com propriedades físico-químicas desejadas (BHARDWAJ; KUNDU, 2011).

Yin et al. (2005) atribui à formação de um complexo polieletrólítico entre os grupos amino da quitosana com os grupos de carga negativa da gelatina através de interação eletrostática. Neste sentido, interações entre os polímeros podem afetar a estrutura e as propriedades dos filmes

Na literatura, encontram-se trabalhos com filmes à base de blendas de gelatina e quitosana. Liu et al. (2012), verificaram que a incorporação de 2 % de quitosana em filmes à base de gelatina (6 %) melhorou as propriedades mecânicas (aumentando a tensão na ruptura e alongação) e reduziu a permeabilidade ao vapor de água. Os autores observaram que a massa molecular e o grau de desacetilação da quitosana influenciaram as propriedades dos filmes.

Com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas de filmes à base de gelatina de peixe, Hosseini et al. (2013) adicionaram diferentes concentrações de quitosana e verificaram que as propriedades mecânicas melhoraram e a permeabilidade ao vapor de água reduziu em relação ao filme controle (somente com gelatina).

De acordo com Jridi et al. (2014) a adição de quitosana em filmes à base de gelatina promoveu um aumento nos valores de tração na ruptura e redução da elongação originando filmes mais resistentes em relação ao filme de gelatina, com redução da solubilidade e compatibilidade entre os polímeros. Esse efeito foi atribuído à interação entre o polissacarídeo e a proteína na matriz polimérica.

Essas propriedades fazem com que os polímeros naturais quitosana e gelatina se tornem atraentes para utilização como revestimento em materiais à base de celulose para embalagem de alimentos. A utilização de blendas é uma excelente estratégia, pois busca desenvolver um material com propriedades diferenciadas.

2.4 COMPOSTOS ATIVOS NATURAIS

Compostos ativos sintéticos são amplamente utilizados pelas indústrias de alimentos na preservação da qualidade dos produtos alimentares, no entanto, esses compostos têm sido relacionados a problemas de saúde. Como por exemplo, os antioxidantes sintéticos BHA (butil-hidroxi-anisol) e BHT (butil-hidroxi-tolueno), que são muito utilizados pelas indústrias de alimentos, podendo promover alguns agentes cancerígenos e causar danos aos pulmões, respectivamente (HOCMAN, 1988).

Em função dos riscos à saúde que alguns agentes antioxidantes sintéticos podem provocar, os estudos relacionados à compostos ativos naturais estão sendo intensificados.

Doménech-Asensi et al. (2013) utilizaram pasta de tomate na produção de mortadela e verificaram aumento do teor de licopeno nas amostras e redução da oxidação lipídica no produto em função da concentração de pasta de tomate adicionada.

Barbosa-Pereira et al. (2014) desenvolveram filmes com adição de extrato de alecrim (rico em diterpenos e ácidos fenólicos) para embalar carne e verificaram que os

filmes ativos em contato com as amostras de carne reduziram (aproximadamente 60 %) os valores de TBARS (*Thiobarbituric acid reactive substances*, método utilizado para determinar a oxidação lipídica das amostras) após 9 dias de armazenamento em relação ao controle.

Contini et al. (2014), verificaram que a utilização de embalagens à base de politereftalato de etileno revestida (por aspersão) com extrato de frutas cítricas (rico em ácidos carboxílicos e flavonoides) utilizadas para embalar peito de peru fatiado promoveu redução significativa da oxidação lipídica do produto em relação à embalagem controle. E após 4 dias de armazenamento refrigerado verificou-se, pela análise sensorial, maior aceitação global para os produtos embalados com a embalagem ativa.

Vargas (2015) utilizou extrato aquoso de plantas nativas brasileiras (guaraná, pitanga e alecrim) para retardar a oxidação e deterioração de carne bovina moída refrigerada verificando que a utilização de extrato de pitanga aumentou a estabilidade em relação à oxidação lipídica do produto e apresentou ação antimicrobiana por 6 dias contra bactérias psicrófilas.

2.4.1 Propriedades de compostos ativos naturais

Os compostos ativos naturais são encontrados nas mais variadas fontes e apresentam diversas propriedades. Na Tabela 5, observam-se exemplos de fontes e propriedades destes compostos.

Dentre as fontes de compostos naturais, encontra-se a uva que apresenta elevada quantidade de resveratrol, flavonoides e antocianinas, compostos responsáveis pelas atividades biológicas da fruta e, podem estar relacionados com a redução de incidência de doenças cardiovasculares. Além disso, a uva apresenta propriedade antioxidante,

antitumoral, anti-inflamatória e antimicrobiana (XIA et al., 2010). Outro estudo mostra que os compostos ativos naturais chamam atenção pela sua igualdade ou semelhança em relação aos compostos ativos sintéticos, como por exemplo, o tomilho (*Thymus Caespititius*) quando utilizado na concentração de 250 e 500 mg/L, apresentou semelhança com a atividade antioxidante de compostos sintéticos (α -tocoferol e BHA), nas mesmas concentrações (MIGUEL et al., 2004).

Os principais compostos encontrados na natureza que podem apresentar propriedades antioxidantes são ácidos fenólicos, diterpenos fenólicos, flavonóides, óleos voláteis e pigmentos vegetais (antocianinas) (BREWER, 2011). De um modo geral, estes compostos assim como os sintéticos, podem atuar na eliminação dos radicais livres e, absorverem luz na região ultravioleta (100 a 400 nm) impedindo os danos oxidativos em produtos alimentícios que produzem alterações de odor e sabor nos alimentos (BREWER, 2011).

Tabela 5 – Exemplos de fontes e propriedades de compostos ativos naturais

Fonte	Compostos ativos	Propriedades	Referência
Chá verde	Compostos fenólicos e flavonoides	Antioxidante	Komes et al. (2010)
Uva	Compostos fenólicos (resveratrol, quercetina, catequinas, procianidinas e antocianinas)	Antioxidante, antitumoral, anti-inflamatório, antimicrobiana	Xia et al. (2010)
Chás e extrato de sementes de uva	Catequinas, epicatequinas, ácidos fenólicos, proantocianidinas, resveratrol	Antioxidante	Brewer (2011)
Cogumelos	Terpenos, esteróides, antraquinonas, derivados do ácido benzóico, e quinolinas, ácido oxálico	Antimicrobiana	Alves et al. (2012)
<i>Ichnocarpus frutescens</i>	Compostos fenólicos e flavonoides	Antioxidante	Kumarappan, Thilagam e Mandal (2012)
Tomate	Ácido ascórbico, licopeno, β -caroteno, compostos fenólicos totais	Antioxidante	Tinyane, Sivakumar e Soundy (2013)
Própolis vermelha	Compostos fenólicos	Atividade antioxidante e antitumoral	Frozza et al. (2013)
Rizomas de cúrcuma	Compostos fenólicos	Antioxidante	Salama et al. (2013)
Suco de uva	Compostos fenólicos e ácidos orgânicos	Antioxidante	Lima et al. (2014)
Barbatimão	Ácido gálico, galhocatequina, epigallocatequina, catequina, galato de epigallocatequina	Atividade leishmanicida e antioxidante	Ribeiro et al. (2015)
Mel	Compostos fenólicos e flavonoides	Antioxidante e antimicrobiana	Sousa et al., (2016)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

Os antioxidantes referem-se às moléculas capazes de estabilizar ou desativar os o processo de oxidação dos radicais livres (RAHMAN, 2007). Os compostos naturais com atividade antioxidante são em sua maioria compostos fenólicos que podem atuar na quebra de cadeia quando um radical livre libera ou rouba um elétron e um segundo elétron é formado, como se observa na reação da eq. (1) (HALLIWELL, 2001) onde o grupo –OH elimina os radicais livres (radicais peroxil, $RO_2\cdot$), sendo que o radical resultante (radical fenoxi, $R-O\cdot$) tende a ser pouco reativo devido ao deslocamento de elétrons no anel aromático (HALLIWELL, 2001).

Os radicais livres são altamente estáveis e ativos no sentido de reagir com outras moléculas formando as espécies reativas (CAROCHO; FERREIRA, 2013). Estas espécies estão relacionadas a diversos problemas de saúde, tais como, doenças cardiovasculares, doenças neurodegenerativas (Alzheimer, Parkinson e Huntington), câncer e diabetes, (RAHMAN, 2007).

Além da atividade antioxidante, os compostos ativos naturais também podem apresentar atividade antimicrobiana. Os compostos responsáveis pela atividade antimicrobiana podem ser compostos fenólicos, incluindo flavonoides e lignanas, quinonas e alcaloides (SALEEM et al., 2010). Os agentes antimicrobianos atuam sobre as funções vitais dos microrganismos, podendo inibir a síntese da parede celular, função do ribossomo, síntese de ácido nucleico, metabolismo do folato ou a função da membrana celular (BYARUGABA, 2010).

Entre os diversos exemplos de compostos oriundos de fontes naturais, destacam-se a própolis e os rizomas de cúrcuma, devido, principalmente, às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas.

2.4.2 Própolis

A própolis, uma substância resinosa, escura e pegajosa, é produzida pelas abelhas a partir de uma mistura de cera com partes de plantas (BANKOVA, CASTRO, MARCUCCI, 2000). As abelhas utilizam a resina para vedar frestas da colméia criando uma superfície lisa, para eliminar parasitas e predadores e, reduzir os microrganismos (SIMONE-FINSTROM; SPIVAK, 2010).

A composição da própolis está relacionada com a flora de cada região geográfica coletada pelas abelhas *Apis mellifera* (PARK et al., 2002) e também com o período de coleta da resina (SOUSA et al., 2007). Os principais compostos presentes na própolis incluem: flavonoides e compostos fenólicos (NEDJI; LOUCIF-AYAD, 2014; OSÉS et al., 2016). Na Tabela 6, observam-se trabalhos que avaliaram a concentração de compostos fenólicos totais de extratos de própolis em diferentes regiões geográficas.

Tabela 6 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) de extratos de própolis em diferentes regiões geográficas

Regiões geográficas	CFT (mg de ácido gálico/g de extrato etanólico de própolis)	Referências
Brasil	51,9	Bodini et al. (2013)
Brasil	55,5 mg	Borges e Carvalho (2015)
Croácia	107,1 a 353,9	Jug, Koncic, Kosalec (2014)
Polônia	150,05 a 197,14	Socha et al. (2015)
Norte da Argélia	53,5	Mouhoubi-Tafinine, Ouchemoukh, Tamendjari (2016)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

A própolis apresenta grande potencial na medicina popular e também na indústria química, devido a suas propriedades funcionais. Diversas propriedades funcionais da própolis têm sido relatadas, tais como, anti-inflamatória, antimicrobiana e antioxidante (OSÉS et al., 2016). Kujumgiev et al. (1999) verificaram que o extrato de própolis apresentou propriedade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, antifúngica contra *Candida albicans* e antiviral (contra vírus da gripe aviária).

Extrato etanólico de própolis da região de Teerã apresentou atividade antioxidante equivalente ao Trolox na concentração de 100 µg/mL pelo método FRAP (MOHAMMADZADEH et al., 2007).

Kubiliene et al. (2015) verificaram que extrato etanólico de própolis apresentou atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus cereus* e *Candida albicans*, sendo que a atividade foi maior contra bactérias gram-positivas e fungos, enquanto que para as bactérias gram-negativas foram ligeiramente menos sensíveis. De modo similar, Campos et al. (2015) verificaram que a própolis brasileira apresentou maior atividade antimicrobiana contra bactérias gram-positivas em relação as gram-negativas. A inibição observada seguiu a sequência: *Staphylococcus aureus* > *Staphylococcus epidermidis* > *Enterococcus faecalis* > *Proteus mirabilis* > *Klebsiella pneumoniae* > *Pseudomonas aeruginosa*.

O extrato etanólico de própolis é de natureza hidrofóbica (TORLAKA; SERT, 2013). Mais de 300 compostos na própolis foram encontrados (KUMAZAWA et al., 2004; ABU-MELLAL et al., 2012) que incluem polifenóis, flavonoides, flavonas, dihidroflavonol, chalconas, ácidos fenólicos e seus ésteres, monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos e triterpenos, esteróides, aldeídos aromáticos, álcoois, derivados de naftaleno e estilbeno (ABU-MELLAL et al., 2012).

A composição química, atividade antioxidante *in vitro* e atividade antimicrobiana de doze amostras de extrato etanólico de própolis originadas da Grécia Continental, Ilhas Gregas e Chipre Leste, foram estudadas por Kalogeropoulos et al. (2009), onde encontraram quantidades significativas de terpenos, flavonóides, antraquinonas e baixas quantidades de ácidos fenólicos e ésteres.

2.4.3 Cúrcuma

A cúrcuma (*Curcuma Longa* L., família Zingiberacea) é uma planta herbácea (GOVINDARAJAN, 1980) que pode atingir 1 m de altura, com flores brancas (CHAN et al., 2011). Seus rizomas podem apresentar de 1 a 2 cm de diâmetro, são ramificados, de cor laranja e forte aroma (CHAN, et al., 2011).

Para a culinária asiática, principalmente na Índia, Paquistão e Tailândia, esta planta é muito cultivada para utilização de seus rizomas como especiarias (fornece cor amarela ao tempero curry). Além disso, tem sido consumida para fins medicinais há milhares de anos (PRASAD et al., 2014).

No rizoma da cúrcuma encontram-se os compostos ativos de maior interesse. O principal constituinte é o diferuloilmetano, conhecido como curcumina e é responsável pela cor amarela do rizoma (JURENKA, 2009). Outros compostos também são encontrados, tais como a demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina, além de óleos voláteis, açúcares, proteínas e resinas (JURENKA, 2009). Curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina, compostos chamados de curcuminóides, são fenólicos e estão presentes na proporção 77, 17 e 3 %, respectivamente (AGGARWAL et al., 2005). A curcumina, composto mais abundante, não é solúvel em água (AGGARWAL et al., 2005).

Na Tabela 7, observam-se os valores encontrados na literatura para a concentração de compostos fenólicos totais (CFT) de extratos de cúrcuma. (AGGARWAL et al., 2005).

Tabela 7 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) de extratos de cúrcuma

CFT	Referências
21,9 mg ácido gálico/g de cúrcuma em pó	Lim et al. (2011)
94,0 mg/g de extrato metanólico de cúrcuma	Chan et al. (2011)
8,9 mg de ácido gálico/mL de extrato etanólico de cúrcuma	Bitencourt et al. (2014)

Fonte: Autores mencionados na tabela.

Na literatura encontram-se estudos que relatam as propriedades antioxidante e antimicrobiana da cúrcuma. A curcumina exibiu maior atividade antioxidante em relação aos antioxidantes sintéticos BHA, α -tocoferol e trolox e, igual ao BHT pelo método Tiocianato Férrico (AK; GULÇIN, 2008). Avaliando a atividade antioxidante pelo método de sequestro do radical DPPH•, a curcumina apresentou valores de EC₅₀ (referente à concentração de curcumina necessária para sequestrar 50 % dos radicais livres DPPH•) igual a 34,86 mg/mL (AK; GULÇIN, 2008).

Extratos etanólicos e metanólicos de rizomas de cúrcuma apresentaram atividade antimicrobiana contra *Bacillus subtilis*, *Bacillus macerans*, *Bacillus licheniformis* e *Azotobacter* (NAZ et al., 2010).

Al-Daihan et al. (2013) verificaram que o extrato metanólico de cúrcuma apresentou atividade antimicrobiana contra as bactérias *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Extrato etanólico de cúrcuma foi incorporado em filmes à base de gelatina, apresentando atividade antioxidante (pelo método do sequestro da radical DPPH• e ABTS•+) (BITENCOURT et al., 2014).

Gupta, Mahajan e Sharma (2015) avaliaram a atividade antimicrobiana *in vitro* contra *Staphylococcus aureus* de diferentes extratos de *Curcuma longa* L. (utilizando-se como solventes: éter de petróleo, clorofórmio, benzeno, metanol e água) e verificaram que todos os extratos apresentaram inibição desta bactéria, com zona de inibição entre 9 e 21 mm, sendo a extração com metanol apresentou a que se obteve maior grau de inibição em relação aos outros tratamentos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um novo sistema: papel cartão revestido com filmes de quitosana (QUI) e gelatina (GEL) para embalagem de alimentos susceptíveis a oxidação lipídica e/ou degradação microbiana utilizando-se extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Produzir e caracterizar os extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC) em relação à atividade antimicrobiana, concentração de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante.
- Definição da macromolécula e produzir o sistema filme papel cartão (SF-PC): papel cartão revestido com uma camada (revestimento com diferentes concentrações de QUI e GEL).
- Caracterizar os SF-PC quanto à análise visual, homogeneidade do revestimento, análise microestrutural, gramatura, espessura, resistência ao estouro, teste de tração, permeabilidade ao ar, rugosidade, permeabilidade à gordura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), capacidade de absorção de água (Cabs), conteúdo de água, ângulo de contato e energia de superfície.
- Produzir o sistema filme papel cartão aditivado com EEP ou EEC (SF-PC-A): papel cartão revestido com uma, duas e três camadas utilizando relação de quitosana e gelatina otimizada através da caracterização dos SF-PC contendo EEP ou EEC.

- Caracterizar os SF-PC-A quanto à análise visual, parâmetros de cor, homogeneidade do revestimento, análise microestrutural, gramatura, espessura, rigidez Taber, permeabilidade a gordura, PVA, Cabs, conteúdo de água e atividade antimicrobiana.

- Avaliar a estabilidade dos compostos fenólicos e atividade antioxidante dos SF-PC-A com uma, duas e três contendo EEC e EEP durante 42 dias de armazenamento.

4 HIPÓTESE

A hipótese desta tese é de que o revestimento do papel com polímeros naturais aditivados com extratos naturais (extrato etanólico de própolis e cúrcuma) possa retardar reações de oxidação e crescimento microbiano de produtos susceptíveis à oxidação e degradação microbiana.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Na Tabela 8, estão apresentados os materiais e reagentes utilizados neste trabalho e as procedências.

Tabela 8 – Materiais e reagentes utilizados neste trabalho e as procedências

(continua)

Materiais/Reagentes	Procedências
Papel cartão duplex - gramatura 250 g/m ²	Doador pela Suzano Papel e Celulose Ltda., São Paulo, Brasil
Quitosana - grau de acetilação de 18 % e massa molar de 238.000 g/mol	Primex, Islândia
Ácido acético	Synth, Brasil
Gelatina suína tipo A	Gelita do Brasil Ltda., São Paulo, Brasil
Rizomas de cúrcuma em pó triturados	Oficina de Ervas, Ribeirão Preto, Brasil
Própolis verde - resina tipo 12	Star Rigel, Rafard, Brasil
Álcool etílico absoluto P. A.	Synth, Brasil
Radical livre DPPH•	Sigma Aldrich, EUA
Radical livre ABTS•+	Sigma Aldrich, EUA
Trolox	Sigma Aldrich, EUA
Persulfato de potássio	Synth, Brasil
Acetato de sódio	Synth, Brasil
TPTZ	Sigma Aldrich, EUA
Ácido clorídrico	Synth, Brasil
Cloreto férrico	Synth, Brasil
Folin-Ciocalteu	Sigma Aldrich, EUA

Tabela 8 – Materiais e reagentes utilizados neste trabalho e as procedências

(conclusão)

Materiais/Reagentes	Procedências
Carbonato de sódio anidro	Synth, Brasil
Ácido gálico	Sigma Aldrich, EUA
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25922) <i>Escherichia coli</i> (ATCC 5583), <i>Salmonella</i> (ATCC 13076) <i>Pseudomonas</i> <i>aeruginosa</i> (ATCC 15442), <i>Listeria</i> <i>monocytogenes</i> (ATCC 7476), <i>Bacilos</i> <i>subtilis</i> (ATCC 6623) e <i>Bacilos cereus</i> (ATCC 14979)	Doadas pela Fundação André Tosello, Campinas, São Paulo, Brasil
Caldo nutriente líquido BHI	Becton Dickinson, EUA
Ágar Mueller-Hinton	Becton Dickinson, EUA

Fonte: Própria autoria.

5.2 MÉTODOS

As etapas e análises realizadas neste projeto estão esquematizadas na Figura 2.

Figura 2 – Etapas e análises realizadas neste trabalho

1 - Produção e caracterização dos extratos etanólicos de própolis e cúrcuma	
<ul style="list-style-type: none"> - Concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais - Atividade antioxidante - Atividade antimicrobiana 	
2 - Produção e caracterização dos sistemas-filme papel cartão (Papel cartão revestido com 1 camada de solução com diferentes relações de gelatina e quitosana)	
<ul style="list-style-type: none"> - Análise visual - Homogeneidade do revestimento - Microestrutura - Gramatura e espessura - Resistência ao estouro* - Propriedades mecânicas* - Permeabilidade ao ar* 	<ul style="list-style-type: none"> - Rugosidade da superfície* - Permeabilidade à gordura - Permeabilidade ao vapor de água - Capacidade de absorção de água - Conteúdo de água - Ângulo de contato* - Energia de superfície*
3 - Produção e caracterização dos sistemas-filme papel cartão aditivados (Papel cartão revestido com 1, 2 e 3 camadas de solução com gelatina e quitosana aditivados com extrato etanólico de própolis e cúrcuma)	
<ul style="list-style-type: none"> - Análise visual - Parâmetros de cor - Homogeneidade do revestimento - Microestrututura - Gramatura e espessura - Rigidez Taber 	<ul style="list-style-type: none"> - Permeabilidade à gordura - Permeabilidade ao vapor de água - Capacidade de absorção de água - Conteúdo de água - Atividade antimicrobiana
4 - Estabilidade dos compostos ativos presentes nos sistema-filme papel cartão aditivados	
<ul style="list-style-type: none"> - Atividade antioxidante - Compostos fenólicos totais em função do tempo de armazenamento 	

* Análises realizadas na Universidade de Aveiro - CIECO (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos) e Instituto RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel) em Aveiro (Portugal) sob a supervisão da professora Dra. Carmen S. R. Freire.

Fonte: Própria autoria.

5.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE PRÓPOLIS (EEP) E CÚRCUMA (EEC)

O extrato etanólico de própolis (EEP) foi produzido segundo metodologia descrita por Nori et al. (2011). A resina de própolis verde triturada (30 g) foi adicionada a 100 mL de etanol 80 %. A solução foi submetida à agitação mecânica (500 rpm, IKA, RW 20

digital, Staufen, Alemanha) a 50 °C utilizando um banho termostatzado (MARCONI, MA 127, Piracicaba, Brasil) por um período de 30 min na ausência de luz.

O extrato etanólico de cúrcuma (EEC) foi produzido segundo metodologia descrita por Bitencourt et al. (2014). O rizoma triturado (30 g de rizomas de cúrcuma em pó) foi disperso em 100 mL de etanol 80 % e a solução mantida sob agitação mecânica a 500 rpm (IKA, RW 20 digital, Staufen, Alemanha), 40 °C utilizando um banho termostatzado (MARCONI, MA 127, Piracicaba, Brasil) durante 1 h na ausência de luz.

Os extratos foram armazenados sob refrigeração (6 ± 2 °C) por 24 h e, posteriormente, filtrados. Os extratos foram concentrados à 50 % do seu volume inicial, utilizando um evaporador rotativo (Tecnal, TE – 211, Piracicaba, Brasil).

5.3.1 Concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais

A concentração de compostos de fenólicos totais dos extratos foi determinada de acordo com Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999), em triplicata. O extrato foi diluído e alíquotas (0,5 mL) foram adicionadas a 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu diluído em água destilada (1:10) e a solução foi mantida por 5 min à temperatura ambiente. Em seguida, 2,0 mL de solução de carbonato de sódio (7,5 %, diluído em água destilada) foram adicionadas e a solução mantida por 2 h, na ausência de luz. A absorbância foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil) no comprimento de onda de 740 nm. Uma curva padrão de ácido gálico (faixa de concentração entre 0 e 0,08 mg/mL) foi preparada e a concentração de compostos fenólicos totais foi expressa em mg de ácido gálico/g de extrato seco.

A estabilidade dos compostos fenólicos nos extratos foi avaliada no período de 42 dias. Os extratos foram armazenados em vidro âmbar sob refrigeração (6 ± 2 °C) e a concentração de compostos fenólicos determinadas em intervalos de 7 dias.

5.3.2 Atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre DPPH•

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada pelo método do sequestro do radical livre DPPH• de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), em triplicata. Os extratos (EEP e EEC) foram diluídos em etanol (80 %) nas concentrações de 0,2 a 2,0 mg de extrato seco/mL. Uma alíquota de 0,1 mL de cada diluição foi adicionada a 4,9 mL da solução etanólica de DPPH• (6×10^{-5} mol/L). Após um período de 2 h, na ausência de luz, foi determinada a absorbância da solução em espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil) a 515 nm. Os resultados foram expressos pelo valor do EC₅₀, que se referem à concentração do extrato seco necessária para sequestrar 50 % dos radicais livres e foi determinado a partir da equação linear obtida da reta de concentração do extrato *versus* porcentagem de sequestro do radical DPPH•.

5.3.3 Atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical livre ABTS•+

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada pelo método do sequestro do radical livre ABTS•+ de acordo com Re et al. (1999), em triplicata. A solução do radical ABTS•+ (7 mM, diluída em água destilada) foi adicionada a uma solução de persulfato de potássio (2,45 mM, diluída em água destilada) e mantida na ausência de luz à temperatura ambiente durante 16 h. Esta solução foi diluída em etanol absoluto até obter uma absorbância de $0,700 \pm 0,003$ no comprimento de onda de 734 nm utilizando-se

espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil). Em seguida, 30 µL do extrato foi adicionado a 3 mL da solução do radical ABTS^{•+} e incubada durante 6 min na ausência de luz. Após este período a absorbância foi determinada (734 nm). Uma curva padrão de trolox (faixa de concentração entre 250 a 1500 mM) foi utilizada e a atividade antioxidante foi expressa em mM de trolox equivalente/g de extrato seco.

5.3.4 Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)

A capacidade antioxidante pelo método de redução de íons do ferro (FRAP) dos extratos foi determinada de acordo com Benzie e Strain (1996), em triplicata.

Foi preparada a solução do reagente FRAP utilizando-se: 25 mL de tampão acetato de sódio 3,0 M (pH 3,6), 2,5 mL de uma solução com TPTZ 10 mM dissolvido em HCl 40 mM e 2,5 mL de solução aquosa de cloreto férrico 20 mM.

Alíquotas de 10 µL dos extratos foram adicionadas a 30 µL de água destilada e 300 µL da solução do reagente FRAP. A mistura foi mantida a 37 °C por 30 min na ausência de luz. Após esse período a leitura da absorbância foi realizada a 593 nm utilizando um espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil). Uma curva padrão utilizando-se trolox (faixa de concentração entre 100 a 650 mM) foi construída e os resultados foram expressos em mM de trolox equivalente/g de extrato seco.

5.3.5 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana dos extratos foi determinada pelo método disco-difusão, em triplicata, conforme a norma M7-A6 do *National Committee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS, 2003), utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus*,

Escherichia coli, *Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus subtilis* e *Bacillus cereus*. O inóculo foi reativado em caldo BHI por 24 h a 37 °C. Em seguida, uma suspensão do microrganismo (1×10^8 UFC/mL) foi espalhada sobre o meio solidificado (Muller Hinton) pela técnica swab. Discos de papel de filtro (diâmetro = 8 mm) foram depositados na superfície do meio contendo o inóculo bacteriano. Uma alíquota dos extratos (15 µL) foi depositada sobre o papel filtro. As placas foram incubadas a temperatura de 37 °C por 24 h, após esse período, foi determinado o diâmetro das zonas de inibição (considerando o diâmetro do papel filtro). Antibiótico cloranfenicol (2,5 %) foi utilizado como controle positivo e etanol 80 % como controle negativo.

5.4 PRODUÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)

Diferentes soluções à base de QUI e GEL foram aplicadas como revestimento nas folhas de papel cartão, nas seguintes relações: 0QUI:100GEL, 20QUI:80GEL, 40QUI:60GEL, 60QUI:40GEL, 80QUI:20GEL, 100QUI:0GEL.

Para a produção da solução de revestimento, a concentração de macromolécula (massa de QUI + massa de GEL) foi mantida constante para todas as formulações em 2 g de macromolécula/100 g de solução.

A QUI foi dispersa em água destilada, em seguida, ácido acético foi adicionado. A quantidade de ácido acético foi determinada estequiometricamente de acordo com o grau de acetilação e massa da quitosana, para promover a protonação dos grupos NH_2 , evitando adição em excesso (YOSHIDA; BASTOS; FRANCO, 2010). Posteriormente, a solução foi mantida sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente.

A gelatina foi hidratada em água destilada (30 min) e solubilizada (50 °C/20 min) utilizando-se um banho termostatizado (MARCONI, MA 127, Piracicaba, Brasil) (BITENCOURT et al., 2014).

As blendas foram produzidas pela mistura das soluções de GEL e QUI (a solução de GEL foi adicionada a solução de QUI). A solução resultante foi mantida sob agitação magnética por 10 min a temperatura ambiente.

O papel cartão duplex (gramatura de 250 g/m² e dimensões de 29 cm x 21 cm) foi revestido com 1 camada das soluções produzidas, utilizando um espalhador automático de filmes (TKB Erichsen, Speed II, São Paulo, Brasil). A secagem foi realizada em estufa (MARCONI, MA 035/100, Piracicaba, Brasil) à temperatura de 150 °C durante 90 segundos (MACIEL; YOSHIDA; FRANCO, 2012), formando o sistema filme-papel cartão (SF-PC). O papel cartão sem revestimento foi utilizado como controle.

Visando otimizar a relação de QUI:GEL em solução para ser aplicada como revestimento em papel cartão, os SF-PC foram caracterizados e o papel revestido com a relação de QUI:GEL que proporcionou maior homogeneidade, barreira ao vapor de água e redução da capacidade de absorção de água, foi utilizado para dar continuidade ao trabalho aplicando até 3 camadas de revestimento em papel cartão com e sem adição de EEC ou EEP (sistema filme-papel cartão-aditivados, SF-PC-A).

Para produção dos SF-PC-A (Figura 3) o EEP foi adicionado na solução de revestimento na concentração de 700 g/100 g de macromolécula e, homogeneizado a 7000 rpm por 5 min em ultra-homogeneizador (IKA, T18, Staufen, Alemanha). O EEC foi adicionado na solução de revestimento na mesma concentração (700 g/100 g de macromolécula) e a solução foi mantida sob agitação magnética por 10 min.

Figura 3 – Fluxograma para produção dos SF-PC-A

Fonte: Própria autoria.

No caso dos papéis com várias camadas, após cada camada aplicada, as folhas foram secas e, em seguida, revestidas novamente até completar três camadas de revestimento. Os papéis cartões revestidos com uma, duas e três camadas sem adição dos extratos foram utilizados como controle.

5.5 ACONDICIONAMENTO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)

As amostras foram acondicionadas a 23 ± 1 °C e umidade relativa de 50 ± 2 %, utilizando solução salina saturada de nitrato de magnésio (MgNO_3) de acordo com o método padrão ASTM D685 (1993) por um período de 48 h. Para a análise de microestrutural, os sistemas foram acondicionados em dessecadores contendo sílica gel por 10 dias.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC) E SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)

5.6.1 Análise visual

Os SF-PC e SF-PC-A foram submetidos à análise visual em relação à presença de partículas insolúveis e uniformidade na superfície do papel.

5.6.2 Parâmetros de cor

Os parâmetros de cor luminosidade (L^* , preto ao branco), croma a^* (a^* , vermelho ao verde) e croma b^* (b^* , amarelo ao azul) dos SF-PC-A foram determinados de acordo com Maciel, Yoshida e Franco (2012). Amostras foram cortadas nas dimensões de 12,5 x 12,5 cm e os parâmetros de cor foram determinados no lado do revestimento utilizando um colorímetro (HunterLab, Miniscan XE plus, Reston, EUA). A calibração do

equipamento foi realizada utilizando placas preta e branca como padrão e as amostras foram sobrepostas a um padrão branco.

5.6.3 Homogeneidade do revestimento

A homogeneidade do revestimento no papel cartão (sistemas SF-PC e SF-PC-A) foi avaliada utilizando o teste colorimétrico adaptado de Marcy (1995), em triplicata. Amostras do papel revestido foram cortadas em dimensões de 15 x 20 cm e a solução de eritrosina (0,5 % em isopropanol) foi aplicada na parte revestida do papel com auxílio de algodão e pinça, de forma que toda a superfície fosse coberta com a solução. As amostras foram mantidas na posição vertical e secas em estufa (MARCONI, MA 035/100, Piracicaba, Brasil) a 50 °C por 1 min. O papel foi examinado visualmente e imagens fotográficas da parte oposta ao revestimento foram registradas. O aparecimento de manchas na parte oposta ao revestimento indica falha no revestimento.

5.6.4 Análise microestrutural

As microestruturas da superfície e da secção transversal dos sistemas foram analisadas de acordo com Reis et al. (2011). As imagens microscópicas dos SF-PC (amostras cortadas com estilete nas dimensões de 1,0 x 1,0 cm e recobertas com ouro) foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura LEO 440i (LEO *Electron Microscopy*, Cambridge, Inglaterra) a 15 kV. As imagens microscópicas dos SF-PC-A (amostras cortadas com estilete nas dimensões de 1,0 x 1,0 cm e fixadas no aparelho com fita adesiva de cobre) foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura TM-3000 (Hitachi, Tóquio, Japão) a 15 kV.

5.6.5 Gramatura e espessura

A gramatura dos SF-PC e SF-PC-A foi determinada conforme a norma ASTM D646-96 (2001). As amostras foram cortadas nas dimensões 12,5 x 12,5 cm e a massa determinada utilizando-se balança analítica. Os resultados foram expressos em g/cm². Foram analisadas 10 amostras para cada tratamento.

A espessura dos SF-PC e SF-PC-A, média aritmética de 10 medidas aleatórias da superfície dos sistemas (dimensões 12,5 x 12,5 cm), foi determinada utilizando-se um micrômetro digital Mitutoyo (Coolant Proof Micrometer, IP-65, Kawasaki, Japão), com precisão de 0,001 mm. Os resultados foram expressos em mm, sendo analisadas 10 amostras para cada tratamento.

5.6.6 Resistência ao estouro

A resistência ao estouro dos SF-PC foi determinada de acordo com a ISO 2758 (2001) utilizando um Burst-O-Matic (modelo 04 BOM, Lorentzen & Wettre, Suécia). As amostras (dimensões de 15 cm x 21 cm) foram colocadas sobre um diafragma circular (diâmetro de 4 cm). Foi aplicado sobre o papel um fluido hidráulico até a ruptura da amostra. O valor da resistência ao estouro corresponde ao valor máximo da pressão (kPa). Foram realizados 20 ensaios para cada amostra. Os resultados foram expressos em índice de estouro calculado pela Eq. (2).

$$IE = \frac{RE}{GRA} \quad (2)$$

Onde, IE = índice de estouro ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), RE = resistência ao estouro (kPa) e GRA = gramatura da amostra (g/m^2).

5.6.7 Teste de tração

O teste de tração foi aplicado nas diferentes direções longitudinal e transversal das fibras celulósicas, determinando-se o índice de tensão na ruptura (IR), alongação (E) e módulo elástico (ME) dos SF-PC utilizando um Alwetron TH1 (modelo 65-F, Lorentzen & Wettre, Suécia) de acordo com a ISO 1924 (2008). As amostras (180 x 15 mm) foram cortadas utilizando uma guilhotina e fixadas no equipamento. A distância inicial de separação foi fixada em 100 mm e a velocidade do teste em 20 mm/s. Para cada tratamento foram analisadas 12 amostras em cada direção das fibras celulósicas.

O índice de tensão na ruptura ($\text{kN}\cdot\text{m}/\text{g}$) é a relação entre a força de ruptura (força máxima por unidade de largura suportada pelo papel cartão antes da ruptura em Kn/m) e a gramatura do papel (g/m^2). A alongação é expressa em % e é a razão entre o alongamento da amostra e o seu comprimento inicial. O módulo elástico (em GPa) foi determinado através do coeficiente linear da curva de força *versus* alongação.

5.6.8 Rigidez Taber

A rigidez Taber dos SF-PC-A foi determinada de acordo com o método ASTM D5342-97 (2002a). Amostras foram cortadas (38,1 x 70,0 mm) nas direções longitudinal e transversal das fibras celulósicas utilizando uma guilhotina pneumática (Regmed, Osasco, Brasil) específica para o equipamento medidor de rigidez. A rigidez Taber foi determinada utilizando o equipamento de rigidez Taber (Regmed, RI 5000, Osasco,

Brasil) em ângulo de 15°. Foram analisadas 12 amostras para cada formulação em cada direção (longitudinal e transversal) das fibras. Os resultados foram expressos em mNm.

5.6.9 Permeabilidade ao ar e rugosidade da superfície

A permeabilidade ao ar dos SF-PC foi determinada de acordo com a metodologia ISO 5636 (1992) e a rugosidade dos SF-PC com o método ISO 8791-2 (1990), utilizando-se o L&W Bendtsen (Lorentzen & Wettre, 114, Suécia). As amostras (tamanho de uma folha A4 – 21,0 x 29,7 cm) foram fixadas sobre um porosímetro e submetidos a pressão de ar (1,47 kPa). Determinou-se a passagem de ar pela amostra e os resultados foram expressos em mL/min. O teste foi aplicado em 20 amostras para cada tratamento.

Para determinar a rugosidade, as amostras do papel no tamanho de uma folha A4 (21,0 x 29,7 cm) foram colocadas sobre uma placa plana de vidro. Em seguida, uma célula (diâmetro interno de 3,15 cm) foi colocada sobre a superfície da amostra e ar foi injetado na célula (a uma pressão de 1,47 kPa no seu interior) permeando sobre a superfície do papel. A rugosidade foi determinada como a taxa de fluxo de ar que passa entre a célula e a amostra, sendo expressa em mL/min. O teste foi aplicado em 23 amostras para cada tratamento.

5.6.10 Permeabilidade à gordura

A permeabilidade à gordura dos SF-PC e SF-PC-A foi determinada de acordo com a metodologia TAPPI T559 (1996). Foram preparadas diferentes soluções-teste (número Kit 1-12, Tabela 9) com diferentes concentrações de óleo de rícino, tolueno e n-heptano. Uma gota de solução foi aplicada na superfície do papel por um período de 15 segundos.

Em seguida, o excesso de solução foi removido e verificado o aparecimento ou não de mancha na parte oposta ao revestimento. A solução, com o número kit mais alto, que permaneceu na superfície do papel sem causar manchas foi o valor adotado de permeabilidade à gordura.

Tabela 9 – Soluções-teste utilizadas para a análise de permeabilidade a gordura

Número kit	Óleo de rícino (g)	Tolueno (mL)	n-heptano (mL)
1	969,0	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200
6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0,0	500	500
12	0,0	450	550

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

5.6.11 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos SF-PC e SF-PC-A foi determinada gravimetricamente de acordo com o método ASTM E96/E96M (2010) utilizando um PVA/4 (Regmed, Osasco, Brasil). As amostras (8 cm de diâmetro) foram fixadas em

cápsula de alumínio contendo sílica gel e vedadas utilizando cera. O sistema (cápsula + amostra) foi colocado em dessecador com umidade relativa de 75 % (utilizando solução saturada de NaCl) e armazenados em uma incubadora BOD (MARCONI, MA 417, Piracicaba, Brasil) a 25 °C por um período de 2 dias. Durante este período, foi determinado o ganho de massa em intervalos de 4 h durante o dia e 12 h durante a noite. A PVA foi calculada utilizando-se a Eq. (3).

$$PVA = \frac{G}{t} \frac{e}{A_e P_0 (R_1 - R_2)} \quad (3)$$

Onde: e = espessura do sistema (mm); A_e = área exposta do sistema; P_0 = pressão de vapor de água (3,1590 kPa); $(R_1 - R_2)$ = diferença de umidade relativa (75 %); G/t = coeficiente angular da regressão linear de reta de ganho de massa do sistema *versus* tempo (g/h).

5.6.12 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos SF-PC e SF-PC-A foi determinada pelo teste COBB conforme método padrão da TAPPI T441 (2009). Amostras foram cortadas nas dimensões de 12,5 x 12,5 cm utilizando um molde padrão (Regmed, COBB, Osasco, Brasil) e a massa determinada utilizando-se balança analítica (Ohaus Adventurer, ARD110, Nova Jersey, EUA). Em seguida, 100 mL de água destilada foram dispersos na superfície da amostra e após 120 segundos de contato o excesso de água foi retirado. O ganho de massa do sistema foi determinado em balança analítica (Ohaus Adventurer, ARD110, Nova Jersey, EUA). A capacidade de absorção de água (Cabs) foi determinada pela Eq. (4). Foram realizadas 10 determinações para cada tratamento.

$$C_{abs} = (M_f - M_i) \cdot 100 \quad (4)$$

Onde, C_{abs} = capacidade de absorção de água (g/m^2), M_f = massa final da amostra (g) e M_i = massa inicial da amostra (g).

5.6.13 Conteúdo de água

O conteúdo de água dos sistemas foi determinado conforme método padrão ASTM D644-99 (2002b). Amostras dos sistemas (aproximadamente 2,0 g) foram secas em estufa (FANEN, 515, São Paulo, Brasil) a 105 °C/24 h. O conteúdo de água foi determinado de acordo com a Eq. (5).

$$CA = \left(\frac{M_i - M_f}{M_f} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Onde, CA = conteúdo de água ($\text{g H}_2\text{O}/100 \text{ g}$ de amostra), M_f = massa final da amostra (g) e M_i = massa inicial da amostra (g).

5.6.14 Ângulo de contato e energia de superfície

Como definido por Zisman (1964), o ângulo de contato (θ) é definido como o ângulo formado entre a superfície sólida e uma tangente desenhada sobre a superfície da gota, que passa através do ponto triplo atmosfera - gota (líquida) - superfície (sólida),

O ângulo de contato dos SF-PC foi determinado com líquidos de diferentes polaridades (água, formamida e diiodometano) utilizando-se um tensiômetro OCA 20

(DataPhysics Instruments, Filderstadt, Alemanha) de acordo com Figueiredo et al. (2011). Amostras (1,5 x 5,0 cm) foram fixadas na base do equipamento e uma gota de cada solução foi disposta na superfície do papel. Os volumes das gotas foram 3 µl (para água e formamida) e 1,5 µl (diiodometano). O ângulo de contato foi capturado pelo equipamento e calculado utilizando-se o software SCA, no primeiro instante após a deposição da gota na superfície do papel. Foram avaliadas 20 amostras para cada tratamento.

Os valores do ângulo de contato foram utilizados para calcular a energia de superfície das amostras (γ_s), os componentes dispersivos (γ_s^d) e polares (γ_s^p) com base no modelo de Owens-Wendt-Rable-Kaelble, utilizando as Eq. (6) e (7) (FIGUEIREDO et al. (2011)).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (6)$$

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (7)$$

Onde, γ_l = tensão superficial dos líquidos (mJ/m²); γ_l^p = componentes polares dos líquidos (mJ/m²); γ_l^d = componentes dispersivos dos líquidos (mJ/m²). Graficamente $(1+\cos\theta)/2$ vs $(\gamma_l^p/\gamma_l^d)^{1/2}$ permite o cálculo dos parâmetros γ_s^p e γ_s^d .

Os valores da tensão superficial e componentes polares e dispersivos dos líquidos padrões utilizados para determinar a energia de superfície podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 – Tensão superficial (γ_l), componentes polares (γ_l^p) e dispersivos (γ_l^d) dos líquidos utilizados para determinar a energia de superfície dos papéis

Líquido	γ_l (mJ/m ²)	γ_l^p (mJ/m ²)	γ_l^d (mJ/m ²)
Água	72,8	51,0	21,8
Formamida	58,0	20,4	37,6
Diiodometano	50,8	2,3	48,5

Fonte: FIGUEIREDO, A. B. et al. Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, p. 2883-2890, 2011.

5.6.15 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana dos SF-PC-A foi determinada pelo método disco-difusão conforme a norma M7-A6 do *National Committee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS, 2003), utilizando as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes*, *Bacilos subtilis* e *Bacilos cereus*. O inóculo foi reativado em caldo BHI por 24 h a 37 °C. Em seguida, uma suspensão do microrganismo (1×10^8 UFC/mL) foi espalhada sobre o meio solidificado (meio Muller Hinton) pela técnica swab. Amostras dos SF-PC-A (8 mm de diâmetro) foram depositadas na superfície do meio contendo o inóculo bacteriano. As placas foram incubadas a temperatura de 37 °C por 24 h. Após esse período, foi determinado o diâmetro das zonas de inibição (considerando o diâmetro da amostra). Antibiótico cloranfenicol (2,5 %) foi utilizado como controle positivo e papéis sem revestimento como controle negativo.

5.7 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS PRESENTES NOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO

Amostras dos SF-PC-A foram acondicionadas sob luz artificial por um período de 51 dias a 23 ± 1 °C e umidade relativa de 50 ± 2 % (utilizando solução salina saturada de MgNO_3). Durante esse período, amostras dos papéis foram retiradas (0, 7, 14, 21, 35 e 42 dias), para determinação da concentração de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical DPPH•.

Amostras dos SF-PC-A (aproximadamente 0,5 g) foram adicionadas em 10 mL de etanol 50 % e submetidas à agitação (100 rpm/25 °C) utilizando câmara incubadora com agitação orbital (MARCONI, MA 420, Piracicaba, Brasil) por 12 h (BONILLA et al., 2013) para extração dos compostos ativos. Após esse período uma alíquota (0,5 mL) foi retirada e a concentração de compostos fenólicos totais foi determinada segundo método proposto por Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999) descrita no item 5.2.1. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico/g de amostra seca utilizando-se uma curva padrão de ácido gálico (faixa de concentração entre 0 e 0,08 mg/mL).

A atividade antioxidante dos SF-PC-A foi determinada pelo método do sequestro do radical livre DPPH• de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995) com adaptações. Uma alíquota da solução (0,5 mL) foi adicionada a 2,5 mL da solução etanólica de DPPH• (6×10^{-5} mol/L). Após um período de 2 h, na ausência de luz, foi determinada a absorbância em espectrofotômetro (Biospectro, SP-22, São Paulo, Brasil) no comprimento de onda de 515 nm. Os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radical livre DPPH• utilizando a Eq. (8) (SIRIPATRAWAN; HARTE, 2010).

$$\text{Sequestro do radical livre DPPH} \cdot (\%) = \left(\frac{\text{ABS}_{\text{DPPH}} - \text{ABS}_{\text{amostra}}}{\text{ABS}_{\text{DPPH}}} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

Onde, ABS_{DPPH} = absorbância da solução de DPPH e $\text{ABS}_{\text{amostra}}$ = absorbância da amostra.

5.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram apresentados como média $\pm$ desvio padrão. A diferença entre as médias foi determinada pelo teste de Duncan utilizando-se o programa computacional SAS 9.0 com limite de confiança de 95 %.

A correlação entre variáveis dos resultados da caracterização dos EEP e EEC (atividade antioxidante e concentração de compostos fenólicos totais) foi apresentada pelo coeficiente de correlação de Pearson.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS ETANÓLICOS DE PRÓPOLIS (EEP) E CÚRCUMA (EEC)

6.1.1 Concentração e estabilidade dos compostos fenólicos totais

Ambos os extratos apresentaram cor escura, com tendência a um tom marrom para o EEP e amarelo para o EEC e foram facilmente filtrados. O EEP apresentou maior concentração de compostos fenólicos totais (CFT) em relação ao EEC. A CFT do EEP foi de $183,6 \pm 10,5$ mg de ácido gálico/g de extrato seco e do EEC foi em de $33,9 \pm 10,5$ mg de ácido gálico/g de extrato seco.

A estabilidade dos EEP e EEC em relação a concentração de compostos fenólicos totais, por um período de 42 dias pode ser observada na Figura 4. Isto é importante para avaliar o tempo de armazenamento dos extratos para utilização no revestimento do papel cartão.

Nos primeiros 15 dias, não foi observada redução significativa da concentração de CFT para ambos os extratos. A partir do décimo quinto dia, verificou-se uma redução significativa da CFT totais em relação à concentração inicial, tanto para o EEP como para o EEC. Possivelmente esse resultado está relacionado à instabilidade ao oxigênio dos compostos fenólicos. É importante ressaltar que durante os primeiros 15 dias de armazenamento, o EEP apresentou aproximadamente 6 vezes mais CFT que o EEC.

Esses resultados já eram esperados, em função dos trabalhos encontrados na literatura. Os CFT do EEP variam em função da região geográfica. Na literatura encontram-se trabalhos que relatam valores para CFT de 53,5 mg de ácido gálico/g de extrato etanólico de própolis, para própolis do norte da Nigéria (MOUHOUBI-

TAFININE; OUCHEMOUKH; TAMENDJARI, 2016) e 353,9 mg de ácido gálico/g de extrato etanólico de própolis para própolis da região da Croácia (JUG; KONCIC; KOSALEC, 2014).

Bodini et al. (2013) avaliaram a concentração de compostos fenólicos totais do extrato etanólico de própolis brasileira (pelo método estequiométrico Folin-Ciocalteu) e, encontraram 51,9 mg de ácido gálico/g de extrato etanólico de própolis, resultado semelhante a este trabalho levando em consideração que os autores não concentraram o extrato.

Em outro estudo, Borges e Carvalho (2015) também avaliaram a concentração de compostos fenólicos totais do extrato etanólico de própolis brasileira por este mesmo método, e encontraram valor igual a 55,5 mg de ácido gálico/g de extrato etanólico de própolis, sendo que o extrato também não foi concentrado.

Em relação ao EEC, Chan et al. (2011) encontraram 94,0 mg de ácido gálico/g de extrato metanólico de cúrcuma e Bitencourt et al. (2014) encontraram 8,9 mg de ácido gálico/mL de extrato etanólico de cúrcuma. Valores que diferem deste trabalho e estão relacionados ao solvente utilizado por Chan et al. (2011) que foi metanol e ao fato que Bitencourt et al. (2014), mesmo utilizando o mesmo solvente e método de extração que este trabalho, não concentraram o EEC.

É importante ressaltar que os compostos fenólicos totais podem variar em função do solvente, tipo e tempo de extração e se o extrato foi ou não concentrado. Além disso, a composição da própolis também está relacionada com a flora de cada região geográfica coletada pelas abelhas (PARK et al., 2002; LUSTOSA et al., 2008).

Figura 4 – Concentração de compostos fenólicos totais (CFT) em função do tempo: (a) extrato etanólico de própolis (EEP) e (b) extrato etanólico de cúrcuma (EEC)

(a)

(b)

Letras minúsculas diferentes indicam diferença significativa entre as medias obtidas pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Fonte: Própria autoria.

6.1.2 Atividade antioxidante

Os resultados das análises antioxidante *in vitro* pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC₅₀), método do sequestro do radical ABTS•+ e método de redução do ferro (FRAP) das amostras de EEP e EEC estão apresentados Tabela 11.

O EEP apresentou maior capacidade antioxidante pelos métodos testados em relação ao EEC. A maior atividade antioxidante, determinada pelos diferentes métodos (sequestro do radical DPPH•, sequestro do radical ABTS•+ e redução do ferro), está relacionada com a maior concentração de compostos fenólicos observadas para o EEP.

Tabela 11 – Atividade antioxidante *in vitro* pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC₅₀), método do sequestro do radical ABTS•+ (ABTS) e método de redução do ferro (FRAP) dos extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC)

Atividade antioxidante	Extratos	
	EEC	EEP
EC ₅₀ (mg de extrato seco/mL)	0,77 ± 0,04 ^a	0,48 ± 0,05 ^b
ABTS (mM de trolox equivalente/g de extrato seco)	1,6 ± 0,1 ^b	9,5 ± 0,3 ^a
FRAP (mM de trolox equivalente/g de extrato seco)	98,7 ± 9,8 ^b	920,3 ± 91,3 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma linha, indicam diferença significativa entre as medias obtidas pelo teste de Duncan (p<0,05).

Fonte: Própria autoria.

Os compostos fenólicos são responsáveis pelas propriedades ativas. Estudos relatam que os compostos fenólicos da própolis e cúrcuma são responsáveis pela atividade antioxidante. Mouhoubi-Tafinine, Ouchemoukh, Tamendjari (2016) encontraram alta correlação entre o teor de polifenóis e atividade antioxidante das amostras de extrato etanólico de própolis, sugerindo que os compostos fenólicos são responsáveis por sua atividade antioxidante. Em relação à cúrcuma, Ak e Gulçin relatam que os curcuminóides

(compostos fenólicos), tais como curcumina e desmetoxicurcumina são um potente antioxidante pelo método de sequestro da radical livre DPPH•.

As análises de atividade antioxidante pelos 3 diferentes métodos testados e análise dos compostos fenólicos totais foram correlacionadas (coeficiente de Pearson) com a finalidade de revalidar os resultados encontrados. Na Tabela 12, verificam-se os valores dos coeficientes de correlação. No Anexo A, observam-se as representações gráficas das correlações.

Tabela 12 – Coeficiente de correlação (r) entre os resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT) dos extratos com a capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC₅₀), capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical ABTS•+ (ABTS) e capacidade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)

	EC ₅₀	ABTS	FRAP
CFT	r = -0,9701	r = 0,9958	r = 0,9960

Fonte: Própria autoria.

A correlação entre os métodos da análise de atividade antioxidante com a concentração de compostos fenólicos totais apresentou associação e relação entre as variáveis indicadas pelos valores próximos a 1 do coeficiente de correlação (r). O coeficiente de correlação entre o método do sequestro do radical DPPH• com a concentração de compostos fenólicos totais foi de -0,9701. Estes resultados indicam que a concentração de compostos fenólicos e o EC₅₀ estão negativamente correlacionados, isto é, à medida que a concentração de compostos fenólicos totais aumenta, o EC₅₀ diminui.

De modo contrário, os coeficientes de correlação entre o método do sequestro do radical ABTS•+ e método de redução do ferro (FRAP) com a concentração de compostos fenólicos totais foram de 0,9958 e 0,9960, respectivamente, indicando que à medida que

os compostos fenólicos totais aumentaram, os resultados destes métodos aumentaram o que significou uma correlação positiva.

Correlação entre análises antioxidantes de extrato aquoso de plantas nativas brasileiras (guaraná, pitanga e alecrim) foram avaliadas por Vargas (2015), onde foi encontrada uma correção entre as duas análises de captura de radicais ABTS^{•+} e DPPH[•] de 0,92 (valor de r). Correlacionando as mesmas análises com as análises de poder de redução o valor de r foi entre 0,83 (DPPH[•]) e 0,85 (ABTS^{•+}), indicando que os resultados estão concordantes e coerentes.

Mouhoubi-Tafinine, Ouchemoukh e Tamendjari (2016) encontraram correlação significativa entre a atividade antioxidante e compostos fenólicos de extratos de própolis, sugerindo que estes compostos contribuem para o aumento da capacidade antioxidante.

6.1.3 Atividade antimicrobiana

Os valores do diâmetro de inibição foram superiores para o EEP (Tabela 13 e Figura 5), indicando que o EEP apresentou maior atividade antimicrobiana que o EEC. A atividade antimicrobiana de plantas é atribuída à presença de compostos fenólicos (Cowan, 1999) e o EEP apresentou aproximadamente 6 vezes mais compostos fenólicos que o EEC. Ambos os extratos apresentaram atividade antimicrobiana para bactérias gram-positivas e gram-negativas, contudo, foram menos sensíveis a bactérias gram-negativas.

Tabela 13 – Diâmetro de inibição (contabilizando o diâmetro de 8 mm do papel filtro) para os extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC).

Microrganismos	Diâmetro de inibição (mm)			
	EEP	EEC	Controle positivo	Controle negativo
<i>Staphylococcus aureus</i>	13,7 ± 1,2	10,0 ± 1,0	27,7 ± 1,5	-
<i>Escherichia coli</i>	-	-	34,5 ± 0,8	-
<i>Salmonella</i>	-	-	36,2 ± 0,4	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	19,3 ± 1,2	9,3 ± 0,6	39,0 ± 2,6	-
<i>Listeria monocytogenes</i>	18,0 ± 1,0	10,7 ± 1,2	36,8 ± 1,3	-
<i>Bacilos subtilis</i>	-	-	33,3 ± 1,6	-
<i>Bacilos cereus</i>	17,0 ± 1,0	-	41,2 ± 1,9	-

Fonte: Própria autoria.

A atividade antimicrobiana da própolis é amplamente estudada. Dados da literatura demonstram que o extrato de própolis tem maior atividade antimicrobiana para bactérias gram-positivas (MARCUCCI et al., 2001; CAMPOS et al., 2015). Kubiliene et al. (2015) verificaram que extrato etanólico de própolis apresentou atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus cereus* e *Candida albicans*, sendo que a atividade foi maior contra bactérias gram-positivas e fungos, e para as bactérias gram-negativas foram ligeiramente menos sensíveis.

Gupta, Mahajan e Sharma (2015) avaliaram a atividade antimicrobiana *in vitro* contra *Staphylococcus aureus* de extratos de *Curcuma longa* L. utilizando-se como solventes: éter de petróleo, clorofórmio, benzeno, metanol e água. Os autores verificaram que, independente do solvente utilizado na extração, todos os extratos apresentaram inibição contra a bactéria apresentando zona de inibição entre 9 e 21 mm, sendo a extração com metanol a que apresentou maior diâmetro de inibição em relação aos outros solventes.

Figura 5 – Imagens das placas utilizadas para a determinação do diâmetro de inibição para os extratos etanólicos de própolis (EEP) e cúrcuma (EEC)

Microrganismos	EEP	EEC	Controle Positivo
<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>Escherichia coli</i>
<i>Salmonella</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Listeria</i>
<i>Bacilos subtilis</i>
<i>Bacilos cereus</i>

Fonte: Própria autoria.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO (SF-PC)

6.2.1 Análise visual e homogeneidade do revestimento

Soluções com diferentes relações de QUI:GEL foram aplicadas como revestimento em papel cartão. Os sistemas foram denominados sistemas filme-papel

cartão (SF-PC). O objetivo foi definir as melhores propriedades mecânicas e de barreira com a aplicação de uma mistura de polímeros naturais (quitosana e gelatina).

Todos os papéis revestidos apresentaram cerca de 0,79 g/m² de sólidos solúveis depositados na superfície, independentemente da relação de QUI:GEL aplicada.

A análise visual dos SF-PC indicam que independentemente da relação de QUI:GEL aplicada no revestimento, os sistemas foram visualmente homogêneos, não sendo observadas partículas insolúveis na superfície.

A homogeneidade no revestimento foi avaliada visualmente para verificar possíveis falhas. Na Figura 6, pode-se observar o lado não revestido dos SF-PC produzidos com diferentes relações de QUI:GEL.

Verificou-se que todos os SF-PC apresentaram homogeneidade (nenhuma ou reduzidas manchas na parte não revestida do papel), independente da relação de QUI:GEL, ao contrário do papel sem revestimento, que apresentou manchas na superfície oposta (Figura 6, CONTROLE). Por outro lado, os revestimentos à base de blendas de quitosana e gelatina apresentaram homogeneidade superior (em relação aos revestimentos somente com QUI ou GEL) indicando que os revestimentos à base de blendas encontram-se mais uniformemente distribuídos na superfície, levando à formação de uma camada mais homogênea.

Reis (2010) verificou que papel kraft revestido com quitosana apresentou homogeneidade, pois não foi encontrada mancha no verso do papel após aplicação da solução colorida.

Figura 6 – Imagens do lado não revestido dos sistemas: controle (não revestido) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) obtidas após dispersão de solução de eritrosina (0,5 % em isopropanol) na parte revestida do papel e secagem

Fonte: Própria autoria.

6.2.2 Análise microestrutural

As imagens microscópicas da superfície e secção transversal dos SF-PC revestidos com soluções de diferentes relações de QUI:GEL podem ser observadas nas Figura 7 e 8. As imagens mostram que os papéis apresentaram uma estrutura porosa característica de materiais à base de fibras celulósicas.

As imagens microscópicas da superfície dos papéis revestidos (SF-PC, Figura 7) indicam que o revestimento não preencheu uniformemente os poros da superfície do papel, entretanto observa-se o início da formação de uma fina camada de filme sobre o papel em função da aplicação de revestimento a base de blendas de quitosana e gelatina sobre sua superfície.

Nas imagens microscópicas da secção transversal (Figura 8) pode-se observar que em função da baixa concentração de sólidos solúveis aplicada na superfície do papel cartão ($0,79 \text{ g/m}^2$) não foi possível formar um filme contínuo sobre as fibras de celulose do papel cartão.

Guillaume et al. (2010) estudaram o efeito do revestimento de glúten de trigo em papéis comerciais sem e com tratamento na superfície (com carbonato de cálcio e amido) e verificaram que o revestimento (de $20,7$ a 25 g/m^2) penetrou sobre o papel, e que através da imagem transversal pôde ser observado aumento da espessura do papel e formação de uma camada de filme.

Reis et al. (2011) verificaram (através das imagens microscópicas de superfície e da secção transversal) que a quitosana aplicada como revestimento em papel kraft pode modificar a superfície do papel preenchendo os espaços entre as fibras de celulose. Além disso, o aumento da quantidade de sólidos totais depositados sobre a superfície do papel ($2,6 - 3,5 \text{ g/m}^2$) resultou em superfície mais uniforme e homogênea e a formação de um filme contínuo sobre a superfície do papel kraft.

Figura 7 – Imagens microscópicas da superfície dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

CONTROLE

100QUI:0GEL

80QUI:20GEL

60QUI:40GEL

40QUI:60GEL

20QUI:80GEL

0QUI:100GEL

Fonte: Própria autoria.

Figura 8 – Imagens microscópicas da secção transversal dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

0QUI:0GEL

100QUI:0GEL

80QUI:20GEL

60QUI:40GEL

40QUI:60GEL

20QUI:80GEL

0QUI:100GEL

Fonte: Própria autoria.

6.2.3 Gramatura e espessura

A gramatura é um parâmetro importante na comercialização dos papéis. Segundo Tanner e Amos (2005), papéis com gramatura em torno de 250 g/m² referem-se ao papel cartão.

A quantidade de revestimento aplicada não foi suficiente para alterar a gramatura do papel cartão, não sendo observada diferenças significativas entre as diferentes relações de QUI:GEL aplicadas como revestimento (Tabela 14). Os valores para a gramatura dos papéis cartões revestidos com soluções com diferentes relações de QUI:GEL foram entre de 256,4 a 257,9 g/m² (Tabela 14).

Maciel, Yoshida e Franco (2012) não verificaram diferenças significativas na gramatura de papéis revestidos com solução de quitosana (2 %, em massa) em relação ao papel controle, porém, quando se utilizou uma solução de quitosana a 4 % (em massa) verificaram-se diferenças significativas.

Tabela 14 – Gramatura e espessura dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	Gramatura (g/m ²)	Espessura (mm)
CONTROLE	257,3 ± 2,3 ^a	0,404 ± 0,003 ^a
100QUI:0GEL	256,6 ± 1,6 ^a	0,405 ± 0,004 ^a
80QUI:20GEL	256,4 ± 1,7 ^a	0,404 ± 0,003 ^a
60QUI:40GEL	256,4 ± 2,0 ^a	0,405 ± 0,003 ^a
40QUI:60GEL	257,9 ± 2,4 ^a	0,408 ± 0,004 ^a
20QUI:80GEL	256,6 ± 1,8 ^a	0,404 ± 0,003 ^a
0QUI:100GEL	256,4 ± 1,1 ^a	0,406 ± 0,003 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa (p<0,05) entre as médias obtida pelo teste de Duncan.

Fonte – Própria autoria.

Em relação à espessura (Tabela 14), também não foi verificada diferença significativa entre os papéis revestidos com diferentes soluções de QUI:GEL aplicadas como revestimento. Esses resultados poderiam indicar absorção das soluções entre as fibras de celulose.

De maneira contrária a estes resultados, Khwaldia et al. (2014) utilizaram quitosana e caseinato de sódio para recobrir papéis (gramatura de $77,80 \pm 0,85 \text{ g/m}^2$) e verificaram que a espessura aumentou em função do aumento da quantidade de sólidos depositado sobre o papel ($5 - 16 \text{ g/m}^2$). Guillaume et al. (2010) verificaram que a revestimento de glúten de trigo em papéis comerciais sem e com tratamento na superfície (com carbonato de cálcio e amido) promoveu um aumento da espessura. Contudo, para o papel com a superfície tratada, o aumento foi mais aparente, possivelmente devido a maior penetração do glúten de trigo no papel em relação à superfície não tratada.

6.2.4 Resistência ao estouro

Na Tabela 15, observam-se os resultados da resistência ao estouro representado pelo valor do índice de estouro dos SF-PC. Não foram observadas diferenças significativas entre os sistemas com revestimento e o controle (papel sem revestimento). Possivelmente, a quantidade de revestimento não foi suficiente para promover alterações na resistência ao estouro, uma vez que só foi aplicada uma camada de revestimento.

Fernandes et al. (2010) utilizaram solução de quitosana (2 %, em massa) para o revestimento de papel comercial (gramatura de 74 g/m^2) e verificaram aumento no índice de estouro dos papéis (de 4,26 para $4,76 \text{ KPa.m}^2/\text{g}$) após a aplicação de três camadas de revestimento.

Tabela 15 – Índice de estouro dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	Índice de estouro (KPa.m ² /g)
CONTROLE	2,6 ± 0,1 ^a
100QUI:0GEL	2,5 ± 0,1 ^a
80QUI:20GEL	2,6 ± 0,1 ^a
60QUI:40GEL	2,6 ± 0,1 ^a
40QUI:60GEL	2,5 ± 0,1 ^a
20QUI:80GEL	2,6 ± 0,1 ^a
0QUI:100GEL	2,5 ± 0,1 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria.

6.2.5 Teste de tração

O índice de tensão na ruptura, alongação e módulo elástico dos SF-PC estão apresentados na Tabela 16. Estes parâmetros estão relacionados com a maquinabilidade e desempenho mecânico do material.

Os papéis revestidos, independentemente da relação de QUI:GEL utilizada, apresentaram aumento para ambas as direções das fibras (transversal e longitudinal) no índice de tensão na ruptura e módulo elástico ao comparar com papel controle (sem revestimento) (Tabela 16). A alongação não apresentou diferença estatística entre os tratamentos estudados (Tabela 16).

De um modo geral, a aplicação de revestimentos à base de blendas de quitosana e gelatina sobre a superfície do papel cartão pode favorecer a resistência do material em relação aos revestimentos somente com QUI ou GEL. Possíveis interações entre as

macromoléculas podem fortalecer a matriz celulósica. Os grupos amino da quitosana com os grupos de carga negativa da gelatina podem interagir através da interação eletrostática formando um complexo polieletrólítico (YIN, LI, SUN; 2005), sugerindo que os revestimentos à base de blendas de QUI:GEL apresentam-se como alternativa para melhorar as propriedades mecânicas de papel cartão revestido. Embora diferenças significativas não tenham sido observadas, pode-se sugerir compatibilidade entre a gelatina e quitosana em função da homogeneidade observadas para os papéis revestidos com as blendas.

Para filmes, encontram-se trabalhos que relatam maior resistência da matriz polimérica em função das interações entre a gelatina e quitosana. Hosseini et al. (2013) verificaram que a adição de quitosana em filmes à base de gelatina aumentou os valores da tensão na ruptura e módulo elástico e relacionaram esses resultados às interações entre os compostos. Jridi et al. (2014) verificaram que a adição de quitosana em filmes de gelatina aumentou a resistência a tração dos filmes e reduziu a elongação, formando filmes mais resistentes e menos flexíveis.

O teste de tração é proporcional ao tipo papel e revestimento utilizado. Neste caso, foi utilizado um papel cartão que apresenta elevada espessura (0,404 a 0,408 mm) e gramatura (256,4 a 257,9 g/m²), sendo assim, esperava-se que os altos valores para o índice de tensão na ruptura, elongação e módulo elástico, quando comparado na literatura com papéis de menor gramatura e espessura.

Trabalhos com papel de baixa resistência mecânica em relação ao papel cartão, foram afetados mais acentuadamente em relação à quantidade de revestimento aplicada. Como por exemplo, o estudo realizado por Aloui et al. (2011) em que papéis (gramatura de $79,15 \pm 0,89$ g/m²) foram revestidos com soluções de caseinato de sódio, alginato de sódio, HPMC e quitosana, variando o revestimento e a concentração de glicerol. Os

autores verificaram que a resistência à tração aumentou em função do aumento da gramatura, mas reduziu quando soluções contendo plastificante foram utilizadas no revestimento. Possivelmente, a presença do plastificante diminuiu as forças intermoleculares ao longo das cadeias do polímero aumentando a região amorfa e a mobilidade da cadeia.

Khwaldia et al. (2014) utilizaram diferentes soluções de revestimento à base de quitosana e caseinato de sódio em papéis com gramatura de 77,80 g/m² e verificaram que a tensão na ruptura não foi influenciada significativamente pelas formulações utilizadas no recobrimento. Contudo, a elongação aumentou em função da adição da quitosana.

Tabela 16 – Índice de tensão na ruptura, alongação e módulo elástico dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) na direção transversal (DT) e longitudinal (DL) das fibras celulósicas

Papel cartão	Índice de tensão na ruptura (kN.m/g)		Elongação (%)		Módulo Elástico (GPa)	
	DT	DL	DT	DL	DT	DL
CONTROLE	27,4 ± 0,6 ^c	58,5 ± 2,1 ^c	5,2 ± 0,3 ^a	1,7 ± 0,1 ^a	27,5 ± 1,6 ^c	64,5 ± 3,5 ^d
100QUI:0GEL	28,4 ± 0,4 ^b	60,2 ± 1,0 ^{ab}	5,4 ± 0,2 ^a	1,7 ± 0,1 ^a	29,2 ± 1,8 ^{bc}	65,5 ± 1,9 ^{cd}
80QUI:20GEL	29,1 ± 0,5 ^a	60,8 ± 0,7 ^a	5,5 ± 0,3 ^a	1,8 ± 0,1 ^a	30,3 ± 2,4 ^{ab}	67,9 ± 3,3 ^{bc}
60QUI:40GEL	28,8 ± 0,5 ^{ab}	60,4 ± 1,0 ^{ab}	5,3 ± 0,2 ^a	1,7 ± 0,1 ^a	31,9 ± 2,1 ^a	71,0 ± 4,3 ^{ab}
40QUI:60GEL	28,4 ± 0,3 ^b	59,4 ± 1,1 ^{bc}	5,4 ± 0,2 ^a	1,7 ± 0,1 ^a	30,2 ± 2,2 ^{ab}	71,4 ± 3,1 ^a
20QUI:80GEL	29,1 ± 0,5 ^a	60,8 ± 0,7 ^a	5,5 ± 0,3 ^a	1,8 ± 0,1 ^a	31,5 ± 2,7 ^a	69,1 ± 4,6 ^{ab}
0QUI:100GEL	28,8 ± 0,7 ^{ab}	59,6 ± 1,0 ^b	5,5 ± 0,2 ^a	1,7 ± 0,1 ^a	30,2 ± 2,4 ^{ab}	70,3 ± 4,4 ^{ab}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa (p<0,05) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria.

6.2.6 Permeabilidade ao ar e rugosidade da superfície

A permeabilidade ao ar é uma relação entre a área formada pelos poros do material e determinada através do tempo necessário para que um volume fixo de ar passe pela área de teste (REIS et al., 2011).

Revestimentos com diferentes relações de QUI:GEL promoveram redução significativa da permeabilidade ao ar do papel cartão (Tabela 17). Esse efeito pode estar associado à penetração da solução sobre a superfície do papel. A permeabilidade ao ar pelo método Bendtsen pode ter relação com a formação de película sobre a superfície do papel, bem como com a penetração da solução nas fibras.

Tabela 17 – Permeabilidade ao ar (PA) e rugosidade de superfície (RUG) dos papéis cartões não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	PA (mL/min)	RUG (mL/min)
CONTROLE	39,8 ± 1,7 ^a	438,8 ± 27,9 ^d
100QUI:0GEL	33,5 ± 2,0 ^b	543,0 ± 37,8 ^c
80QUI:20GEL	26,3 ± 2,5 ^c	548,4 ± 30,3 ^{bc}
60QUI:40GEL	24,0 ± 1,2 ^d	566,6 ± 41,6 ^{ab}
40QUI:60GEL	23,2 ± 2,3 ^d	568,9 ± 37,6 ^{ab}
20QUI:80GEL	20,7 ± 1,9 ^e	567,4 ± 39,1 ^{ab}
0QUI:100GEL	20,4 ± 2,8 ^e	573,3 ± 38,0 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria

Fernandes et al. (2010) observaram uma diminuição na permeabilidade ao ar (pelo mesmo método utilizado neste trabalho) do papel em função do aumento do número de camadas de revestimento à base de diferentes soluções com quitosana (2 % em massa): diluída em água e mistura de água e ácido acético (1 %), sendo a redução da permeabilidade associada ao preenchimento dos poros na superfície do papel pelo revestimento. Reis et al. (2011) verificaram que revestimentos de quitosana aumentaram a resistência ao ar do papel Kraft, indicando que a solução de quitosana preencheu os poros da rede de fibra de celulose, formando uma fina película de filme sobre a superfície do papel.

Além disso, pode-se observar também que o aumento da concentração de GEL na solução de revestimento aplicado sobre o papel cartão reduziu o valor da permeabilidade ao ar dos SF-PC (Tabela 17).

Na literatura encontram-se resultados em que filmes de gelatina exibem maior barreira ao oxigênio quando comparados com filmes de quitosana. Filmes à base de blendas de gelatina e quitosana apresentam valores reduzidos de permeabilidade ao oxigênio (avaliado por método manométrico, 53 % de umidade relativa) em relação ao filme de quitosana, sugerindo que estes resultados podem estar relacionados às ligações intermoleculares entre quitosana e gelatina (BENBETTAÏEB, et al., 2015).

O grau de rugosidade da superfície dos papéis revestidos com diferentes relações de QUI:GEL é dado pela quantidade de ar que passa entre a borda de contato com o papel cartão e a superfície. Teoricamente, uma superfície mais “rugosa” terá uma vazão de ar maior entre os espaços vazios e as depressões do papel.

Fernandes et al. (2010) verificaram que a rugosidade Bendtsen para papel comercial com gramatura de 74 g/m² foi de 350 mL/min. A aplicação de revestimento com solução de quitosana (2 %, em massa diluída em água ou solução aquosa de ácido

acético) reduziu os valores da rugosidade em função do número camadas, provavelmente devido à capacidade de formação de filme, especialmente após de três camadas de revestimento.

Na Tabela 17, pode-se observar que a aplicação de uma camada de revestimento de solução (diferentes relações de QUI:GEL) em papel cartão aumentou os valores da rugosidade em relação ao papel sem revestimento (controle), possivelmente, a solução de revestimento foi absorvida pelo papel cartão. Adicionalmente, a distribuição da matriz polimérica na superfície do papel pode ser heterogênea, o que afetaria a distribuição de sólidos na superfície, influenciando na rugosidade da superfície do sistema SF-PC.

6.2.7 Permeabilidade à gordura

A barreira à gordura dos SF-PC revestidos com diferentes relações QUI:GEL foram representados pelo número kit (Tabela 18). A solução com o número kit mais alto que permaneceu sobre a superfície sem causar falhas no revestimento foi relatada como o número kit referente à permeabilidade à gordura. Os revestimentos estudados melhoraram a barreira à gordura do papel cartão controle, indicado pelo aumento do número kit dos papéis revestidos em relação ao papel sem revestimento.

Na Tabela 18, pode-se observar que o revestimento composto apenas por GEL melhorou a barreira à gordura em relação ao sistema revestido apenas com QUI, enquanto que os revestimentos à base de blendas de QUI:GEL apresentaram valores intermediários. Esses resultados poderiam estar relacionados com a presença de aminoácidos hidrofóbicos na estrutura da gelatina.

De maneira similar a este trabalho, a patente de nº US6790270B1 mostrou que o revestimento com amido e gelatina em papel, resultou em um material resistente à gordura

(BILLMERS; MACKEVITZ; TRKSAK, 2004). Em estudo semelhante, Leminen et al. (2015) verificaram que a aplicação de revestimentos à base de gelatina e hidroxipropil celulose (HPC) em papel cartão (gramatura de 350 g/m²) provocou aumento da resistência à gordura do material em relação àqueles sem revestimento e revestido somente com HPC.

Ham-Pichavant et al. (2005) utilizaram revestimento de quitosana (1,5 %, em massa) em papel Kraft (gramatura de 40 g/m²) e encontraram número kit igual a 5, indicando que a QUI pode aumentar a resistência à gordura de papel kraft.

Tabela 18 – Permeabilidade à gordura representada pelo número kit dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	Número kit
CONTROLE	2
100QUI:0GEL	4
80QUI:20GEL	5
60QUI:40GEL	5
40QUI:60GEL	5
20QUI:80GEL	5
0QUI:100GEL	6

Fonte – Própria autoria.

6.2.8 Permeabilidade ao vapor de água

O controle da transferência de umidade pode assegurar a estabilidade e segurança do produto durante a distribuição e o armazenamento (ALLOUI et al., 2011). Os resultados da análise de PVA dos SF-PC estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	PVA (gmm/hm ² kPa)
CONTROLE	2,2 ± 0,1 ^a
100QUI:0GEL	1,8 ± 0,1 ^c
80QUI:20GEL	1,9 ± 0,1 ^{bc}
60QUI:40GEL	1,9 ± 0,1 ^{bc}
40QUI:60GEL	1,9 ± 0,1 ^{bc}
20QUI:80GEL	1,9 ± 0,1 ^{bc}
0QUI:100GEL	2,0 ± 0,1 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria.

Todos os papéis cartões revestidos apresentaram redução significativa na ordem de 10 % (papel revestido com relação de 0QUI:100GEL) a 18,2 % (papel revestido com relação de 100QUI:0GEL) da PVA quando comparado com o controle (Tabela 19). Este efeito está associado ao início da formação de uma película na superfície do papel. Guillaume et al. (2010) verificaram que a PVA de papel comercial foi reduzida com a aplicação de revestimento à base de glúten do trigo, associado ao preenchimento do polímero natural na estrutura porosa do papel.

A adição de GEL na solução do revestimento aumentou a PVA dos papéis cartões em relação ao papel revestido com a maior concentração de QUI (Tabela 19). Possivelmente, devido à hidrofiliicidade da molécula de gelatina, atribuída à grande quantidade de aminoácidos hidrofílicos (ARVANITOYANNIS, 2002), aumentando a afinidade do papel pela molécula de água.

Hosseini, et al. (2013) verificaram que filmes de quitosana apresentaram menor PVA que filmes de gelatina de peixe e relacionaram estes resultados à quantidade de aminoácidos hidrofílicos na molécula de gelatina. Os autores também relataram que a gelatina de peixe apresenta em sua estrutura menor quantidade dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina (que são hidrofóbicos) comparando com a gelatina bovina e de suína.

Zhang, Xiao e Qian (2014) estudaram papéis (gramatura de 76 g/m²) revestidos com bicamadas: camada de polímero natural (utilizando quitosana, amido hidroxilado, zeína, hidroximetilcelulose ou alginato de sódio) e outra camada com cera de abelha. Eles verificaram que as formulações contendo quitosana e cera de abelha apresentaram melhor propriedade de barreira a vapor de água, e atribuíam estes resultados à quitosana que o polímero mais hidrofóbico em relação aos outros avaliados. Os autores ainda relataram possíveis interações entre a quitosana e a cera de abelha, facilitando a redução da PVA dos papéis revestidos.

Em outro estudo, a barreira a vapor de água de papéis (gramatura de 60 g/m²) revestidos com hemicelulose extraída de grãos de destilaria (a partir do milho) aumentou em função do aumento de sólidos totais depositados na superfície do papel, resultados que estão relacionados com a hidrofobicidade do revestimento utilizado (ANTHONY; XIANG; RUNGE, 2015).

6.2.9 Capacidade de absorção de água e conteúdo de água

A aplicação dos revestimentos poliméricos reduziu a capacidade de absorção de água dos SF-PC quando comparado ao sistema controle (sem revestimento). Além disto, observou-se que quanto maior a concentração de gelatina, maior a Cabs, destacando a propriedade hidrofílica da gelatina (Tabela 20).

O papel cartão revestido somente com QUI apresentou redução de 19,8 % da Cabs em relação ao controle (sem revestimento). Entretanto, não foram observadas diferenças significativas da Cabs de papéis revestidos com blendas de QUI:GEL em concentrações de quitosana superior a 40 %. Resultados similares foram encontrados por Maciel, Yoshida e Franco (2014), que obtiveram valores para a Cabs igual a 45,48 g/m² para papel cartão sem revestimento e 35,41 g/m² para papel cartão (gramatura de 250 g/m²) revestido com solução de quitosana (2 %, em massa).

Em relação ao conteúdo de água (Tabela 20) não foram observadas diferenças significativas entre os SF-PC e o sistema controle (sem revestimento). Resultados próximos a este trabalho foram observados por Reis et al. (2011), valores entre 6,9 a 7,4 g de H₂O/100 g de amostra para papel Kraft revestido com quitosana.

Tabela 20 – Capacidade de absorção de água (Cabs) e conteúdo de água (CA) dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	Cabs (g/m ²)	CA (g de H ₂ O/100 g de amostra)
CONTROLE	54,80 ± 3,82 ^a	7,37 ± 0,24 ^a
100QUI:0GEL	37,30 ± 1,83 ^c	7,07 ± 0,42 ^a
80QUI:20GEL	39,90 ± 1,52 ^{bc}	6,90 ± 0,37 ^a
60QUI:40GEL	39,40 ± 1,26 ^{bc}	7,00 ± 0,43 ^a
40QUI:60GEL	38,80 ± 2,39 ^{bc}	6,93 ± 0,34 ^a
20QUI:80GEL	40,50 ± 2,76 ^b	6,87 ± 0,30 ^a
0QUI:100GEL	40,90 ± 2,77 ^b	6,87 ± 0,47 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa (p<0,05) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria.

6.2.10 Ângulo de contato e energia de superfície

Na Figura 9, pode-se observar imagens do ângulo de contato entre a gota de água com a superfície sólida para os papéis revestidos com diferentes relações de QUI:GEL.

Figura 9 – Imagens do ângulo de contato entre a gota de água destilada com a superfície sólida de papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL) utilizando água destilada

Fonte: Própria autoria.

Os ângulos de contato entre a gota (utilizando solução de água destilada, formamida e diiodometano) e a superfície do papel cartão revestido com diferentes relações de QUI:GEL podem ser observados na Tabela 21.

Tabela 21 – Ângulos de contato entre a gota de água destilada, formamida e diiodometano com a superfície sólida de papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

SF-PC	Ângulo de contato (°)		
	Água destilada	Formamida	Diiodometano
CONTROLE	105,8 ± 2,8 ^a	76,7 ± 1,6 ^a	58,6 ± 2,6 ^a
100QUI:0GEL	100,7 ± 3,1 ^b	68,3 ± 2,1 ^b	51,8 ± 1,8 ^b
80QUI:20GEL	98,0 ± 4,8 ^c	56,2 ± 1,9 ^c	48,4 ± 2,8 ^c
60QUI:40GEL	97,3 ± 3,0 ^c	49,6 ± 4,0 ^d	47,4 ± 2,2 ^{cd}
40QUI:60GEL	97,5 ± 3,2 ^c	49,7 ± 1,4 ^d	46,9 ± 1,5 ^d
20QUI:80GEL	93,8 ± 1,9 ^d	48,2 ± 2,6 ^d	45,6 ± 1,4 ^e
0QUI:100GEL	90,6 ± 1,5 ^e	46,3 ± 3,7 ^e	46,2 ± 2,4 ^{de}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte – Própria autoria.

Os valores mais altos do ângulo de contato foram encontrados para a água, devido ao caráter apolar das soluções de formamida e diiodometano. Resultados similares foram observados por Stepien et al. (2012) para revestimento de papel cartão (gramatura de 200 g/m²) com nanopartículas de TiO₂ e SiO₂ pelo método de pulverização.

Os papéis cartões revestidos apresentaram menor ângulo de contato para as 3 soluções testadas, em relação ao controle. O papel sem revestimento também apresentou menor energia de superfície, componente polar e dispersivo (Figura 10). Esperava-se que o ângulo de contato para o papel sem revestimento fosse menor em relação aos outros tratamentos devido ao fato de apresentar maior capacidade de absorção de água (Tabela 20) e considerando que o controle apresentou maior permeabilidade ao ar (Tabela 17), tal efeito poderia favorecer a penetração dos líquidos testados. Contudo, esse efeito contraditório pode ser devido à natureza hidrofóbica dos espaços vazios cheios de ar

(poros) que podem dificultar a absorção de líquido (GUILLAUME et al., 2010) no momento inicial da gota sobre o papel cartão.

Guillaume et al. (2010) avaliaram papéis comerciais sem e com tratamento na superfície (carbonato de cálcio e amido) revestido com glúten de trigo e verificaram que o papel com tratamento na superfície e revestido apresentou 30 vezes menor a absorção em relação ao sem tratamento e revestido, contudo a rugosidade foi 5 vezes maior, assim, a rugosidade poderia favorecer a penetração de líquidos.

Em relação aos papéis revestidos, observou-se que o aumento da concentração de GEL na relação QUI:GEL provocou redução do ângulo de contato (Tabela 21), indicando maior afinidade com as soluções avaliadas. Em relação à água (Figura 9), esses resultados corroboram com a PVA (Tabela 19) e a capacidade de absorção de água (Tabela 20), e estão relacionadas com a hidrofiliabilidade da gelatina. Observa-se também maior energia de superfície, componente polar e dispersivo (Figura 10).

De acordo com Figueiredo et al. (2011) a energia livre de superfície é uma característica que permite a avaliação de interações interfaciais, enquanto que o componente dispersivo se refere às forças de dispersão de London e o componente polar às ligações de hidrogênio.

Figura 10 – Energia de superfície, componente polar e dispersivo dos papéis cartões: não revestido (CONTROLE) e revestidos com soluções de diferentes relações de quitosana:gelatina (QUI:GEL)

Fonte: Própria autoria.

6.2.11 Definição do revestimento para produção dos sistemas filme-papel cartão-aditivados

Diante dos resultados para os SF-PC, o revestimento com relação de 80QUI:20GEL foi o mais adequado para dar continuidade ao trabalho, principalmente devido aos fatos:

- Os papéis revestidos com blendas de QUI:GEL apresentaram maior homogeneidade que os revestimentos somente com QUI ou GEL;
- O aumento da concentração de GEL na solução do revestimento promoveu redução da barreira ao vapor de água e aumento da capacidade de absorção de água dos papéis cartões revestidos;

- Papéis revestidos com blendas de QUI:GEL apresentaram diferença significativa em relação ao papel controle para os parâmetros índice de tensão na ruptura e módulo elástico (teste de tração).

Assim, o revestimento com a relação 80QUI:20GEL foi a blenda com maior concentração de quitosana, e foi definida para produzir os papéis cartões revestidos com até 3 camadas aditivados com EEC ou EEP.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)

6.3.1 Análise visual e parâmetros de cor

A análise visual dos papéis cartões revestidos com uma, duas e três camadas de soluções à base de 80QUI:20GEL com e sem adição de EEC ou EEP (SF-PC-A, sistema filme-papel cartão aditivados) indicaram que independentemente do número de camadas de revestimento (sem ou com adição de extratos) aplicadas, os SF-PC-A foram visualmente homogêneos, não sendo observadas partículas insolúveis na superfície. Adicionalmente, a avaliação visual indicou intensificação da cor dos papéis à medida que o número de camadas de revestimento aplicadas aumentou (soluções com EEC ou EEP), conforme observado na Figura 11.

Figura 11 – Papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 22, observa-se os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) para os SF-PC-A. Os parâmetros L^* , a^* e b^* não foram influenciados pelo aumento do número de camadas para os papéis revestidos com QUI e GEL sem adição de extrato.

Por outro lado, a adição de extrato influenciou os parâmetros de cor. Observou-se redução significativa da L^* , aumentos significativos de a^* e b^* para os SF-PC-A com adição de EEC (em função da adição de camadas) e aumentos significativos de L^* e b^* e

redução significativa de a^* para os SF-PC-A com adição de EEP (em função do número de camadas). Os resultados corroboram com a análise visual dos papéis.

Observou-se aumento da cor amarela para ambos os papéis revestidos com EEC e EEP, sendo evidenciado pelo aumento do valor do parâmetro b^* . Contudo, a cor amarela dos papéis revestidos com EEC está em maior evidência, pois está relacionada com a presença dos pigmentos curcuminóides, que apresentam cor amarela.

Tabela 22 – Parâmetros de cor L^* (luminosidade), a^* (croma a^*) e b^* (croma b^*) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	L^*	a^*	b^*
80QUI:20GEL	1	$80,92 \pm 0,05^{aA}$	$2,37 \pm 0,10^{dB}$	$15,89 \pm 0,10^{gC}$
	2	$80,22 \pm 0,84^{abA}$	$2,64 \pm 0,06^{dB}$	$15,02 \pm 0,67^{gC}$
	3	$80,93 \pm 0,59^{aA}$	$2,58 \pm 0,01^{dB}$	$14,81 \pm 0,32^{gC}$
80QUI:20GEL +EEC	1	$75,26 \pm 0,08^{eC}$	$5,20 \pm 0,03^{cA}$	$50,98 \pm 0,31^{cA}$
	2	$73,03 \pm 0,17^{fB}$	$9,90 \pm 0,24^{bA}$	$64,11 \pm 0,32^{bA}$
	3	$70,55 \pm 0,25^{gC}$	$14,26 \pm 0,53^{aA}$	$66,69 \pm 1,64^{aA}$
80QUI:20GEL +EEP	1	$79,73 \pm 0,18^{bcB}$	$1,64 \pm 0,05^{aC}$	$18,25 \pm 0,08^{fB}$
	2	$79,26 \pm 0,37^{cA}$	$1,02 \pm 0,01^{fC}$	$21,30 \pm 0,27^{eB}$
	3	$78,39 \pm 0,46^{dB}$	$0,59 \pm 0,13^{gC}$	$25,08 \pm 0,65^{dB}$

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de todos os tratamentos. Letras maiúscula diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de cada tratamento até três camadas de revestimento. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

6.3.2 Homogeneidade do revestimento

Todos os sistemas SF-PC-A apresentaram homogeneidade, independentemente do tratamento aplicado (Figura 12).

Os resultados estão relacionados com a concentração de sólidos totais presentes na solução de revestimento que proporcionou ausência de falhas no revestimento independentemente do número de camadas e da adição de EEC ou EEP.

A quantidade estimada de sólidos totais em g/m^2 depositada sobre o papel presente no revestimento foi determinada para cada tratamento baseada na relação da quantidade de sólidos totais presentes na solução e a área do papel cartão aplicada à solução. Na Tabela 23, estão apresentados os valores da quantidade estimada de sólidos totais em g/m^2 para os tratamentos estudados.

Figura 12 – Imagens fotográficas do lado não revestido após a análise de homogeneidade do revestimento dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

Fonte: Própria autoria.

Tabela 23 – Quantidade estimada de sólidos totais (ST) depositada sobre os papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	ST (g/m ²)
80QUI:20GEL	1	0,79
	2	1,58
	3	2,37
80QUI:20GEL + EEC	1	1,41
	2	2,82
	3	4,23
80QUI:20GEL + EEP	1	2,26
	2	4,52
	3	6,78

Fonte: Própria autoria.

6.3.3 Análise microestrutural

As imagens microscópicas de superfície e da secção transversal dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções de QUI:GEL com e sem EEC ou EEP podem ser observadas nas Figura 13 e 14, respectivamente. Todos os papéis cartões apresentaram características de materiais à base de fibras celulósicas.

Nas imagens microscópicas de superfície (Figura 13) não se observou diferença nas amostras de papel cartão revestido com QUI e GEL sem adição de EEC ou EEP em função do aumento do número de camadas. De maneira similar, nas imagens microscópicas da secção transversal (Figura 14) não foi observada a formação de filme na superfície do papel cartão independentemente do número de camadas de revestimento.

Para papéis revestidos com QUI e GEL com adição de EEC ou EEP observou-se nas imagens microscópicas de superfície (Figura 13) diferença nas amostras de papel em função do número de camadas. A partir de duas camadas de revestimento observou-se preenchimento dos poros no papel cartão pelo revestimento. Através das imagens microscópicas da secção transversal (Figura 14) dos SF-PC-A com EEC e EEP sugere-se que com o aumento do número de camadas de revestimento com incorporação de extratos favoreceu a tendência de formar um filme contínuo sobre as fibras de celulose. Isto pode estar relacionado com a maior quantidade de sólidos totais depositada sobre a superfície do papel cartão.

Como pode ser observado na Tabela 23, o SF-PC-A com EEP e aplicação de três camadas de revestimento apresenta aproximadamente três vezes mais quantidade de sólidos totais na superfície do papel cartão em relação ao SF-PC-A sem extrato com aplicação de três camadas de revestimento. Enquanto que o SF-PC-A com EEC e três camadas de revestimento, apresentou aproximadamente duas vezes mais quantidade de sólidos totais que o SF-PC-A sem extrato com duas camadas de revestimento.

Outros estudos mostram formação de filmes de revestimento sobre a superfície do papel. Hassan et al. (2016) produziram folhas de papel (gramatura de 70 g/m^2) revestidos com nanofibras de celulose e nanopartículas de quitosana (teor de sólidos aproximadamente 2 %), sendo observado nas imagens microscópicas formação homogênea do revestimento sobre o papel. Em outro estudo, foram utilizadas soluções à base de diferentes tipos de amido (sendo utilizado sorbitol como plastificante) como revestimento em papel (gramatura de 135 g/m^2), sendo verificada a formação de superfícies lisas quando comparadas com a superfície mais rugosa do papel sem revestimento. Diferenças na superfície do papel, considerando o tipo de amido e a adição de sorbitol no revestimento, também foram observadas (GUAZZOTTI et al., 2015).

Figura 13 – Imagens microscópicas da superfície dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3) camadas, com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

Fonte: Própria autoria.

Figura 14 – Imagens microscópicas da secção transversal dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

Fonte: Própria autoria.

6.3.4 Gramatura e espessura

Na Tabela 24, estão apresentados os valores da gramatura e espessura dos sistemas SF-PC-A. A gramatura dos papéis cartões revestidos variou de 254,0 a 259,9 g/m², indicando que o revestimento não alterou a característica de papel cartão.

Tabela 24 – Gramatura e espessura dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	Gramatura (g/m ²)	Espessura (mm)
80QUI:20GEL	1	256,4 ± 1,7 ^{abcB}	0,404 ± 0,003 ^{eB}
	2	258,6 ± 1,8 ^{abA}	0,406 ± 0,005 ^{eB}
	3	259,2 ± 2,3 ^{aA}	0,411 ± 0,005 ^{dA}
80QUI:20GEL + EEC	1	254,0 ± 4,3 ^{cB}	0,417 ± 0,008 ^{cB}
	2	257,7 ± 4,0 ^{abA}	0,424 ± 0,004 ^{bA}
	3	258,0 ± 2,9 ^{abA}	0,424 ± 0,003 ^{bA}
80QUI:20GEL + EEP	1	256,1 ± 3,2 ^{bcB}	0,422 ± 0,003 ^{bB}
	2	258,2 ± 2,0 ^{abAB}	0,426 ± 0,003 ^{abAB}
	3	259,9 ± 2,0 ^{abA}	0,430 ± 0,008 ^{aA}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de todos os tratamentos. Letras maiúscula diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de cada tratamento até três camadas de revestimento. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

Em função do número de camadas, houve aumento significativo da gramatura, independentemente da adição dos extratos. Observou-se também diferença na gramatura das amostras de papel cartão revestido com QUI e GEL, com e sem adição de EEC ou EEP, avaliando entre os tratamentos o mesmo número camadas de revestimento, sendo observada a seguinte ordem de grandeza: revestimento sem extrato < revestimento com adição de EEC < revestimento com adição de EEP.

Em relação à espessura, observou-se aumento significativo para os papéis em relação à quantidade de camadas adicionadas. Papéis com duas e três camadas de revestimento apresentaram aumento significativo em relação ao papel com uma camada

de revestimento, independente da incorporação ou não dos extratos. De maneira similar à gramatura, observou-se também aumento significativo na espessura das amostras de papel cartão revestido com QUI e GEL, com e sem adição de EEC ou EEP com o mesmo número de camada de revestimento, sendo observada a seguinte ordem de grandeza em relação à espessura: revestimento sem extrato < revestimento com adição de EEC < revestimento com adição de EEP. Esses resultados eram esperados, pois o aumento das camadas implica em maior quantidade de sólidos totais depositados na superfície do papel cartão (Tabela 23).

Observa-se que o maior aumento no valor da gramatura ocorreu entre as formulações com uma e duas camadas, possivelmente devido a facilidade de penetração das soluções de revestimentos na superfície do papel cartão cujos espaços vazios e poros do material tornaram-se menos disponíveis após o primeiro revestimento. Quando a terceira camada foi aplicada, a solução do revestimento penetrou em menor quantidade que nas camadas uma e duas na superfície do papel, iniciando a formação de um filme contínuo sobre as fibras de celulose. Resultados semelhantes foram observados por Fernandes et al. (2010) para revestimento de papéis kraft (74 g/m²) com quitosana, no qual observaram aumento da gramatura em função das camadas aplicadas sobre as folhas do papel.

6.3.5 Rigidez Taber

Visando o desenvolvimento de uma embalagem ativa para contato direto com o produto, uma embalagem com maior flexibilidade e também com certa rigidez seria mais adequada. Na Tabela 25, pode-se observar os valores da rigidez Taber dos SF-PC-A com e sem adição de EEC ou EEP.

Tabela 25 – Rigidez Taber na direção longitudinal (DL) e transversal (DT) das fibras celulósicas dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	Rigidez Taber (mNm)	
		DL	DT
80QUI:20GEL	1	$18,7 \pm 1,0^{abB}$	$8,3 \pm 0,8^{cdeB}$
	2	$19,3 \pm 0,6^{abA}$	$9,6 \pm 0,9^{aA}$
	3	$18,0 \pm 1,3^{bcB}$	$8,9 \pm 0,8^{bcB}$
80QUI:20GEL + EEC	1	$17,1 \pm 0,7^{cdeA}$	$7,5 \pm 0,6^{fB}$
	2	$17,0 \pm 1,3^{deA}$	$8,7 \pm 0,4^{cdA}$
	3	$17,5 \pm 1,4^{cdA}$	$7,9 \pm 0,8^{efB}$
80QUI:20GEL + EEP	1	$17,5 \pm 0,7^{cdB}$	$8,3 \pm 0,9^{cdeB}$
	2	$16,4 \pm 0,7^{eC}$	$9,4 \pm 0,4^{abA}$
	3	$19,0 \pm 0,8^{aA}$	$8,2 \pm 1,1^{deB}$

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de todos os tratamentos. Letras maiúscula diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de cada tratamento até três camadas de revestimento. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

Para um mesmo número de camadas de revestimento, observou-se que a adição de EEC ou EEP provocou redução do valor de rigidez Taber dos SF-P-A em relação ao sistema sem adição dos extratos, com exceção para o SF-PC-A com EEP e 3 camadas de revestimento (direção longitudinal).

Com relação ao aumento do número de camadas, para o SF-PC-A sem adição de extrato, a adição de duas camadas de revestimento apresentou maior rigidez, para ambas as direções das fibras. Para SF-PC-A com adição de EEC não se observou diferença significativa em função do aumento do número de camadas para a direção longitudinal e

para o SF-PC-A com adição de EEP, observou-se aumento significativo da rigidez para o tratamento com três camadas de revestimento (direção longitudinal).

Estes resultados estão relacionados com a penetração do revestimento na matriz celulósica do papel, bem como à compatibilidade entre os compostos do revestimento e a matriz celulósica, que resultam em materiais mais rígidos. Possivelmente, para os sistemas com maiores valores de rigidez Taber, o aumento da rigidez pode ser atribuído ao mecanismo de associação dos compostos presentes no revestimento com a matriz.

O revestimento utilizado neste trabalho poderia apresentar um impacto menor na rigidez Taber se fosse utilizado em um papel com característica de espessura e gramatura inferiores ao papel cartão. Também a quantidade aplicada sobre o papel cartão não foi suficiente para promover maiores alterações nesta propriedade, pois não houve formação de filme contínuo sobre a superfície do papel, prevalecendo espaços entre as fibras de celulose.

Geralmente, estudos com revestimentos em papel são realizados para melhorar as propriedades mecânicas e de rigidez do papel. Bordenave et al. (2007) verificaram que o revestimento de quitosana em papel (gramatura = 40 g/m²) promoveu interações entre as fibras de celulose (carga negativa) e quitosana (carga positiva), onde a quitosana agiu como plastificante, levando a uma redução do módulo de elasticidade. Em papel com gramatura de 320 g/m², o revestimento de quitosana não alterou as propriedades mecânicas e a quitosana introduzida entre as fibras de celulose não foi em quantidade suficiente para atuar como um plastificante.

Maciel, Yoshida e Franco (2014) verificaram que o papel cartão (gramatura de 250 g/m²) apresentou maior valor de rigidez Taber em relação ao papel sem revestimento, possivelmente devido às ligações entre o revestimento de quitosana e as fibras de celulose na matriz.

El-Wakil, Kassem e Hassan (2016) utilizaram solução contendo nanocristais de celulose oxidado de palha de arroz e hidroxipropilcelulose (10 %) como revestimento de folhas de papel kraft e encontraram aumento na resistência à tração e módulo de elasticidade e, atribuíram estes resultados ao filme formado na superfície do papel e à penetração da solução de revestimento entre as fibras.

6.3.6 Permeabilidade à gordura

A permeabilidade à gordura dos SF-PC-A com e sem adição de EEC ou EEP estão apresentados na Tabela 26.

De acordo com Khwaldia, Arab-Tehrany e Desobry (2010) a resistência a gordura é uma importante propriedade para embalagens de alimentos gordurosos. Assim sendo, papel cartão revestido com polímeros naturais que apresentam barreira à gordura pode ser utilizado como embalagens em diversos produtos *fast food*, bem como em caixas de cereais, doces e pizza.

Os valores para o número kit variaram de 5 a 12 e o aumento de camadas de revestimento promoveu aumento da barreira à gordura dos papéis revestidos em todos os sistemas estudados. Todos os sistemas com 3 camadas de revestimento apresentaram número kit igual a 12, ou seja, total barreira, podendo ser utilizado como embalagem para alimentos gordurosos.

A partir de duas camadas de revestimentos com adição de EEP quase tornou essa formulação com máxima barreira à gordura (número kit igual a 11). Isto é uma vantagem, pois a nível industrial, se reduz os custos utilizando-se menos camadas de revestimento.

O aumento da propriedade de barreira à gordura com a adição de camadas de revestimento no SF-PC-A com e sem adição de extratos pode estar relacionado com

interações entre os compostos presentes na solução de revestimento com os lipídeos (JUMAA; MULLER, 1999). A quitosana apresenta carga positiva (grupo amino) que se liga a moléculas de lipídios carregados negativamente (JUMAA; MULLER, 1999), bem como com o preenchimento dos espaços entre as fibras de celulose, como observado pelas imagens microscópicas de superfície (Figura 13). Da mesma forma, a adição do extrato no revestimento pode ter favorecido ligações entre os compostos hidrofóbicos presentes nos extratos com as moléculas de lipídeos.

Ham-Pichavant et al. (2005) verificaram que em função do aumento da concentração de quitosana no revestimento em papel kraft (gramatura de 40 g/m²) de 1,5 % (em massa) para 3,0 % (em massa) aumentou o número kit de 5 para 10-11, respectivamente.

Tabela 26 – Permeabilidade à gordura representada pelo número kit dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	Número kit
80QUI:20GEL	1	5
	2	8
	3	12
80QUI:20GEL + EEC	1	7
	2	8
	3	12
80QUI:20GEL + EEP	1	7
	2	11
	3	12

Fonte: Própria autoria.

6.3.7 Permeabilidade ao vapor de água

Na Tabela 27, estão apresentados os valores de PVA dos SF-PC-A sem e com adição de extratos etanólicos (EEC ou EEP).

Observou-se diferença significativa na PVA dos SF-PC-A revestido com três camadas em relação aos sistemas com o mesmo número de camadas de revestimento. Assim, a PVA dos SF-PC-A com três camadas seguiu a ordem: $80\text{QUI}:20\text{GEL} < 80\text{QUI}:20\text{GEL}+\text{EEC} < 80\text{QUI}:20\text{GEL}+\text{EEP}$ (Tabela 27).

Com relação ao aumento do número de camadas, para o sistema sem extrato, observou-se aumento significativo da PVA, enquanto que para o sistema com EEP a mesma reduziu significativamente na terceira camada de revestimento, cerca de 27,27 % de redução em relação ao papel revestido sem extrato com três camadas. Esses resultados estão relacionados com a presença de compostos hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície do papel, bem como a penetração e interação do revestimento com a matriz celulósica.

Rhim, Lee e Hong (2006) verificaram que a PVA de papel cartão de gramatura igual a 180 g/m² aumentou quando o material foi revestido com alginato de sódio e reduziu quando foi utilizada proteína de soja no material do revestimento, podendo estar relacionado com a interação do polímero natural com a fibra da celulose.

O EEP apresenta características hidrofóbicas (TORLAKA; SERT, 2013). Deste modo, conforme aumentou o número de camadas, diminui a permeação das moléculas de vapor de água através dos espaços vazios entre fibras de celulose. Além disso, o EEP apresenta aproximadamente 6 vezes mais compostos fenólicos que o EEC, o que poderia influenciar os resultados de PVA (valores inferiores para o SF-PC-A com EEC em relação ao SF-PC-A com EEP). Porém, esse efeito pode não ser a única razão para os resultados da PVA dos SF-PC-A (Tabela 27); interações entre compostos presentes no extrato com

a quitosana e gelatina podem favorecer a barreira ao vapor de água observada nos SF-PC-A contendo extratos.

Zhang, Xiao e Qian (2014) revestiram papel (gramatura igual a 76 g/m²) com camadas de quitosana, seguida de uma camada de cera de abelha. A adição de cera de abelha reduziu a PVA, bem como o aumento da concentração de quitosana no revestimento dos papéis. A eficiência da cera de abelha como barreira à umidade, provavelmente está relacionada a sua composição química e estrutura física. Além disso, os autores relataram possíveis interações entre a quitosana com a cera de abelha que pode ter facilitado a redução da PVA dos papéis revestidos.

Tabela 27 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	PVA (gmm/hm ² kPa)
80QUI:20GEL	1	1,9 ± 0,1 ^{bB}
	2	2,0 ± 0,1 ^{abAB}
	3	2,2 ± 0,1 ^{aA}
80QUI:20GEL + EEC	1	1,9 ± 0,1 ^{bA}
	2	1,9 ± 0,1 ^{bA}
	3	1,8 ± 0,2 ^{bA}
80QUI:20GEL + EEP	1	1,9 ± 0,1 ^{bA}
	2	1,9 ± 0,2 ^{bA}
	3	1,6 ± 0,2 ^{cB}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de todos os tratamentos. Letras maiúscula diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de cada tratamento até três camadas de revestimento. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

6.3.8 Capacidade de absorção de água e conteúdo de água

Na Tabela 28, estão apresentados os valores da capacidade de absorção de água dos SF-PC-A sem e com adição de EEC ou EEP.

Tabela 28 – Capacidade de absorção de água (Cabs) dos papéis cartões revestidos (1, 2 e 3 camadas) com soluções à base gelatina e quitosana (80QUI:20GEL) com e sem adição de extrato etanólico de cúrcuma (EEC) ou extrato etanólico de própolis (EEP)

SF-PC-A	Número de camadas	Cabs (g/m ²)	CA (g de H ₂ O/100 g de amostra)
80QUI:20GEL	1	39,90 ± 1,52 ^{dB}	6,90 ± 0,37 ^{aA}
	2	44,10 ± 3,60 ^{bA}	6,92 ± 0,20 ^{aA}
	3	43,30 ± 2,54 ^{bcA}	6,90 ± 0,31 ^{aA}
80QUI:20GEL+EEC	1	48,10 ± 4,12 ^{aA}	6,89 ± 0,31 ^{aA}
	2	45,40 ± 3,27 ^{bAB}	6,85 ± 0,41 ^{aA}
	3	43,60 ± 1,43 ^{bB}	6,67 ± 0,32 ^{aA}
80QUI:20GEL+EEP	1	44,70 ± 3,56 ^{bA}	6,80 ± 0,29 ^{aA}
	2	40,70 ± 2,41 ^{cdB}	6,76 ± 0,40 ^{aA}
	3	40,40 ± 2,84 ^{dB}	6,63 ± 0,47 ^{aA}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de todos os tratamentos. Letras maiúscula diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias de cada tratamento até três camadas de revestimento. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

A capacidade de absorção de água aumentou significativamente em função do aumento do número de camadas para os revestimentos sem extrato. Com a adição dos extratos, diminuiu estatisticamente a capacidade de absorção de água com o aumento do número de camadas. Esses resultados podem estar relacionados com a presença de compostos hidrofóbicos nos EEC e EEP.

Não foram observadas diferenças significativas no conteúdo de água (Tabela 28) em função da adição de uma, duas e três camadas de revestimento à base de gelatina, quitosana e extratos etanólicos naturais (EEC e EEP) em papel cartão.

6.3.9 Atividade antimicrobiana dos SF-PC-A

A atividade antimicrobiana dos SF-PC-A determinada pelo método disco-difusão (NCCLS, 2003) foi realizada contra as bactérias *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Listeria monocytogenes* para os SF-PC-A com EEC e contra *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes*, e *Bacilos cereus* para os SF-PC-A com EEP, conforme os resultados apresentados anteriormente para a atividade antimicrobiana dos EEC e EEP (Tabela 13, Figura 5).

Não foi observada atividade antimicrobiana para ambos os papéis aditivados com EEP e EEC contra todas as bactérias analisadas. Os resultados sugerem que a técnica disco-difusão, apesar de ser muito utilizada, não consegue definir a atividade antimicrobiana destes SF-PC-A, devido ao fato de o agente antimicrobiano não difundir no meio ágar, sendo que os extratos podem ter sido absorvidos pela matriz celulósica.

De modo semelhante, Rodríguez, Batlle e Nerín (2006) verificaram que a atividade antimicrobiana de papel revestido com parafina e óleos essenciais apresentou uma difusão muito lenta dos compostos presente no papel para o ágar não permitindo que uma maior quantidade de substâncias seja lançada para o meio durante o crescimento dos microrganismos.

A quantidade de extrato na superfície do papel cartão foi estimada considerando o diâmetro de 8 mm utilizado para determinar a zona de inibição (Tabela 29) e realizaram-se testes com papel filtro com diferentes concentrações dos extratos (EEP e EEC) para

determinar a atividade antimicrobiana. O EEC não apresentou atividade antimicrobiana. Contudo o EEP apresentou para *Staphylococcus aureus* (Figura 15).

Tabela 29 – Quantidade estimada do volume de extrato (μL) presente no SF-PC-A com EEC e EEP em um diâmetro de 0,8 cm

SF-PC-A com EEC ou com EEP	Volume de extrato (μL /diâmetro de 0,8 cm)
1 camada	0,34
2 camadas	0,68
3 camadas	1,02

Fonte: Própria autoria.

Figura 15 – Resultados da atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus* através de imagens e halo de inibição (H, mm) para o EEP em diferentes volumes (V, μL) aplicados sobre papel filtro (diâmetro = 8 mm) pela técnica disco-difusão

A concentração dos compostos aplicados sobre a superfície do papel cartão pode não ter influenciado na análise de atividade antimicrobiana através da técnica disco-difusão para os SF-PC-A, sugerindo que os EEC e EEP presente no revestimento do SF-PC-A podem ter sido absorvidos pelas fibras celulósicas do papel cartão de modo que por esta técnica não foi possível determinar a atividade antimicrobiana destes sistemas.

6.4 ESTABILIDADE DOS COMPOSTOS ATIVOS PRESENTES NOS SISTEMAS FILME-PAPEL CARTÃO-ADITIVADOS (SF-PC-A)

6.4.1 Compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

A concentração de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante pelo método do sequestro do radical DPPH• dos SF-PC-A com EEC e EEP, em função do tempo de armazenamento, podem ser observados nas Figura 16 e 17, respectivamente. Observou-se que os compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos papéis aditivados reduziram significativamente em função do tempo de armazenamento. Esta redução pode estar relacionada com a degradação dos compostos devido à luz.

O percentual de perda dos compostos fenólicos totais para o SF-PC-A com EEC com uma, duas e três camadas foi de aproximadamente 30,0, 25,0 e 26,0 % após 42 dias de armazenamento, respectivamente, enquanto que para a atividade antioxidante o percentual de perda foi de 25,1 23,0 e 23,0 %, respectivamente. Analogamente, para os SF-PC-A com EEP com uma, duas e três camadas o percentual de perda dos compostos fenólicos totais foi de aproximadamente 12,5, 18,2 e 10,5 %, respectivamente, enquanto que para a atividade antioxidante o percentual de perda foi de 23,4, 15,0 e 18,6 %,

respectivamente. Estes resultados sugerem uma relação entre os compostos fenólicos e a atividade antioxidante dos papéis revestidos aditivados.

Apesar da redução, após 42 dias, a atividade antioxidante dos SF-PC-A com EEC e EEP com três camadas apresentou maior atividade antioxidante que o sistema com uma camada de revestimento, sugerindo que a utilização deste sistema como embalagem ativa para produtos susceptível a oxidação lipídica retarda o processo de oxidação e aumenta o prazo de vida dos alimentos.

Rizzolo et al. (2016) estudaram o efeito de papéis ativos (extrato etanólico de própolis incorporado na polpa de papel, concentração do extrato de 0,4 %) ou pulverizado sobre uma superfície de polietileno + papel (gramatura sistema de 75 g/m²) na oxidação de presunto cozido fatiado, e verificaram que as amostra de presunto embaladas com o sistema pulverizado com o extrato apresentou inibição dos radicais livre DPPH•, indicando que os compostos fenólicos disponíveis na superfície do papel podem ter migrado para o produto.

Figura 16 – Compostos fenólicos totais (CFT) em função do tempo de armazenamento dos SF-PC-A com EEC ou EEP (1, 2 e 3 camadas -C)

Letras minúsculas diferentes para um mesmo tratamento indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

Figura 17 – Atividade antioxidante (AA) pelo método do sequestro do radical DDDP• em função do tempo de armazenamento dos SF-PC-A com EEC ou EEP (1, 2 e 3 camadas -C)

Letras minúsculas diferentes para um mesmo tratamento indicam diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre as médias. Análise estatística obtida pelo teste de Duncan, utilizando o programa SAS 9.0.

Fonte: Própria autoria.

7 CONCLUSÕES

Embora não tenha sido observada a formação de filme na superfície do papel cartão com a aplicação de uma camada de revestimento de soluções com QUI e GEL, este trabalho indica que a solução foi absorvida pelas fibras de celulose, preenchendo os espaços vazios entre as elas. Esse efeito pode favorecer as propriedades de barreira e resistência do material, potencializando a utilização deste revestimento para substituir revestimentos com polímeros sintéticos em papel.

A solução de revestimento com a relação de 80QUI:20GEL foi utilizada para produção dos SF-PC-A revestindo com até 3 camadas. As propriedades dos SF-PC-A foram evidenciadas pelo aumento do número de camadas de revestimento devido à quantidade de sólidos totais depositada na superfície do papel cartão. Observou-se a tendência de formar um filme contínuo sobre as fibras de celulose para os SF-PC-A com EEC e EEP em função do aumento do número de camadas.

A presença de compostos hidrofóbicos e hidrofílicos na superfície do SF-PC-A, bem como a interação entre eles com a matriz celulósica influenciou nas propriedades de barreira do SF-PC-A, sendo evidenciado pelo número de camadas. Esse material se torna atrativo para ser utilizado por produtos que necessitam de barreira à umidade e à gordura.

Os sistemas (independentemente do tipo de extrato) apresentaram atividade antioxidante durante 42 dias de armazenamento. Conclui-se que o sistema de embalagem ativa desenvolvido com revestimento à base de gelatina, quitosana e extrato etanólico de cúrcuma ou própolis em papel cartão, apresentou capacidade de utilização em alimentos como por exemplo, produtos cárneos embutidos, produtos frios fatiados, onde o antioxidante atuaria na redução da oxidação lipídica, podendo atuar no aumento de vida útil do produto. A aplicação desse material poderia expandir para aplicação na área farmacêutica e na área de alimentos para animais que é um mercado em promissor.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Aplicar o revestimento em papel com menor gramatura;
- Avaliar a aplicação de mais camadas de revestimento;
- Realizar um estudo sobre a vida de prateleira de um produto alimentício

utilizando a embalagem desenvolvida.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-MELLAL, A. et al. Prenylated cinnamate and stilbenes from Kangaroo Island propolis and their antioxidant activity. **Phytochemistry**, New York, v. 77, p. 251-259, 2012.

AGGARWAL, B. B. et al. Curcumin Derived from Turmeric (*Curcuma longa*): a Spice for All Seasons. In: BAGCHI, D.; PREUSS, H. G. **Phytopharmaceuticals in Cancer Chemoprevention**, Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2005. Cap. 23.

AHMAD, M. et al. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 28, p. 189-199, 2012.

AHMED, S.; AHMAD, M.; IKRAM, S. Chitosan: A Natural Antimicrobial Agent- A Review. **Journal of Applicable Chemistry**, v. 3, n. 2., p. 493-503, 2014.

AK, T.; GULÇIN, I. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin, **Chemico-Biological Interactions**, Limerick, v. 174, p. 27-37, 2008.

AL-DAIHAN, S. et al. Antibacterial activity and phytochemical screening of some medicinal plants commonly used in Saudi Arabia against selected pathogenic microorganisms. **Journal of King Saud University - Science**, v. 25, p. 115-120, 2013.

ALOUI, H. et al. Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 86, p. 1063-1072, 2011.

ALVES, M. J. et al. A Review on Antimicrobial Activity of Mushroom (*Basidiomycetes*) Extracts and Isolated Compounds. **Planta Medica**, Stuttgart, v. 78, p. 1707-1718, 2012.

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

ARFA, A. B. et al. Antimicrobial paper based on a soy protein isolate or modified starch coating including carvacrol and cinnamaldehyde. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 6, p. 2155-2162, 2007.

ARFAT, Y. A. et al. Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 62, p. 191-202, 2017.

ARVANITOYANNIS, I. S. et al. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, London, v. 60, n. 4, p. 593-604, 1997.

ARVANITOYANNIS, I. S. Formation and Properties of Collagen and Gelatin Films and Coatings. In: GENNADIOS, A. **Protein-based Films and Coatings**. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2002. Cap. 11.

ASTM **D685**. Standard Practice for Conditioning Paper and Paper Products for Testing. Philadelphia, 1993.

ASTM **D646-96**. Standard Test Method for Grammage of Paper and Paperboard (Mass Per Unit Area). Philadelphia, 2001.

ASTM **D5342-97**. Standard Test Method for Resistance to Bending of Paper and Paperboard (Taber-Type Tester in Basic Configuration). Philadelphia, 2002a.

ASTM **D644-99**. Standard Test Method for Moisture Content of Paper and Paperboard by Oven Drying. Philadelphia, 2002b.

ASTM **E96/E96M**. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. Philadelphia, 2010.

BANDYOPADHYAY, A.; RAMARAO, B. V.; RAMASWAMY, S. Transient moisture diffusion through paperboard materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam v. 206, p. 455-467, 2002.

BANKOVA, V. S.; CASTRO, S. L.; MARCUCCI, M. C. Propolis: recent advances in chemistry and plant origin. **Apidologie**, Versailles, v. 31, p. 3-15, 2000.

BARBOSA-PEREIRA, L. et al. Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef. **Meat Science**, Barking, v. 97, p. 249-254, 2014.

BENBETTAÏEB, A. et al. Spectroscopic analyses of the influence of electron beam irradiation doses on mechanical, transport properties and microstructure of chitosan-fish gelatin blend films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 46, p. 37-51, 2015.

BENZIE, I. F. F; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of "Antioxidant Power": The FRAP Assay. **Analytical Biochemistry**, New York, v. 239, n. 1, p. 70-76, 1996.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Silk fibroin protein and chitosan polyelectrolyte complex porous scaffolds for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, p. 325-333, 2011.

BILLMERS, R.L.; MACKEVITZ, V. L.; TRKSAK, R. M. **Protein and Starch Surface Sizings for Oil and Grease Resistant Paper**, EUA n. US6790270B1, 14 set. 2004.

BITENCOURT, C. M. et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food hydrocolloids**, Oxford, v. 40, p. 145-152, 2014.

BODINI, R. B. et al. Properties of gelatin-based films with added ethanol-propolis extract. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 51, n. 1, p. 104-110, 2013.

BONILLA, J. et al. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 118, p. 271-278, 2013.

BONILLA, J.; SOBRAL, P. J. A. Investigation of the physicochemical, antimicrobial and antioxidant properties of gelatin-chitosan edible film mixed with plant ethanolic extracts. **Food Bioscience**, v. 16, p. 17-25, 2016.

BORDENAVE, N. Water and Moisture Susceptibility of Chitosan and Paper-Based Materials: Structure-Property Relationships. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, p. 9479-9488, 2007.

BORGES, J. G.; CARVALHO, R. A. Orally Disintegrating Films Containing Propolis: Properties and Release Profile. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Easton, v. 104, p. 1431-1439, 2015.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 22, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Portaria nº 177, de 4 de março de 1999. Disposições gerais para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Legislativo, Brasília, DF, 8 mar. 1999.

BREWER, M. S. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, p. 221-247, 2011.

BYARUGABA, D. K. Mechanisms of Antimicrobial Resistance. In: SOSA, A. J. et al. **Antimicrobial Resistance in Developing Countries**. Springer: New York, 2010. Cap. 2, p. 15-26.

CAMPOS, J. F. et al. Antimicrobial, Antioxidant, Anti-Inflammatory, and Cytotoxic Activities of Propolis from the Stingless Bee *Tetragonisca fiebrigi* (Jataí). **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, p. 1-11, 2015.

CAROCHO, M.; FERREIRA I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 51, p. 15-25, 2013.

CHALIER, P. et al. Moisture and temperature triggered release of a volatile active agent from soy protein coated paper: effect of glass transition phenomena on carvacrol diffusion coefficient. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 57, p. 658-665, 2009.

CHAN, E. W. et al. Antioxidant and Antibacterial Properties of *Alpinia galanga*, *Curcuma longa*, and *Etlingera elatior* (Zingiberaceae). **Pharmacognosy Journal**, Bangalore, v. 3, p. 22-61, 2011.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 74, p. 353-362, 2016.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, Barking, v. 78, p. 90-103, 2008.

CONTINI, C. et al. Effect of an active packaging with citrus extract on lipid oxidation and sensory quality of cooked turkey meat. **Meat Science**, Barking, v. 96, p. 1171-1176, 2014.

COWAN, M. M. Plant Products as Antimicrobial Agents. **Clinical Microbiology Reviews**, Washington, v. 12, n. 4, p. 564-582, 1999.

DAINELLI, D. et al. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 19, p. 103-112, 2008.

DOMÉNECH-ASENSI, G. et al. Effect of the addition of tomato paste on the nutritional and sensory properties of mortadella. **Meat Science**, Barking, v. 93, p. 213-219, 2013.

EL-WAKIL, N. A.; KASSEM, N. F.; HASSAN, M. L. Hydroxypropyl cellulose/rice straw oxidized cellulose nanocrystals nanocomposites and their use in paper coating. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 186-192, 2016.

EL-WAKIL, N. A. et al. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 124, p. 337-346, 2015.

FERNANDES, S. C. M. et al. Production of Coated Papers with Improved Properties by Using a Water-Soluble Chitosan Derivative. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 49, p. 6432-6438, 2010.

FIGUEIREDO, A. B. et al. Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, p. 2883-2890, 2011.

FROZZA, C. O. S. et al. Chemical characterization, antioxidant and cytotoxic activities of Brazilian red propolis. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 52, p. 137-142, 2013.

GARCIA, V. A. S. **Desenvolvimento de matrizes poliméricas como veículo de ácido ascórbico: caracterização e avaliação da estabilidade**. 2016. 180 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016.

GIMÉNEZ, B. et al. Release of active compounds from agar and agar-gelatin films with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 30, p. 264-271, 2013.

GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 35, p. 42-51, 2014.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C., et al. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 20, p. 3-16, 2009.

GOVINDARAJAN, V.S. Turmeric - chemistry, technology and quality. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Cleveland, v. 12, n. 3, p. 199-301, 1980.

GUAZZOTTI, V. et al. study into the potential barrier properties against mineral oils of starch-based coatings on paperboard for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 3, p. 9-18, 2015.

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

GUPTA, A.; MAHAJAN, S.; SHARMA, R. Evaluation of antimicrobial activity of *Curcuma longa* rhizome extract against *Staphylococcus aureus*. **Biotechnology Reports**, v. 6, p. 51-55, 2015.

HAFSA, J. et al. Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan films containing *Eucalyptus globulus* essential oil. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 68, p. 356-364, 2016.

HALLIWELL, B. Food-Derived Antioxidants: How to Evaluate Their Importance in Food and In Vivo. In: CADENAS, E.; PACKER, L. **Handbook of Antioxidants**. Marcel Dekker: New York, 2001, Cap. 1.

HAM-PICHAVANT, F. et al. Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 61, p. 259-265, 2005.

HAN, J. et al. Improvement of Water Barrier Property of Paperboard by Coating Application with Biodegradable Polymers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 58, 3125-3131, 2010.

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

HOCMAN, C. Chemoprevention of cancer: phenolic antioxidants (BHT, BHA). **International Journal of Biochemistry**, Oxford, v. 20, n. 7, p. 639-451, 1988.

HOSSEINI, S. F. et al. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. **Food Chemistry**, London, v. 136, p. 1490-1495, 2013.

HULT, E. L. et al. Enhancing the barrier properties of paper board by a novel lignin coating. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 694-700, 2013.

ISO 8791-2. **Paper and board - Determination of roughness/smoothness (air leak methods) - Part 2: Bendtsen method**. Genebra, 1990.

ISO 5636. **Paper and board - Determination of air permeance (medium range) - Part 3: Bendtsen method**. Genebra, 1992.

ISO 2758. **Paper - Determination of bursting strength**. Genebra, 2001.

ISO 1924. **Paper and board - Determination of tensile properties - Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min)**. Genebra, 2008.

JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 151, p. 150-159, 2016.

JOHNSTON, J. H.; MORAES, J. BORRMANN, T. Conducting Polymers on Paper Fibres. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 153, p. 65-68, 2005.

JRIDI, M. et al. Physical, structural, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin-chitosan composite edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 67, 373-379, 2014.

JUG, M.; KONCIC, M. Z.; KOSALEC, I. Modulation of antioxidant, chelating and antimicrobial activity of poplar chemo-type propolis by extraction procures. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 57, p. 530-537, 2014.

JUMAA, M; MULLER, B. W. Physicochemical properties of chitosan-lipid emulsions and their stability during the autoclaving process. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 183, p. 175-184, 1999.

JURENKA, J. S. Anti-inflammatory Properties of Curcumin, a Major Constituent of Curcuma longa: A Review of Preclinical and Clinical Research. **Alternative Medicine Review**, v. 14, n. 2, p. 141-153, 2009.

KALOGEROPOULOS, N. et al. Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus. **Food Chemistry**, London, v. 116, p. 452-461, 2009.

KHWALDIA, K.; ARAB-TEHRANY, E.; DESOBRY, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 9, p. 82-91, 2010.

KHWALDIA, K. et al. Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 99, p. 508-516, 2014.

KIRWAN, M. J. **Paper and Paperboard Packaging Technology**. Nova Jérsei: Blackwell publishing, 2005.

KOMES, D. et al. Green tea preparation and its influence on the content of bioactive compounds. **Food Research International**, Braking, v. 43, p. 167-176, 2010.

KROCHTA, J. M. Food Packaging. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of Food Engineering**. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. Cap. 13.

KUBILIENE, L. et al. Alternative preparation of propolis extracts: comparison of their composition and biological activities. **BMC Complementary and Alternative Medicine**, v. 15, p. 1-7, 2015.

- KUJUMGIEV, A. et al. Antibacterial, antifungal and antiviral activity of propolis of different geographic origin. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 64, p. 235-240, 1999.
- KUMAZAWA, S. et al. A New Prenylated Flavonoid from Propolis Collected in Okinawa, Japan Shigenori. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, v. 68, n. 1, p. 260-262, 2004.
- KUMARAPPAN, C. T.; THILAGAM, E.; MANDAL, S. C. Antioxidant activity of polyphenolic extracts of *Ichnocarpus frutescens*. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, p. 349-355, 2012.
- LAINE, C. et al. Hydroxyalkylated xylans - Their synthesis and application in coatings for packaging and paper. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 692-704, 2013.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, K. Y. Princípios de Bioquímica. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006.
- LEMENEN, V. et al. Convertability and Oil Resistance of Paperboard with Hydroxypropyl-Cellulose-Based Dispersion Barrier Coatings. **Journal of Applied Packaging Research**, v. 7, n. 3, 2015.
- LIM, H.S. et al. Quality and antioxidant properties of bread containing turmeric (*Curcuma longa* L.) cultivated in South Korea. **Food Chemistry**, London, v. 124, 1577-1582, 2011.
- LIMA, M. S. et al. Phenolic compounds, organic acids and antioxidant activity of grape juices produced from new Brazilian varieties planted in the Northeast Region of Brazil, **Food Chemistry**, London, v. 161, p. 94-103, 2014.
- LIU, Z. et al. Effects of chitosan molecular weight and degree of deacetylation on the properties of gelatine-based films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 26, 311-317, 2012.
- LUSTOSA, S. R. et al. Própolis: atualizações sobre a química e a farmacologia. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, São Paulo, v. 18, n. 3, p. 447-454, 2008.
- MACIEL, V. B. V.; YOSHIDA, C. M. P.; FRANCO, T. T. Development of a prototype of a colourimetric temperature indicator for monitoring food quality. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 111, n. 1, p. 21-27, 2012.
- MACIEL, V. B. V.; YOSHIDA, C. M. P.; FRANCO, T. T. Development of temperature indicator prototype: Cardpaper coated with chitosan intelligent films. **Journal of Agricultural Chemistry and Environment**, CIDADE, v. 3, n. 1B, p. 5-10, 2014.
- MARCUCCI, M. C. et al. Phenolic compounds from Brazilian propolis with pharmacological activities. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 74, p. 105-112, 2001.
- MARCY, J. E. Integrity testing and biotest procedures for heat-sealed containers. In: BLAKISTONE, B. **Plastic package integrity testing: assuring seal quality**. Herndon: IoPP, 1995, 17 p.

MASCHERONI, E. et al. Anti-microbial effectiveness of relative humidity-controlled carvacrol release from wheat gluten/montmorillonite coated papers. **Food Control**, Guildford, v. 22, p. 1582-1591, 2011.

MARTINS, N. C. T. et al. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 417, p. 111-119, 2013.

MIGUEL, G. et al. Composition and antioxidant activities of the essential oils of *Thymus caespititius*, *Thymus camphoratus* and *Thymus mastichina*. **Food Chemistry**, London, v. 86, p. 183-188, 2004.

MOHAMMADZADEH, S. et al. Antioxidant power of Iranian propolis extract, **Food Chemistry**, London, v. 103, p. 729-733, 2007.

MOUHOUBI-TAFININE, Z.; OUCHEMOUKH, S.; TAMENDJARI, A. Antioxydant activity of some algerian honey and propolis. **Industrial Crops and Products**, v. 88, p. 85-90, 2016.

MOURAD, A. L. et al. Embalagens de papel, cartão e cartão ondulado. Campinas: CETEA/ITAL, 1999.

NAZ, S. et al. Antibacterial activity of Curcuma longa varieties against different strains of bacteria. **Pakistan Journal of Botany**, v. 42, n. 1, p. 455-462, 2010.

NCCLS M7-A6. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. Pennsylvania, 2003.

NECHITA, P. et al. Antimicrobial coatings based on chitosan derivatives and quaternary ammonium salts for packaging paper applications. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 49, p. 625-632, 2015.

NEDJI, N.; LOUCIF-AYAD, W. Antimicrobial activity of Algerian propolis in foodborne pathogens and its quantitative chemical composition. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 4, n. 6, p. 433-437, 2014.

NORI, M. P. et al. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 44, p. 429-435, 2011.

OSÉS, S. M. et al. Bioactive properties of honey with propolis. **Food Chemistry**, London, v. 196, p. 1215-1223, 2016.

OTONI, C. G. et al. Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. **Food Research International**, Barking, v. 83, p. 60-73, 2016.

PARK, Y. K. Própolis produzida no sul do Brasil, Argentina e Uruguai: evidências fitoquímicas de sua origem vegetal. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.32, n.6, p. 997-1003, 2002.

PEREIRA-DE-ABREU, D. A.; CRUZ, J. M.; LOSADA-PASEIRA, P. Active and Intelligent Packaging for the Food Industry. **Food Reviews International**, New York, v. 28, n. 2, p. 146-187, 2012.

PINEROS-HERNANDEZ, D. et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 63, p. 488-495, 2017.

PRASAD, S. et al. Curcumin, a component of golden spice: From bedside to bench and back. **Biotechnology Advances**, New York, v. 32, n. 6, p. 1053-1064, 2014.

RAHMAN, K. Studies on free radicals, antioxidants, and co-factors. **Clinical Interventions in Aging**, v. 2. n. 2, p. 219-236, 2007.

RE, R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology & Medicine**, New York, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

REIS, A. B. et al. Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper. **Polymer International**, London, v. 60, p. 963-969, 2011.

REIS, A. B. **Processo de revestimento à base de quitosana em papel kraft: propriedades mecânica, de barreira e biodegradabilidade**. 2010. 240 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

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

RIBEIRO, T. G. et al. Antileishmanial activity of standardized fractions of *Stryphnodendron obovatum* (Barbatimão) extract and constituent compounds. **Journal of Ethnopharmacology**, Lausanne, v. 165, p. 238-242, 2015.

RIZZOLO, A. et al. Volatile compound composition and antioxidant activity of cooked ham slices packed in propolis-based active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 8, p. 41-49, 2016.

RODRÍGUEZ, A.; BATLLE, R.; NERÍN, C. The use of natural essential oils as antimicrobial solutions in paper packaging. Part II. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 60, p. 33-38, 2007.

ROMAN, J.A.; SGARBIERI, V. C. Caracterização Físico-química do Isolado Protéico de Soro de Leite e Gelatina de Origem Bovina. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 10, n. 2, p. 137-143. 2007

SALAMA, S. M. et al. Hepatoprotective effect of ethanolic extract of *Curcuma longa* on thioacetamide induced liver cirrhosis in rats. **Complementary and Alternative Medicine**, v. 13, n. 56, p. 1-17, 2013.

SALEEM, M. et al. Antimicrobial natural products: an update on future antibiotic drug candidates. **Natural Products Reports**, v. 27, p. 238-254, 2010.

SIMONE-FINSTROM M.; SPIVAK M. Propolis and bee health: the natural history and significance of resin use by honey bees. **Apidologie**, Versailles, v. 41, p. 295-311, 2010.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. **Methods in Enzymology**, New York, v. 299, p. 152-155, 1999.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, p. 770-775, 2010.

SOCHA, R. et al. Phenolic composition and antioxidant activity of propolis from various regions of Poland. **Natural Product Research, Abingdon**, v. 29, n. 5, p. 416-422, 2015.

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

SOUSA, J. M. et al. Polyphenolic profile and antioxidant and antibacterial activities of monofloral honeys produced by *Meliponini* in the Brazilian semiarid region. **Food Research International**, Barking, v. 84, p. 61-68, 2016.

SOUSA, J. P. B. et al. Perfis físico-químico e cromatográfico de amostras de própolis produzidas nas microrregiões de Franca (SP) e Passos (MG), Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 17, n. 1, p. 85-93, 2007.

STEPIEN, M. et al. Surface chemical characterization of nanoparticle coated paperboard. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 258, p. 3119-3125, 2012.

SUPPAKUL, P. et al. Efficacy of superior antioxidant Indian gooseberry extract incorporated edible Indian gooseberry puree/methylcellulose composite films on enhancing the shelf life of roasted cashew nut. **Food Control**, Guildford, v. 69, p. 51-60, 2016.

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

TAPPI T559. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Grease resistance test for paper and paperboard**. Peachtree Corners, 1996.

TAPPI T441. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)**. Peachtree Corners, 2009.

TINYANE, P. P.; SIVAKUMAR, D.; SOUNDY, P. Influence of photo-selective netting on fruit quality parameters and bioactive compounds in selected tomato cultivars. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 161, p. 340-349, 2013.

TORLAKA, E.; SERT, D. Antibacterial effectiveness of chitosan–propolis coated polypropylene films against foodborne pathogens. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guildford, v. 60, p. 52-55, 2013.

VARGAS, F. C. **Caracterização de extratos aquosos de Pitanga (*Eugenia uniflora***

- L), Guaraná (*Paullinia cupana* Kunth) e Alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e sua aplicação para promover a estabilidade da carne bovina refrigerada.** 2015. 125 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.
- VARUM, K. M.; SMIDSRØD, O. Chitosans. In: STEPHEN, A. M.; PHILLIPS, O.; WILLIAMS, P. A. **Food Polysaccharides and Their Applications**. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. Cap. 14, p. 497-520.
- VERMEIREN, L. et al. Developments in the active packaging of foods. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 10, n. 3, p. 77-86, 1999.
- XIA, E. et al. Biological Activities of Polyphenols from Grapes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, p. 622-646, 2010.
- YAMAUCHI, T.; MURAKAMI, K. Porosity and Gas Permeability. In: BORCH, J. et al. **Handbook of Physical Testing of Paper**. 2 ed. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2002. Cap. 6.
- YAM, K. L.; ZHAO, H.; LAI, C. C. Frozen Food Packaging. In: MURRELL, K. D. et al. **Handbook of Frozen Foods**. Boca Ranton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2004. Cap. 4. Disponível em: <http://www.crcnetbase.com/doi/pdfplus/10.1201/9780203022009.ch4>. Acesso em 07 set 2016.
- YI, J. B. et al. Influence of Transglutaminase-Induced Cross-Linking on Properties of Fish Gelatin Films. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 71, n. 9, p. 376-383, 2006.
- YIN, Y. et al. A preliminary study on chitosan/gelatin polyelectrolyte complex formation. **Journal of Material Science Letters**, CIDADE, v. 40, p. 4649-4652, 2005.
- YOSHIDA, C. M. P.; BASTOS, C. E. N.; FRANCO, T. T. Modeling of potassium sorbate diffusion through chitosan films. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 43, n. 4, p. 584-589, 2010.
- WANDREY, C.; BARTKOWIAK, A.; HARDING, S. E. Materials for Encapsulation. In: ZUIDAM, N. J.; NEDOVIC, V. A. **Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing**. Springer: New York, 2010. Cap. 3.
- WANG, H.; HU, D.; WANG, L. Physical and antioxidant properties of flexible soy protein isolate films by incorporating chestnut (*Castanea mollissima*) bur extracts. **LWT - Food Science and Technology**, London, v. 71, p. 33-39, 2016.
- WU, J. et al. Properties and antimicrobial activity of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin-chitosan films incorporated with oregano essential oil for fish preservation. **Food packaging and shelf life**, v. 2, p. 7-16, 2014.
- ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 101, p. 401–406, 2014.

ZISMAN, W. A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In: Fowkes, F. M. **Contact Angle, Wettability, and Adhesion**. Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, 1964. Cap. 1. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ba-1964-0043.ch001?src=recsys>. Acesso em 30 maio 2016.

ANEXOS

ANEXO A – Representação gráfica das correlações

ANEXO A.1 – Correlação entre os resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT) com a capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical DPPH• (EC₅₀)

Fonte: Própria autoria.

ANEXO A.2 – Correlação entre os resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT) com a capacidade antioxidante pelo método do sequestro do radical ABTS•+ (ABTS)

Fonte: Própria autoria.

ANEXO A.3 – Correlação entre os resultados das análises de compostos fenólicos totais (CFT) com a capacidade antioxidante pelo método de redução do ferro (FRAP)

Fonte: Própria autoria.