

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Thaís de Cássia Naitzel

**Desenvolvimento de sistemas papel cartão/ polímeros naturais com  
incorporação de extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão**

---

Pirassununga

2023

Thaís de Cássia Naitzel

**Desenvolvimento de sistemas papel cartão/ polímeros naturais com  
incorporação de extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão  
Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia e Ciência de Materiais

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosemary Aparecida de Carvalho.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiana Maria Pedroso Yoshida.

---

Pirassununga

2023

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

N159d Naitzel, Thaís de Cássia  
Desenvolvimento de sistemas papel cartão/  
polímeros naturais com incorporação de extrato  
etanólico de alho utilizando-se a técnica de  
impressão / Thaís de Cássia Naitzel ; orientadora  
Rosemary Aparecida de Carvalho ; coorientadora  
Cristiana Maria Pedroso Yoshida. -- Pirassununga,  
2023.

87 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade  
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,  
Universidade de São Paulo.

1. Impressão. 2. Compostos antioxidantes. 3.  
Embalagem ativa. 4. Biodegradável. 5. Polímero  
natural. I. Carvalho, Rosemary Aparecida de,  
orient. II. Yoshida, Cristiana Maria Pedroso,  
coorient. III. Título.

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço à Deus por me permitir concluir mais esta etapa e à minha tão querida Santa Rita de Cássia por nunca me desamparar!

Agradeço à minha mãe e meu irmão que acreditaram em mim e me deram forças e incentivo para finalizar mais este projeto.

Agradeço ao meu pai, que de onde estiver com certeza estaria muito feliz por mais esta conquista.

Ao Thiago, meu noivo, por me apoiar, incentivar e acolher sempre que necessário e por sempre me acompanhar nos finais de semana incansáveis de trabalho.

À minha orientadora, professora Dra. Rosemary Ap. de Carvalho, por todos os ensinamentos, incentivos e palavras de apoio.

À minha coorientadora, professora Dra. Cristiana M. Pedroso Yoshida, por aceitar participar deste trabalho e prontamente auxiliar com seus conhecimentos.

Aos amigos e colegas que me acompanharam nesta jornada e me disseram palavras de apoio nos momentos mais difíceis, especialmente meus companheiros de laboratório.

Aos funcionários da FZEA que estavam sempre dispostos em ajudar.

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela infraestrutura e oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pela bolsa de mestrado.

Enfim, agradeço a todos que fizeram parte deste trabalho.

**Muito Obrigada!**

NAITZEL, T. C. **Desenvolvimento de sistemas papel cartão/ polímeros naturais com incorporação de extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão.** 87 f. 2023. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

### **Resumo**

Dentre os materiais utilizados em embalagens, o papel é um dos materiais que apresenta caráter biodegradável, sendo utilizado para aplicações em diversas áreas, entretanto suas propriedades de barreira (gases e gordura) e mecânicas são reduzidas, o que limita sua aplicação. Em função do caráter biodegradável, o interesse em alternativas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira destes materiais vêm sendo exploradas. Dentre as alternativas, o revestimento com polímeros naturais pode ser uma opção promissora, uma vez que o caráter biodegradável não seria afetado, podendo melhorar as propriedades de barreira e mecânicas. Adicionalmente, as propriedades destas embalagens podem ser potencializadas com a incorporação de extratos naturais que podem conferir atividade antioxidante a estes materiais. A incorporação de extratos naturais em soluções filmogênicas (independente da aplicação) é normalmente realizada durante o processo de produção, podendo ocorrer degradação dos princípios ativos. A técnica de impressão, pode ser uma alternativa interessante, pois além de evitar a degradação dos princípios ativos durante o processamento, a concentração e distribuição do princípio ativo na superfície pode ser melhor controlada. Assim, este trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de sistemas de papel cartão revestidos com filmes à base de ágar-ágar, quitosana e blendas de ágar-ágar e quitosana (diferentes relações ágar-ágar:quitosana; AA:QUI) com incorporação de extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão. Os sistemas papel cartão/polímeros foram produzidos utilizando-se a técnica de tape-casting. Os papéis cartão foram caracterizados em relação aos parâmetros de cor, homogeneidade do revestimento, microestrutura, gramatura e espessura, propriedades mecânicas, barreira (gordura e ao vapor de água), capacidade de absorção de água e ângulo de contato. Os extratos etanólicos de alho apresentaram baixa tensão superficial (30,52 mN/m) e viscosidade (0,31 mPa.s), o que possibilitou a utilização da técnica de impressão. Para o revestimento dos papéis cartão, apenas 1 e 2 camadas de polímero foram avaliadas, pois apresentaram homogeneidade no revestimento. Independente

das formulações avaliadas, os revestimentos apresentaram homogeneidade e possivelmente ocorreu absorção da solução filme-formadora pela matriz celulósica considerando-se os resultados de microscopia eletrônica. De um modo geral, os revestimentos (diferentes relações AA:QUI) melhoraram, principalmente em relação às propriedades mecânicas, barreira à gordura, barreira ao vapor de água e capacidade de absorção de água. Por outro lado, a impressão do extrato etanólico, provocou alterações nas propriedades dos papéis revestidos sendo que as formulações apenas com quitosana apresentaram propriedades de absorção de água, permeabilidade ao vapor de água e barreira à gordura. Os papéis revestidos e com incorporação de extrato etanólico de alho apresentaram potencial antioxidante. Assim, a técnica de impressão para aplicação de compostos antioxidantes em papéis revestidos pode ser uma alternativa promissora para a melhoria das funcionalidades dos papéis.

**Palavras-chave:** Impressão; compostos antioxidantes; embalagem ativa; biodegradável; polímero natural.

NAITZEL, T. C. **Development of paperboard system/natural polymers with the incorporation of ethanolic garlic extract using the printing technique.** 87 f. 2023. Masters Dissertation – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2023.

### **Abstract**

Among the materials used in packaging, paper is one of the materials that presents a biodegradable character, being used for applications in several areas, however its barrier properties (gases and fat) and mechanical properties are reduced, which limits its application. Due to the biodegradable character, the interest in alternatives to improve the mechanical and barrier properties of these materials has been explored. Among the alternatives, the coating with natural polymers can be a promising option, since the biodegradable character would not be affected, being able to improve the barrier and mechanical properties. Additionally, the properties of these packages can be enhanced with the incorporation of natural extracts that can confer antioxidant activity to these materials. The incorporation of natural extracts in filmogenic solutions (regardless of the application) is usually carried out during the production process, and degradation of the active principles may occur. The printing technique can be an interesting alternative, as in addition to avoiding the degradation of the active principles during processing, the concentration and distribution of the active principle on the surface can be better controlled. Thus, the objective of this work was the production and characterization of cardboard systems coated with films based on agar-agar, chitosan and blends of agar-agar and chitosan (different ratios agar-agar:chitosan; AA:CHI) with incorporation of garlic ethanolic extract using the printing technique. The paperboard/polymer systems were produced using the tape-casting technique. The paperboards were characterized in relation to color parameters, coating homogeneity, microstructure, grammage and thickness, mechanical properties, barrier (grease and water vapour), water absorption capacity and contact angle. The garlic ethanolic extracts showed low surface tension (30.52 mN/m) and viscosity (0.31 mPa.s), which allowed the use of the printing technique. For the coating of paperboard, only 1 and 2 layers of polymer were evaluated, as they presented homogeneity in the coating. Regardless of the evaluated formulations, the coatings showed homogeneity and possibly there was absorption of the film-forming solution by the cellulosic matrix, considering the results of electronic microscopy. In general, the coatings (different

AA:CHI ratios) improved, mainly with regard to mechanical properties, grease barrier, water vapor barrier and water absorption capacity. On the other hand, the printing of the ethanolic extract, caused changes in the properties of the coated papers, and the formulations with only chitosan showed properties of water absorption, permeability to water vapor and barrier to fat. Coated papers with incorporation of garlic ethanolic extract showed antioxidant potential. Thus, the printing technique for applying antioxidant compounds to coated papers can be a promising alternative for improving paper functionality.

**Keywords:** Printing; antioxidant compounds; active packaging; biodegradable; natural polymer.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1	APLICAÇÃO DO PAPEL NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS	18
2.2	COMPOSIÇÃO DO PAPEL	18
2.3	REVESTIMENTO DE PAPÉIS	19
2.4	APLICAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS	23
2.5	IMPRESSÃO DE COMPOSTOS ATIVOS	25
2.5	EXTRATO DE ALHO	27
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
3.1	OBJETIVO GERAL	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>33</b>
4.1	MATERIAIS	34
4.2	MÉTODOS	35
4.2.1	Produção do extrato etanólico de alho (EEA)	35
4.2.2	Caracterização do extrato etanólico de alho	35
4.2.2.1	Viscosidade e tensão superficial	35
4.2.2.2	Concentração de compostos fenólicos	36
4.2.2.3	Capacidade antioxidante: método de FRAP	36
4.2.2.4	Capacidade antioxidante: sequestro do radical DPPH•	36
4.2.2.5	Capacidade antioxidante: ORAC	37
4.2.3	Produção do sistema papel cartão com revestimento e impressão do extrato etanólico de alho	37
4.2.3.1	Aspectos visuais	40
4.2.3.2	Parâmetros de cor	40
4.2.3.3	Homogeneidade do revestimento	40
4.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	40
4.2.3.5	Gramatura e espessura	41
4.2.3.6	Propriedades mecânicas	41
4.2.3.7	Permeabilidade à gordura	41

4.2.3.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	42
4.2.3.9 Capacidade de absorção de água (Cobb Teste) .....	43
4.2.3.10 Ângulo de contato .....	44
4.2.3.11 Caracterização antioxidante dos papéis cartão revestidos e impressos .....	44
4.2.4 Análise estatística.....	44
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ETANÓLICO DE ALHO .....	45
5.1.1 Viscosidade e tensão superficial.....	46
5.1.2 Concentração de compostos fenólicos .....	47
5.1.3 Capacidade antioxidante.....	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PAPÉIS CARTÃO REVESTIDOS E/OU IMPRESSOS .....	48
5.2.1 Aspectos visuais .....	48
5.2.2 Parâmetros de cor .....	52
5.2.3 Homogeneidade do revestimento .....	54
5.2.4 Microestrutura dos papéis .....	58
5.2.5 Gramatura e espessura .....	63
5.2.6 Propriedades mecânicas.....	66
5.2.7 Permeabilidade à gordura.....	69
5.2.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA) .....	70
5.2.9 Capacidade de absorção de água (Cobb Teste) .....	72
5.2.10 Ângulo de contato .....	74
5.2.11 Caracterização antioxidante dos papéis cartão revestidos e impressos .....	77
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>79</b>

## Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura química da quitosana.....	22
Figura 2 – Estrutura química da celulose.....	22
Figura 3- Estrutura química do ágar-ágar.....	22
Figura 4 – Estrutura química da alicina.....	28
Figura 5 – Reação enzimática pós esmagamento para formação da alicina.....	28
Figura 6 - Fluxograma do projeto de revestimento de papel cartão com filmes poliméricos e impresso com extrato etanólico de alho.....	33
Figura 7 – Espalhador automático Zehntner (ZAA2300H, Suíça).....	38
Figura 8 – Impressora utilizada na incorporação do extrato etanólico de alho (EEA): (a) impressora Canon G3100, (b) tanque de tinta preta preenchido com EEA e (c) tanques de tintas coloridas preenchido com EEA.....	39
Figura 9 - Célula com anel perfurado utilizada na determinação de permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	43
Figura 10 – (a) alho em pó submetido à secagem e triturado e (b) extrato etanólico de alho.....	45
Figura 11 - Exemplo de papéis revestidos com 3 camadas de solução filmogênica à base de ágar-ágar (AA-QUI, 100:0).....	49
Figura 12 – (a) Micrografia da secção transversal do papel cartão revestido com 2 camadas de ágar-ágar e (b) micrografia da secção transversal do papel cartão revestido com 2 camadas de ágar-ágar e impresso com 2 camadas de EEA.....	63

## Lista de Tabelas

Tabela 1– Vantagens e desvantagens da utilização de papel em embalagens de alimentos.....	19
Tabela 2 – Pesquisas com papéis revestidos por polímeros naturais.....	21
Tabela 3 - Exemplos de compostos ativos incorporados em papéis revestidos com polímeros naturais.....	24
Tabela 4 – Exemplos de filmes incorporados de compostos ativos através da técnica de impressão.....	27
Tabela 5 – Exemplo de extratos de alho produzidos utilizando-se diferentes solventes e respectivas funcionalidades. ....	30
Tabela 6 – Soluções (diferentes números kit) preparadas com diferentes concentrações para o teste de permeabilidade de gordura. ....	42
Tabela 7 – Resultados da caracterização do extrato etanólico de alho. ....	45
Tabela 8 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e diferentes números de camada de polímero (N <sub>CP</sub> ). ....	50
Tabela 9 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e uma camada de impressão de extrato etanólico de alho. ....	51
Tabela 10 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e duas camadas de impressão de extrato etanólico de alho. ....	52
Tabela 11 - Luminosidade (L*), chroma a* (a*) e chroma b* (b*) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar: quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	54
Tabela 12 – Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros (N <sub>CP</sub> ) e diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI). ....	56
Tabela 13 – Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros (N <sub>CP</sub> ) e diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e com uma camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	57

Tabela 14 - Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros (N <sub>CP</sub> ) e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com duas camadas de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho.....	58
Tabela 15 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI). .....	60
Tabela 16 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com uma camada de impressão e com camada de impressão de extrato etanólico de alho. ....	61
Tabela 17 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com duas camadas de impressão de extrato etanólico de alho. ....	62
Tabela 18 - Gramatura (g/m <sup>2</sup> ) e espessura (mm) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar: quitosana, (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	65
Tabela 19 – Tensão na ruptura (TR) e alongação (E) para o corte no sentido transversal dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros (N <sub>CP</sub> ) e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	66
Tabela 20 - Tensão na ruptura (TR) e alongação (E) para o corte no sentido longitudinal dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	67
Tabela 21 – Número Kit referente à permeabilidade à gordura dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	69
Tabela 22 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar: quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	72

Tabela 23 – Capacidade de absorção de água (Cabs) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ....	74
Tabela 24 – Ângulo de contato dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N <sub>CP</sub> ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N <sub>IMP</sub> ) de extrato etanólico de alho. ..	76
Tabela 25 – Avaliação antioxidante do papel cartão impresso.....	77

## 1 Introdução

As embalagens são fundamentais para garantir a integridade dos mais diversos produtos (alimentos, fármacos, dentre outros). Os materiais mais utilizados desde o século XX são os polímeros a base de petróleo, pois apresentam baixo custo de produção e propriedades físico-químicas que facilitam sua produção (RHIM; PARK; HA, 2013), assim como propriedades de barreira e mecânicas adequadas para a utilização em embalagens de alimentos (DIN et al., 2020). Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS, 2021), 37,1 % das embalagens utilizadas no Brasil, no ano de 2021, são de material plástico, causando impacto ambiental, em função da reduzida reciclagem destes materiais.

O papel é amplamente utilizado como embalagem em diferentes segmentos, principalmente em função do caráter biodegradável, reciclável e não tóxico, o que minimiza o impacto ambiental provocado pela utilização de embalagens em larga escala, por isso tem se mostrado uma alternativa para embalagens da indústria alimentícia, como substituição aos materiais poliméricos (TAYEB; TAJVIDI; BOUSFIELD, 2020).

A maioria dos materiais utilizados no revestimento de papéis são polímeros sintéticos ou folhas laminadas, que reduzem a porosidade (EL-WAKIL et al., 2015), estes revestimentos, entretanto, comprometem as características de biodegradabilidade destes materiais. Alternativas como a utilização de polímeros naturais no revestimento de papéis vêm sendo estudadas (DE ABREU; CRUZ; LOSADA, 2012). Vários polímeros vêm sendo utilizados, tais como: gelatina (NURUL SYAHIDA et al., 2020), quitosana (DE FÁTIMA SILVA et al., 2022; GATTO et al., 2019; KHWALDIA et al., 2014; KJELLGREN et al., 2006; REIS et al., 2011; ZHANG; XIAO; QIAN, 2014), xilana (LAINE et al., 2013), hemicelulose de grãos de destilaria (ANTHONY; XIANG; RUNGE, 2015), carboximetilquitosana (WANG et al., 2022a), carboximetilcelulose (WANG et al., 2022a) e muitos outros.

Visando-se a melhoria das características dos revestimentos de papéis, alternativas como a utilização de blendas de polímeros também vêm sendo exploradas, tais como: gelatina/quitosana (CERVI, 2016), curdlana/quitosana (BRODNJAK, 2017), alginato/carboximetilcelulose/carragena (SHANKAR; RHIM, 2018), dentre outros.

A quitosana é um dos polímeros mais utilizados nas pesquisas relacionadas com revestimento de papéis. A quitosana tem como características, quando aplicada em embalagens, a seletiva barreira a gases, boas propriedades mecânicas e biodegradabilidade (GATTO et al., 2019). Um polímero natural que vem ganhando destaque na área de embalagens é o ágar-ágar, devido sua alta capacidade de formação de filme e resistência térmica (SOUSA; ROCHA; GONÇALVES, 2021).

Outro polímero que possui propriedade filme formadora é o ágar-ágar. O ágar-ágar (polissacarídeo) é obtido de algas marinhas vermelhas (MOSTAFAVI; ZAEIM, 2020). Existem estudos relacionados à produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis indicando que os mesmos apresentam características biodegradáveis (FREILE-PELEGRÍN et al., 2007), seláveis termicamente (SOUSA et al., 2014) e são transparentes (PHAN THE et al., 2009). Na literatura não foram encontrados estudos de utilização de ágar-ágar como revestimento de papéis, porém é um polímero com propriedades de resistência a altas temperaturas, barreira para gases oxigênio e dióxido de carbono (SOUSA; ROCHA; GONÇALVES, 2021).

Adicionalmente, existe um interesse crescente no desenvolvimento de embalagens ativas, visando-se proteção adicional, principalmente em alimentos, contra agentes microbianos e com atividade antioxidante. Diversos compostos ativos estão sendo utilizados visando-se diferentes funcionalidades, sendo os compostos ativos obtidos a partir de fontes naturais os mais explorados.

Mais recentemente, o conceito de embalagem ativa vem despertando interesse, principalmente por consumidores que buscam alternativas mais seguras e saudáveis para os alimentos, pois desta forma, os compostos ativos são liberados de forma controlada em pequena quantidade por difusão no produto, apenas para manter o produto livre de deterioração (KUI et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2008). Nurul Syahida et al. (2020), por exemplo, avaliaram a utilização do óleo essencial de capim-limão como antioxidante em papéis revestidos de gelatina e cera de palma, para conservação de alimentos.

Entretanto a incorporação de compostos ativos em revestimentos utilizados em papéis é realizada incorporando-se estes compostos diretamente na solução filmogênica, o que pode provocar degradação durante as etapas de processamento, principalmente de secagem. Estudos envolvendo a incorporação, utilizando-se



impressão, de compostos bioativos em papéis revestidos com polímeros naturais não foram reportados na literatura da área.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização de sistemas de papel cartão revestidos diferentes relações ágar-ágar: quitosana e com diferentes camadas de revestimento e a avaliação do efeito do extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aplicação do papel na indústria de alimentos

No ano de 2021 as embalagens de papel/ papelão/ papel cartão representaram 31,6 % dos materiais utilizados para embalagens no Brasil, segundo a Associação Brasileira de embalagem (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS, 2021), sendo assim, ficando atrás apenas das embalagens plásticas que representam 37,1 % das embalagens utilizadas no Brasil. Assim pode-se constatar a importância destas embalagens nos mais diferentes setores. A indústria de alimentos é a que apresenta o segundo maior crescimento na utilização de embalagens em geral, perdendo apenas para a indústria de fumo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS, 2021).

### 2.2 Composição do papel

O papel é formado por uma rede entrelaçada de fibras celulósicas derivadas da madeira, sendo formado por inúmeras destas fibras que são interligadas por pontes de hidrogênio (KONDO et al., 2008; MARSH; BUGUSU, 2007). Dependendo do tipo de madeira, as fibras podem mudar de comprimento e/ou largura e assim caracterizam o papel de forma diferente quanto à capacidade de barreira (JOHNSTON; MORAES; BORRMANN, 2005). Essas fibras passam por um processo químico de tratamento para produzir o papel que é utilizado na fabricação de papel comum, papelão, papel *kraft*, papel cartão e todos os outros tipos de papéis disponíveis no mercado (MARSH; BUGUSU, 2007).

O processo após a fabricação de cada um dos papéis é diferente, resultando em propriedades de barreira, propriedades mecânicas e cores diferentes para cada tipo. De acordo com Marsh e Bugusu (2007) o papel *kraft* passa por um tratamento de sulfato e é mais utilizado em sua forma natural, com coloração marrom, se tornando um dos tipos mais resistentes de papel, na indústria de alimentos a sua utilização é direcionada para embalagens de farinha, açúcar e legumes, por exemplo. O papel cartão é mais espesso que os papéis convencionais, pois é produzido em várias camadas, é utilizado principalmente em caixas de produtos ou bandejas, enquanto o papel sulfite convencional passa por um processo de branqueamento tornando-o menos resistente ao papel *kraft* ou papel cartão, porém quando revestido com

materiais laminados ou poliméricos pode ser usado para pequenas embalagens de biscoitos ou confeitos (MARSH; BUGUSU, 2007).

A presença de grupos OH na estrutura química dos papéis torna-o um material hidrofílico e poroso, reduzindo sua barreira ao vapor de água (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010). Visando a redução deste problema, na indústria alimentícia, o papel como embalagem em contato direto com o alimento (primária) é revestido, laminado ou composto com ceras e resinas para melhorar suas propriedades de barreira (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010; MARSH; BUGUSU, 2007).

De um modo geral, considerando-se a utilização do papel em embalagens, as principais vantagens e desvantagens podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1– Vantagens e desvantagens da utilização de papel em embalagens de alimentos.

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Reciclável	Alta permeabilidade ao vapor de água, aroma e gás
Biodegradável	Não selável com altas temperaturas
Barreira à luz	Se revestido com polímeros sintéticos ou laminados perde a característica de reciclabilidade
Proteção mecânica	
Funções logísticas	
Versátil (rígido, semirrígido ou flexível)	
Proveniente de fonte renovável	
Baixo custo de produção	

Fonte: (KROCHTA, 2007).

### **2.3 Revestimento de papéis**

Em função da reduzida barreira ao vapor de água, as aplicações do papel são restritas, várias alternativas vêm sendo exploradas, uma delas é a aplicação de

revestimentos poliméricos ou laminados para melhoria, principalmente, das propriedades de barreira. As pesquisas envolvem diversos materiais, com destaque para os polímeros sintéticos e naturais.

O polímero álcool etileno vinílico (EVOH) é o polímero sintético mais utilizado como revestimento de papéis, preenchendo os poros e reduzindo trocas gasosas com o ambiente e garantindo maior rigidez e melhora nas propriedades de barreira de gases e gorduras, este comportamento é possível devido as pontes de hidrogênio formadas entre seus grupos polares, aumentando sua densidade coesiva (DESPOND et al., 2005).

Embora os polímeros sintéticos utilizados como revestimento, de um modo geral, melhorem as propriedades mecânicas e de barreira dos papéis, o caráter biodegradável e de reciclagem é perdido (NURUL SYAHIDA et al., 2020). A substituição dos materiais poliméricos provenientes de fontes não renováveis (petróleo) por materiais obtidos a partir de fontes renováveis (vegetais, por exemplo), auxilia na biodegradação das embalagens e evita preocupação com o tratamento dos resíduos gerados (MARSH; BUGUSU, 2007; NURUL SYAHIDA et al., 2020).

Desta forma, o revestimento utilizando-se polímeros naturais, tem despertado o interesse em função do caráter biodegradável dos mesmos.

Reis et al. (2011) avaliaram o efeito do revestimento com quitosana em papel *kraft* e verificaram um aumento de 43% na barreira ao vapor de água e redução de 25% da absorção de água. De maneira similar, Laine et al. (2013) observaram melhoria nas propriedades de papel comum revestidos com xilana, sendo verificado aumento da barreira ao vapor de água e da barreira ao oxigênio quando comparado ao papel revestido por polietileno tereftalato (PET).

Anthony, Xiang e Runge (2015) revestiram papéis com hemicelulose de grãos de destilaria modificado e compararam com papéis revestidos de álcool polivinílico (sintético) e verificaram para ambos os revestimentos, aumento na barreira de vapor de água e redução na absorção de água quando comparado ao papel controle. Sendo assim apresentou resultados tão satisfatórios quanto aos demonstrados pelo polímero sintético.

A substituição dos polímeros sintéticos por polímeros naturais para revestimento de papel cartão foi estudada por Cervi (2016) com a utilização de quitosana e gelatina adicionados de extratos etanólicos de própolis e cúrcuma (extratos incorporados na

solução filmogênica), sendo observado o preenchimento dos espaços porosos das fibras celulósicas, favorecendo suas propriedades de barreira.

Com base nestes estudos é possível observar que o revestimento de papéis com polímeros naturais apresenta grande potencial para a aplicação e que estes podem ser extremamente interessante para embalagens de alimentos, na Tabela 2 é possível observar alguns exemplos.

Tabela 2 – Pesquisas com papéis revestidos por polímeros naturais.

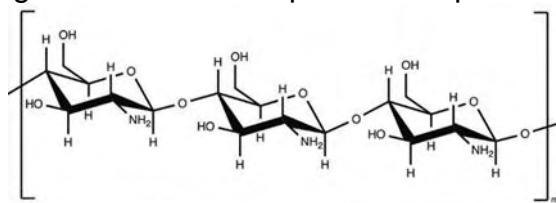
<b>Polímeros</b>	<b>Tipo de papel</b>	<b>Referências</b>
Quitosana	Papel impermeável	Kjellgren et al. (2006)
Quitosana	Papel <i>Kraft</i>	Reis et al. (2011)
Quitosana	Papel sulfite 76g/m <sup>2</sup>	Zhang; Xiao; Qian (2014)
Quitosana	Papel para embalagens	Khwaldia et al. (2014)
Quitosana	Papel cartão	Gatto et al. (2019)
Hemicelulose	Papel de baixa gramatura 60g/m <sup>2</sup>	Anthony; Xiang; Rune (2015)
Xilana	Papel cartão	Laine et al. (2013)
Gelatina/Quitosana	Papel cartão	Cervi (2016)
Gelatina	Papel <i>Kraft</i>	Nurul Syahida et al. (2020)
PVOH + ZEÍNA	Papel <i>Kraft</i>	Hamdani et al. (2022)
Quitosana	Papel cartão	De Fátima Silva et al. (2022)

Fonte: Própria autoria.

Pode-se verificar (Tabela 2) que a quitosana e a gelatina são os polímeros mais utilizados. A quitosana é um polímero natural obtido da reação de desacetilação da quitina, sendo extraída principalmente de crustáceos (NGAH; FATINATHAN, 2008). Este polímero apresenta propriedades antibacterianas naturais e propriedades mecânicas e de barreira, como barreira a água e ao ar aperfeiçoadas (GATTO et al.,

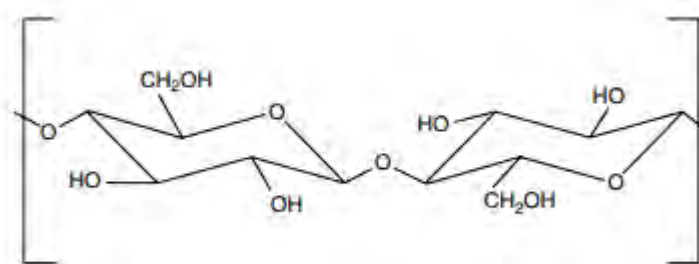
2019; WANG; JING, 2017). A quitosana (Figura 1) e a celulose (Figura 2) apresentam, respectivamente, estrutura catiônica e aniônica, garantindo boa adesão deste polímero em celulose e se tornando cada vez mais visado para utilização como revestimento de papéis (KJELLGREN et al., 2006).

Figura 1 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: (PIOTROWSKA-KIRSCHLING; BRZESKA, 2020).

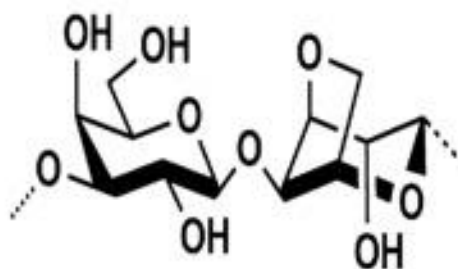
Figura 2 – Estrutura química da celulose.



Fonte: (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008).

Por outro lado, outros polímeros podem apresentar potencial em função de suas propriedades. Dentre os polímeros, o ágar-ágar em função de sua capacidade elevada de formação de filmes, resistência a altas temperaturas e barreira para gases oxigênio e dióxido de carbono (SOUSA; ROCHA; GONÇALVES, 2021), pode apresentar potencial para a aplicação de revestimentos em papel e é pouco explorado. Segundo Sousa; Rocha; Gonçalves (2021), a temperatura de fusão do ágar-ágar varia de 85 °C a 90 °C, enquanto sua temperatura de gelificação varia de 30 °C a 45 °C. Sua estrutura química está descrita na Figura 3.

Figura 3- Estrutura química do ágar-ágar.



Fonte: (MOSTAFAVI; ZAEIM, 2020).

O ágar-ágar, extraído de algas marinhas, é atualmente utilizado em larga escala, principalmente na indústria alimentícia, devido sua versatilidade, podendo atuar como gelificantes, espessantes, estabilizantes ou emulsificantes (ALISTE; DEL-MASTRO, 2006). Não há na literatura dados da utilização de ágar-ágar como revestimento para qualquer tipo de papel.

#### **2.4 Aplicação de compostos bioativos**

O uso de extratos de origens naturais tem sido estudado como aplicação em revestimentos de alimentos, em filmes poliméricos ou como revestimento de papel, com o intuito de auxiliar na conservação do alimento ou produto ao qual se destina a embalagem, através de componentes com capacidade antioxidante e/ou antimicrobiana.

Na Tabela 3, estão exemplificados alguns estudos de papéis revestidos com polímeros e compostos ativos.

Tabela 3 - Exemplos de compostos ativos incorporados em papéis revestidos com polímeros naturais.

Polímeros	Composto ativo	Tipo de papel	Principal função do composto ativo	Referências
Gelatina e quitosana	Extrato etanólico de própolis e cúrcuma	Papel cartão	Antioxidante e antimicrobiana	Cervi (2016)
Alginato, carboximetilcelulose e carragena	Extrato de semente de uva	Papel de embrulho para alimentos	Antimicrobiana	(SHANKAR; RHIM, 2018)
Gelatina	Óleo essencial de capim limão	Papel <i>Kraft</i>	Antioxidante	Nurul Syahida et al. (2020)
Amido	Extrato etanólico da casca de <i>Dimocarpus longan</i>	Papel de arroz	Antimicrobiana	(CHOLLAKUP et al., 2021)
Amido	Óleo essencial de manjerona	Papel vegetal	Antioxidante e antimicrobiana	(YASAR et al., 2022)

Fonte: Própria autoria.

Cervi (2016) avaliou a aplicação de revestimentos de papel cartão com soluções filmogênicas à base de quitosana e gelatina, com incorporação de extrato etanólico de cúrcuma. A autora verificou, que a embalagem manteve sua capacidade antioxidante por 42 dias. Shankar e Rhim (2018), avaliaram a utilização de extrato de semente de uva como composto ativo em papel revestido de alginato, carboximetilcelulose e carragena e verificaram capacidade antimicrobiana para bactérias comumente encontradas em alimentos (*L. monocytogenes* e *E. coli*).

Outro exemplo de aplicação de compostos bioativos em embalagens de papel foi pesquisado por Nurul Syahida et al. (2020), onde os autores produziram papel *Kraft* revestido com soluções filmogênicas à base de gelatina com incorporação de óleo essencial de capim limão, sendo observada atividade antioxidante (métodos concentração de fenólicos, DPPH e ABTS), principalmente em altas concentrações (acima de 6%) de óleo essencial de capim limão.



Chollakup et al. (2021) avaliaram a incorporação de extrato etanólico da casca de *Dimocarpus longan* em amido para revestimento de em papel de arroz (papel vegetal). Os autores verificaram que os papéis revestidos apresentaram elevada barreira antimicrobiana (*Staphylococcus aureus* e *Bacillus cereus*).

Yasar et al. (2022) utilizaram óleo essencial de manjerona incorporado à solução filmogênica de amido para revestir papel vegetal e avaliaram a estabilidade de carne moída refrigerada, obtendo-se características semelhantes para a carne às do dia inicial de estocagem até o 12º dia de armazenamento.

Os agentes antimicrobianos ou antioxidantes são em sua maioria incorporados aos filmes na solução filmogênica, e podem sofrer ação das diferentes etapas do processo, principalmente durante a secagem, que podem degradar os compostos ativos presentes no extrato. A utilização de técnicas diferentes, como a impressão, pode ser uma alternativa viável, principalmente para a incorporação de compostos bioativos (por exemplo a temperaturas elevadas) em matrizes poliméricas. A técnica de impressão vem sendo explorada no desenvolvimento de filmes de desintegração oral visando-se a liberação controlada de princípios ativos. Entretanto, a incorporação de compostos ativos em papéis revestidos utilizando-se a técnica de impressão não foram reportados na literatura.

## **2.5 Impressão de compostos ativos**

A utilização de impressoras para incorporar soluções ativas em materiais poliméricos consiste na substituição da tinta no tanque da impressora pelo extrato ou composto desejado, e assim o mesmo é depositado no material que deverá recebê-lo (BUANZ et al., 2015).

Dentre os métodos mais utilizados em processos de impressão, se destacam o método de impressão contínua e o método de gotejamento sob demanda (CARO et al., 2016). Por outro lado, a técnica utilizando-se impressoras que funcionam pelo método de gotejamento sob demanda, apresentam alta precisão, eliminação de gastos de fluido de alto custo e auxiliam na conservação das tintas utilizadas (CARO et al., 2016; DU; YU; HAN, 2018).

Normalmente os estudos visam a impressão de compostos sintéticos em filmes orais para utilização como fármacos, como é o caso de Buanz et al. (2015), que adicionou clonidina aos filmes de polivinil álcool e carboximetilcelulose. Outro exemplo

é o estudo de Genina et al. (2013a), em que os compostos loperamida e cafeína foram impressos em bases poliméricas de amido de milho e celulose. Janssen et al. (2013) incorporaram através da impressão mesilato de rasagilina e tadalafila em filmes de hidroxipolimetilcelulose para administração via oral.

Genina et al. (2012), utilizaram a técnica de impressão em filmes de polietileno tereftalato e papéis de dimero de aquil ceteno com revestimentos simples, duplo e triplo, para liberação de cloridrato de popanolol e riboflavina, que são fármacos muito administrados atualmente.

Eleftheriadis et al. (2020) também utilizaram a técnica de impressão em filmes de HPMC (hidroxipropilmetilcelulose) previamente fabricados em impressora 3D, e posteriormente utilizaram uma impressora jato de tinta comum para deposição de ibuprofeno.

Os estudos de incorporação de extratos naturais em filmes ou papéis revestidos através da técnica de impressão ainda são recentes, um exemplo, é o trabalho desenvolvido por Borges et al. (2019), em que o extrato de romã é impresso diretamente no filme de carboximetilcelulose, que teve como intuito produzir filmes de desintegração oral para veiculação dos compostos ativos.

Remedio et al. (2023) avaliaram a impressão de extrato etanólico de própolis verde em filmes de hidroxipropilmetilcelulose para produção de filmes de desintegração oral.

Na Tabela 4 pode-se observar outros exemplos de filmes incorporados de compostos ativos utilizando-se o método de impressão, porém estudos com incorporação de compostos ativos em papéis revestidos com polímeros (naturais e/ou sintéticos) utilizando-se os métodos de impressão não foram reportados na literatura da área.

Tabela 4 – Exemplos de filmes incorporados de compostos ativos através da técnica de impressão.

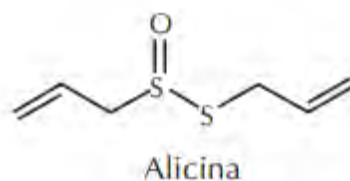
Substrato	Composto ativo	Referência
Lamínulas de vidro	Felodipina e Polivinilpirrolidona	Scoutaris et al. (2011)
Filmes de acetato	Sulfato de salbutamol	Buanz et al. (2011)
HPMC (hidroxipropilmetilcelulose)	Mesilato de rasagilina	Genina et al. (2013b)
Papel de arroz comestível e folha a base de glacê	Cloridrato de propranolol	Vakili et al. (2016)
HPMC (hidroxipropilmetilcelulose) e gelatina	Picossulfato de sódio	Wimmer-Teubenbacher et al. (2018)
Carboximetilcelulose	Extrato etanólico de romã	Borges et al. (2019)
HPMC (hidroxipropilmetilcelulose)	Extrato etanólico de própolis	Remedio et al. (2023)

Fonte: Própria autoria.

## 2.5 Extrato de alho

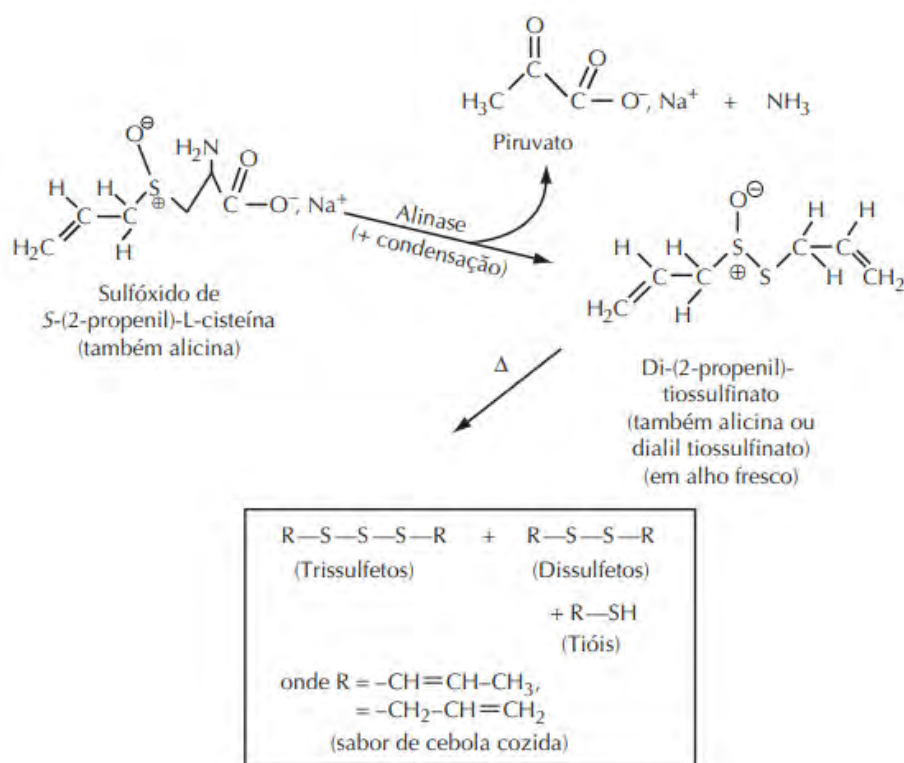
O alho (*Allium sativum*) é amplamente utilizado na culinária ao redor do mundo, garantindo sabor a alguns alimentos e também é utilizado como remédios para algumas doenças e distúrbios do corpo (BORLINGHAUS et al., 2014). Bactérias, fungos, vírus e protozoários mostraram-se sensíveis a presença de extrato de alho (GONCAGUL, AYAZ, EROL, 2010). O alho forma um composto chamado de alicina (Figura 4) após reação enzimática que ocorre em seu esmagamento, conforme a Figura 5. A alicina, que é o principal composto organossulfurado do alho, é responsável por suas propriedades antimicrobianas, antifúngicas e antioxidantes (BORLINGHAUS et al., 2014; FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008).

Figura 4 – Estrutura química da alicina.



Fonte: (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008).

Figura 5 – Reação enzimática pós esmagamento para formação da alicina.



Fonte: (FENNEMA; DAMODARAN; PARKIN, 2008)

Diversos estudos na literatura avaliam a extração de compostos ativos do alho utilizando-se diferentes solventes e as respectivas funcionalidades do extrato obtido. Na Tabela 6 pode-se observar alguns exemplos destes estudos.

Jang et al. (2018), analisaram a atividade antioxidante e antimicrobiana (*Salmonella enteritidis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* e *Listeria monocytogenes*) de extratos produzidos a partir de alho fresco e alho envelhecido, utilizando-se diferentes solventes (água, etanol e clorofórmio). Os

autores verificaram que o crescimento de *Escherichia coli* foi reduzido com o uso dos extratos a base de água e etanol, e os resultados foram positivos para a atividade antioxidante dos extratos a base de água e etanol.

Chen et al. (2018), também avaliaram a atividade antimicrobiana do extrato de alho em três tipos de bactérias patogênicas (*E. carotovora*, *X. campestris* pv. *malvacearum*, *P. syringae*) e alguns tipos de fungo (*F. proliferatum*, *A. brassicicola*, *M. grisea*) utilizando-se o etanol como solvente, e verificaram resultados positivos inibindo a proliferação destes microrganismos.

Além das propriedades antimicrobianas e antioxidantes, o alho possui propriedades antifúngicas, que foram exploradas por Kutawa, Danladi e Haruna (2018). Os autores verificaram que extratos etanólicos e aquosos inibiram o crescimento de fungos *Fusarium spp* e *Rhizopus spp*, entretanto, dentre os solventes, os extratos etanólicos apresentaram concentração mínima inibitória inferiores às observadas para os extratos aquosos.

Na Tabela 5 pode-se observar exemplos de extratos de alho produzidos utilizando-se diferentes solventes e a funcionalidade dos mesmos

Tabela 5 – Exemplo de extratos de alho produzidos utilizando-se diferentes solventes e respectivas funcionalidades.

Tipo de alho	Solvente	Ação avaliada	Referência
Alho imaturo, alho fresco e alho fresco	Metanol	Antioxidante	Bozin et al. (2008)
Alho fresco	Metanol	Antioxidante	Lu et al. (2011)
Alho fresco e alho em conserva	Água	Antioxidante e antimicrobiana	Boonpeng et al. (2014)
Cascas de alho	Metanol, etanol e água	Antioxidante	Kallel et al. (2014)
Alho fresco	Água	Antioxidante	Johnson; Olaleye e Kolawole (2016)
Alho fresco	Metanol	Antioxidante e antimicrobiana	Petropoulos et al. (2018)
Alho fresco	Água, etanol, clorofórmio e éter de petróleo	Antimicrobiana	Wolde et al. (2018)
Alhos frescos e envelhecidos	Água, etanol e clorofórmio	Antimicrobiana e antioxidante	Jang et al. (2018)
Alhos frescos	Etanol	Antimicrobiana	Chen et al. (2018)
Alhos frescos	Etanol e água	Antifúngica	Kutawa; Danladi e Haruna (2018)
Alhos frescos	Metanol, etanol e água	Antioxidante e antimicrobiana	Liaqat et al. (2019)
Alhos frescos, em pó, alho cozido e alho líquido	Água	Antioxidante	Ramirez, Altamirano e Camargo (2021)
Cascas de alho	Etanol e água	Antioxidante e antimicrobiana	Dos Santos et al. (2022)

Fonte: Própria autoria.

Alguns exemplos de autores que pesquisaram sobre a aplicação destes extratos em filmes são Campa-Siqueiros et al. (2020) e Chaudhary et al. (2022). Campa-Siqueiros et al. (2020), avaliaram a adição de extrato de alho etanólico em filmes de

ágar-ágar e verificaram que a incorporação do extrato de alho provocou redução da resistência à tração. Entretanto, neste estudo as atividades antioxidantes ou antimicrobianas dos filmes não foram avaliadas.

Chaudhary et al. (2022), por outro lado, incorporaram extratos aquosos da casca do alho em filmes de PVA (poliálcool vinílico) e verificaram que os filmes apresentaram atividade antimicrobiana para *Staphylococcus aureus* e *Klebsiella pneumonia*. Os filmes também apresentaram barreiras à luz UV (290 a 400 nm) quando comparados aos filmes sem adição de extrato.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização de sistemas de papel cartão revestidos diferentes relações ágar-ágar:quitosana e com diferentes camadas de revestimento e a avaliação do efeito do extrato etanólico de alho utilizando-se a técnica de impressão

#### **3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

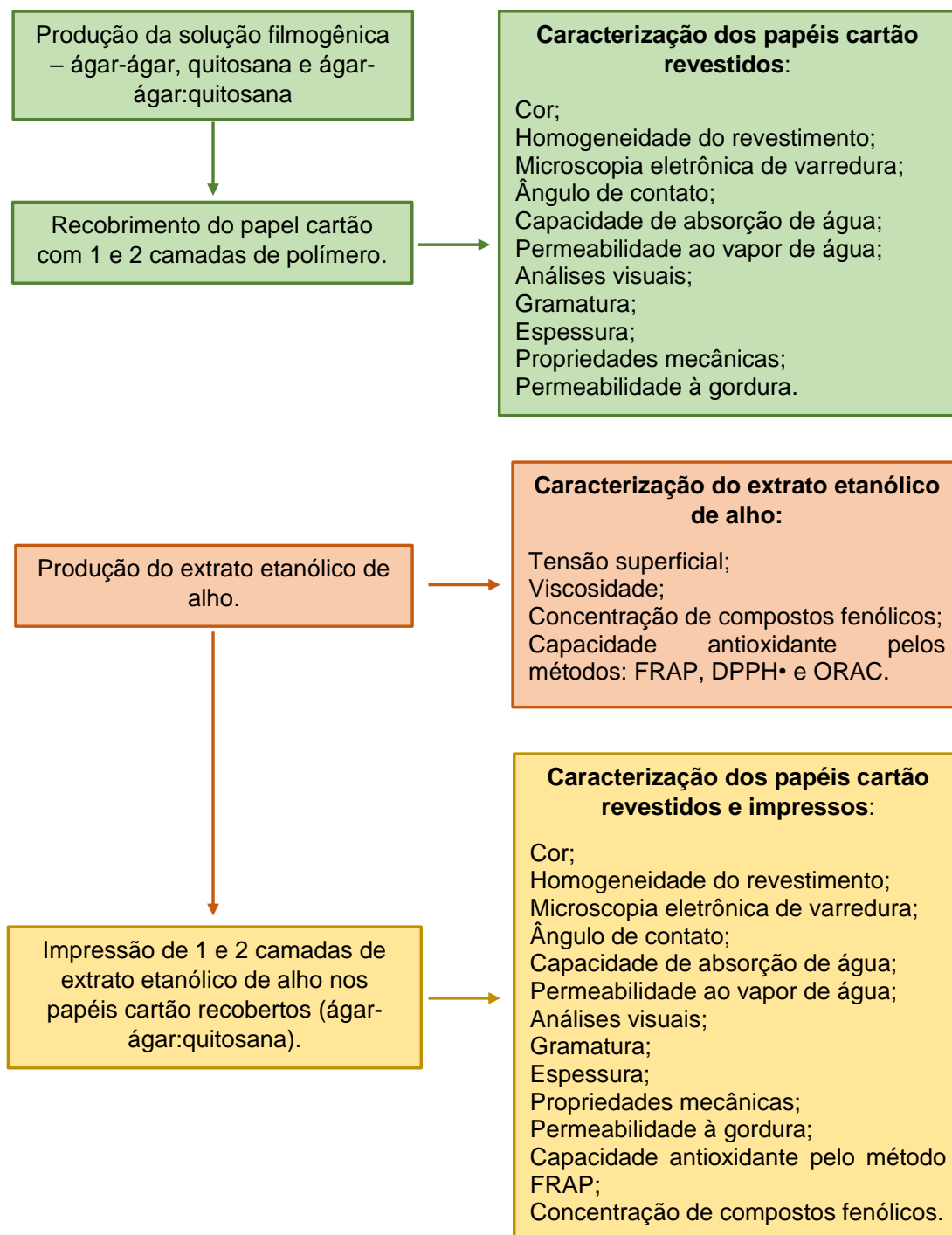
- Produzir e avaliar sistemas de papel cartão e filmes à base de ágar-ágar, quitosana e blenda (ágar-ágar e quitosana).
- Avaliar o efeito da utilização de diferentes polímeros e também o efeito da utilização de uma ou duas camadas de polímero.
- Avaliar o efeito da incorporação de extrato etanólico de alho nos sistemas papel cartão/polímero utilizando-se a técnica de impressão de uma e duas camadas.



#### 4 Material e Métodos

Na Figura 6 pode-se observar um resumo do trabalho realizado através de um fluxograma.

Figura 6 - Fluxograma do projeto de revestimento de papel cartão com filmes poliméricos e impresso com extrato etanólico de alho.



#### 4.1 Materiais

O tipo de papel, os polímeros naturais, o alho e os reagentes analíticos utilizados no desenvolvimento do projeto estão listados abaixo:

- Papel cartão duplex (gramatura 250g/ m<sup>2</sup>, Ramenzoni, Cordeirópolis, Brasil);
- Ágar-ágar (AA) adquirido da TOWA bomboniere (São Paulo, Brasil);
- Quitosana (QUI) adquirida da Polymar (Fortaleza, Brasil);
- Alho adquirido da empresa “Cerealista Ki-Roxão” (Vargem Grande do Sul, São Paulo);
- Ácido acético glacial (LabSynth, Diadema, Brasil);
- Ácido clorídrico (LS Chemicals, Ribeirão Preto, Brasil);
- Ácido gálico (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- Álcool isopropílico (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil);
- Carbonato de sódio (Synth, Diadema, Brasil);
- 2,2'-Azobis (2-metilpropionamidino) dihidroclorido (APPH, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- Cloreto férrico (Synth, São Paulo, Brasil);
- Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- 2,2-Difenil-1-picrilhidrazil (DPPH, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- Fluoresceína (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- Nitrato de magnésio (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil);
- Tolueno (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil);
- n-Heptano (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil);
- Óleo de rícino (Dinâmica, Indaiatuba, Brasil);
- 2,4,6-Tripiridil-S-Triazina (TPTZ, Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA);
- Etanol (Synth, São Paulo, Brasil);
- Corante em pó eritrosina (Arcolor, São Paulo, Brasil);
- Trolox (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA).

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Produção do extrato etanólico de alho (EEA)**

Para a produção do extrato etanólico de alho (EEA), o alho foi triturado utilizando-se um processador (Oster, Racine, EUA). Após a trituração o alho foi submetido a secagem em uma estufa de circulação forçada (Marconi, MA 035/5, Piracicaba, Brasil) na temperatura de 40°C (24 horas). Após a secagem a redução do tamanho de partícula foi realizada utilizando-se um moinho de facas (Marconi, MA 340, Piracicaba, Brasil) e a granulometria foi padronizada (peneira de mesh 16, Bertel Indústria metalúrgica LTDA, Caieiras, Brasil).

O extrato etanólico de alho foi produzido utilizando-se a metodologia proposta por Campa-Siqueiros et al. (2020), com modificações. O alho em pó (5g) foi disperso em 50 mL de solução de etanol 50 % e mantidos sob agitação em shaker (Marconi, MA 420, Piracicaba, Brasil) por 48 horas, na temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Após este período a dispersão foi centrifugada (Eppendorf 5430R, Hamburgo, Alemanha) por 10 minutos a 7830 rpm e submetida ao processo de filtração com bomba de vácuo, sendo o sobrenadante denominado de extrato etanólico de alho (EEA).

### **4.2.2 Caracterização do extrato etanólico de alho**

O EEA foi caracterizado em relação à viscosidade aparente e à tensão superficial, uma vez que a incorporação do EEA no papel revestido foi realizada utilizando-se a técnica de impressão. Adicionalmente, a concentração de compostos fenólicos totais e capacidade antioxidante foram determinadas.

#### **4.2.2.1 Viscosidade e tensão superficial**

A viscosidade do extrato etanólico de alho foi determinada utilizando um viscosímetro rotacional Brookfield (Brookfield DVII, EUA) com probe cilíndrico (probe n°4). A análise foi realizada à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , utilizando 500 mL do extrato.

A tensão superficial do EEA foi determinada pelo método do anel, utilizando-se um tensiômetro Attention Sigma Force (Biolin Scientific, Suécia). As análises foram realizadas utilizando-se amostras de 15 mL do EEA. Os resultados correspondem à média aritmética de 3 repetições utilizando a correção matemática de Hud-Mason do próprio equipamento.

#### **4.2.2.2 Concentração de compostos fenólicos totais**

A metodologia proposta por Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998) foi utilizada para a determinação da concentração de compostos fenólicos ( $C_F$ ) no extrato etanólico de alho. O padrão externo utilizado foi o ácido gálico (concentrações na faixa de 22,4 a 64,0  $\mu\text{g/mL}$ ). À 0,5 mL do extrato de alho foi incorporado 2,5 mL de reagente de Folin-Ciocalteu. As soluções foram homogeneizadas e mantidas na ausência de luz (período de 5 minutos). Em seguida, adicionou-se 2,0 mL de carbonato de cálcio (7,5%), sendo a solução homogeneizada e mantida na ausência de luz por 2 horas em temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Um espectrofotômetro Lambda 35 (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) em um comprimento de onda de 760 nm foi utilizado para determinação da absorbância.

#### **4.2.2.3 Capacidade antioxidante: método de FRAP**

A capacidade antioxidante do extrato pelo o método FRAP foi determinada de acordo a metodologia descrita por Benzie e Strain (1996) utilizando-se solução FRAP (250 mL de tampão acetato (300 mM, pH: 3,6), 25 mL de solução TPTZ (2,4,6-Tripiridil-S-Triazina, 10 mM) e 25 mL de cloreto férrico (20 mM)). Para a reação utilizou-se alíquotas de 0,1 mL de extrato diluído, adicionado 0,3 mL de água destilada e 2,9 mL de solução FRAP. Homogeneizou-se as soluções utilizando um agitador vórtex (IKA, Vortex 1 V1, Alemanha) e mantidas em banho termostático (Marconi, MA 159, Piracicaba, Brasil) à  $37^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Posteriormente determinou-se a absorbância das amostras em espectrofotômetro Lambda 35 (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) no comprimento de onda de 593 nm. Como padrão externo utilizou-se o Trolox (2,5 a 22,5  $\mu\text{mol/L}$ ). Os resultados foram expressos em  $\mu\text{mol}$  de Trolox equivalente/ g de matéria seca.

#### **4.2.2.4 Capacidade antioxidante: sequestro do radical DPPH•**

A capacidade antioxidante do extrato etanólico de alho (EEA) pelo método do DPPH• foi determinada conforme proposto por Roesler et al. (2007). Em 400  $\mu\text{L}$  do EEA foi adicionada solução de DPPH• (2,0 mL) e a solução homogeneizada e mantida na ausência de luz por 1 hora na ausência de luz ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Posteriormente determinou-se a absorbância das amostras em espectrofotômetro Lambda 35 (Perkin-

Elmer, Waltham, MA, USA) a 517 nm. O padrão externo utilizado foi o trolox (5 a 50  $\mu\text{M}$ ).

#### **4.2.2.5 Capacidade antioxidante: ORAC**

A avaliação da capacidade antioxidante do extrato etanólico de alho (EEA) foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Ou, Hampsch-Woodill e Prior (2001), utilizando-se um fluorímetro Fluorstar Optima (BMG Labtech, Alemanha). Os extratos foram diluídos (fator de diluição: 100) e alíquotas de 25  $\mu\text{L}$  de EEA diluído foram adicionadas de 150 $\mu\text{L}$  de fluoresceína (81 mM). As soluções foram incubadas à 37 °C (3 min) em microplacas (Greiner Bio-One, Microplaca 96 células, Austria). Após a incubação, adicionou-se 25  $\mu\text{L}$  da solução AAPH (152 mM). Foi determinado o decaimento da fluorescência durante o período de 120 minutos. A curva de calibração externa foi realizada utilizando-se trolox (concentrações entre 8 e 96  $\mu\text{M}$ ). Foram realizadas triplicatas da extração e para cada extrato as análises foram determinadas em triplicata (totalizando 9 amostras). Os resultados foram expressos em equivalente de trolox ( $\mu\text{mol TE /g}$  de amostra).

#### **4.2.3 Produção do sistema papel cartão com revestimento e impressão do extrato etanólico de alho**

Foram produzidos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros naturais (diferentes relações AA:QUI) e com diferentes números de camadas de impressão de extrato etanólico de alho (EAA). Foram produzidas soluções filmogênicas (SF) à base de AA, QUI e blendas de AA:QUI.

Para a produção da solução filmogênica (SF) à base de ágar-ágar (AA), o mesmo foi solubilizado à 85 °C utilizando-se uma chapa de aquecimento (IKA C-MAG HS7, Alemanha) sob agitação mecânica (675 rpm, agitador mecânico IKA-RW20 DIGITAL, Alemanha) por um período de 4 minutos. A concentração de AA, após testes preliminares, foi fixada em 1 g de AA/ 100 g de SF à base de água. Anteriormente ao revestimento do papel a SF à base de AA foi resfriada a temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) até a temperatura de 35 °C.

No caso da SF à base de QUI, após testes preliminares, foi utilizada a concentração 2 g de QUI/ 100 g de SF. A QUI, para a solubilização, foi dispersa em solução ácida (ácido acético glacial) por um período de 1 h ( $25 \pm 2$  °C) sob agitação

magnética (agitador IKA-Topolino, Alemanha). A concentração de ácido acético glacial utilizada (de forma a manter a estequiometria, evitando excesso de ácido) foi fixada de acordo com o proposto por Yoshida et al (2010). A SF à base de QUI foi mantida em repouso por um período de 24 h ( $25 \pm 2$  °C), anteriormente ao revestimento dos papéis.

Para a produção das SF à base de AA:QUI, as soluções foram preparadas separadamente como descrito acima e misturadas mantendo-se a relação 50AA:50QUI. O espalhamento foi realizado à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

O revestimento do papel cartão (com uma e duas camadas) foi realizado utilizando-se um espalhador automático (Figura 7) Zehntner® (ZAA2300H, Suíça). A espessura foi mantida constante em 500 µm. Após a aplicação das coberturas os papéis cartão revestidos com 100:00 (AA:QUI) e 50:50 (AA:QUI) foram submetidos a secagem em estufa de ventilação forçada (Marconi, MA 035/5, Piracicaba, Brasil) na temperatura de 85° C (240 segundos). No caso do revestimento de 0:100 (AA:QUI) a secagem foi realizada à temperatura de 130 °C (120 s). O revestimento da segunda camada foi realizado após 10 minutos da primeira secagem, sendo a secagem realizada nas condições descritas anteriormente.

Figura 7 – Espalhador automático Zehntner (ZAA2300H, Suíça).

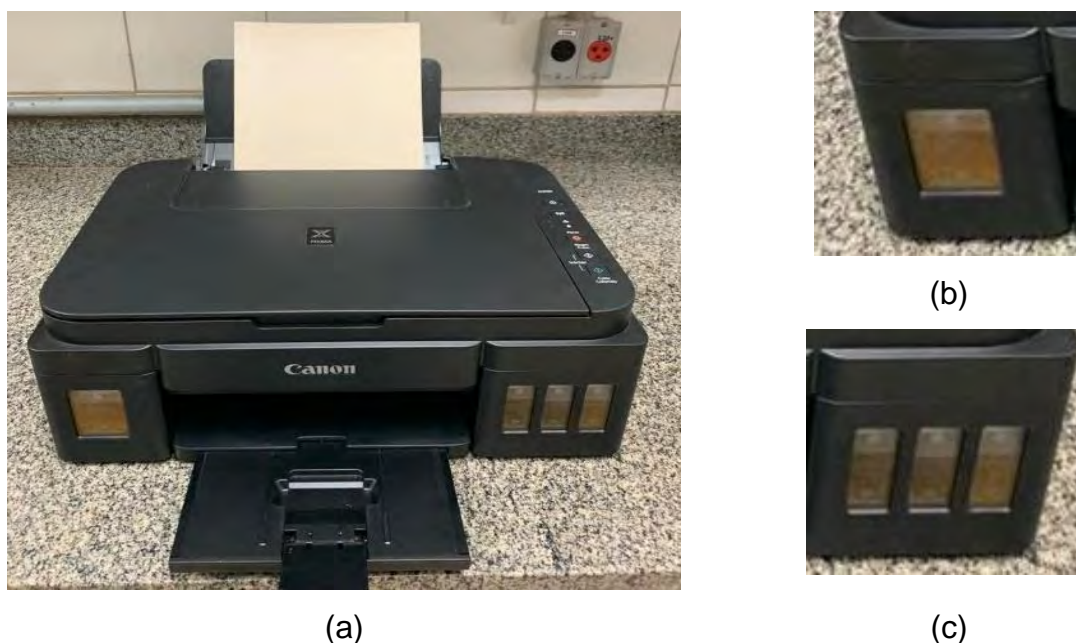


Fonte: Própria autoria.

A incorporação do extrato etanólico de alho foi realizada utilizando-se a técnica de impressão. Foi utilizada uma impressora com tanque de tinta Canon G3100 (Figura 8a, Canon, São Paulo, Brasil). Os tanques para tinta preta (Figura 8b) e coloridas (Figura 8c) foram preenchidos com EEA. Para a impressão foram gerados quadrados

pretos no programa Microsoft Word 2021, com a dimensão da folha de papel cartão (29 cm x 21 cm) e a impressão foi realizada no modo “Premium Photo Paper Glossy” em alta qualidade de acordo com o proposto por Borges et al. (2019).

Figura 8 – Impressora utilizada na incorporação do extrato etanólico de alho (EEA): (a) impressora Canon G3100, (b) tanque de tinta preta preenchido com EEA e (c) tanques de tintas coloridas preenchido com EEA.



Fonte: Própria autoria.

A concentração de extrato incorporada foi variada, imprimindo-se números diferentes de camadas. Após testes preliminares, o número máximo de camadas de impressão foi fixado em 2 camadas, acima deste número de camadas, independente da relação AA:QUI aplicada, observou-se deformação do papel e heterogeneidade na distribuição do EEA na superfície do papel. As camadas foram impressas em intervalos de 10 minutos.

Anteriormente às caracterizações, o controle (papel cartão sem revestimento), os sistemas com revestimento de polímeros e os sistemas com EEA foram acondicionados em dessecadores contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio ( $25 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $50 \pm 2$  %), de acordo com o método padrão ASTM D685-93 (2007) por um período de 48 h.

#### **4.2.3.1 Aspectos visuais**

Os sistemas papel cartão revestido com polímeros naturais (diferentes relações de AA:QUI), sem e com incorporação de extrato etanólico, foram avaliados em relação à presença de partículas insolúveis distribuídas na superfície do revestimento utilizando-se os polímeros naturais e a impressão do extrato.

#### **4.2.3.2 Parâmetros de cor**

Para a determinação da luminosidade ( $L^*$ , preto ao branco), croma  $a^*$  ( $a^*$ , vermelho ao verde) e croma  $b^*$  ( $b^*$ , amarelo ao azul) das amostras (papel sem revestimento (controle), papel cartão revestido e revestido com impressão) foi utilizado um colorímetro de bancada sem contato AEROS (HunterLab, Reston, USA). As determinações foram realizadas utilizando-se amostras de 7 cm de diâmetro. O equipamento realiza 10 leituras na área da amostra (uma leitura por segundo), sendo os valores calculados como a média dessas leituras.

#### **4.2.3.3 Homogeneidade do revestimento**

Determinou-se a homogeneidade dos papéis (com revestimento e revestido e impresso) de acordo com o método colorimétrico adaptado de Marcy (1995). Sobre a superfície das amostras (15 cm x 20 cm, lado revestido e impresso), solução de eritrosina (0,5 % em isopropanol) foi espalhada, em seguida as amostras foram mantidas na posição vertical e submetidas a secagem a 50 °C por 1 min em estufa com circulação forçada de ar (Marconi, MA 340, Piracicaba, Brasil). Avaliou-se a parte oposta ao revestimento, sendo que o aparecimento de manchas indicou falha do revestimento.

#### **4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura**

A superfície e a secção transversal dos papéis cartão (sem revestimento, revestidos com polímeros naturais e revestidos com polímeros e incorporados com EEA) foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura TM-3000 (Hitachi, Tóquio, Japão). As amostras foram cortadas (10 x 10 mm) e armazenadas em sílica gel por 10 dias, anteriormente às análises. As análises da superfície e da



secção transversal foram realizadas utilizando-se feixe de elétrons de 5 kv e 15 kv, respectivamente.

#### **4.2.3.5 Gramatura e espessura**

A gramatura do papel controle, dos sistemas revestidos e dos sistemas revestidos e impressos foi determinada utilizando-se a metodologia ASTM D646-96 (2001). As amostras foram cortadas (12,5 cm x 12,5 cm) e a massa foi determinada utilizando-se balança analítica (Shimadzu, AUY220, Brasil). A gramatura foi determinada a eq. (1).

$$G = \frac{M}{A} \quad (1)$$

Onde: G= gramatura (g/m<sup>2</sup>), M= massa do papel (g) e A= área do papel (m<sup>2</sup>).

A espessura dos sistemas foi determinada utilizando-se um relógio comparador digital absolute ID-SX (Mitutoyo, Kawasaki, Japão) com precisão de 0,001mm. Foram realizadas, 10 medidas aleatórias na área (12,5 cm x 12,5 cm).

#### **4.2.3.6 Propriedades mecânicas**

A tensão na ruptura (TR) e a alongação (E) dos papéis controle (sem revestimento), com revestimento e com revestimento e impressão foram determinadas de acordo com a metodologia ASTM D828-16e1 (ASTM, 2016) utilizando-se uma máquina universal de ensaios MTS Landmark Servo Hydraulic Test System e célula de carga 1 KN. Para a realização dos testes foi fixada a distância inicial de separação em 120 mm e a velocidade do teste em 20 mm/min. As amostras foram cortadas com na dimensão de 15 mm x 180 mm. As análises foram realizadas na direção longitudinal e transversal das fibras.

#### **4.2.3.7 Permeabilidade à gordura**

A permeabilidade à gordura dos papéis cartão (sem revestimento, revestidos com polímeros naturais e revestidos com polímeros e impressos com EEA) foi determinada utilizando-se a metodologia TAPPI pm-96 (T559), (1996). Foram preparadas 12 soluções-teste (Tabela 6). Uma gota da solução foi aplicada na

superfície do papel (lado com revestimento e lado do revestimento impresso com EEA). Após 15 segundos, o excesso das soluções foi removido, sendo verificado no lado oposto (sem revestimento, lado com a cor branca) o aparecimento ou não de manchas. O número kit mais alto da solução que não provocou o aparecimento de manchas na superfície corresponde a permeabilidade à gordura. Na Tabela 6 pode-se observar as soluções utilizadas no teste.

Tabela 6 – Soluções (diferentes números kit) preparadas com diferentes concentrações para o teste de permeabilidade de gordura.

Número Kit	Óleo rícino (g)	Tolueno (mL)	n-heptano (mL)
1	96,90	0	0
2	87,21	5	5
3	77,52	10	10
4	67,83	15	15
5	58,14	20	20
6	48,45	25	25
7	38,76	30	30
8	29,07	35	35
9	18,38	40	40
10	9,69	45	45
11	0	50	50
12	0	55	55

Fonte : (TAPPI T559, 1996).

#### 4.2.3.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente de acordo com a metodologia ASTM E96/E96M (2010), com modificações. Foram utilizadas células com um anel perfurado e preenchidas com sílica gel (Figura 9). As amostras foram cortadas em discos (diâmetro de 8 cm) e foram fixadas na célula de permeação (Figura 9). As células foram armazenadas em um dessecador contendo solução salina saturada de nitrato de magnésio (umidade relativa de 50%) o dessecador foi mantido na temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  (incubadora BOD (MARCONI, MA 417, Piracicaba, Brasil) por um período de 72 horas. Para determinar o ganho de

massa, as amostras foram pesadas no início e após 72 horas. A PVA foi determinada de acordo com a eq. (2).

Figura 9 - Célula com anel perfurado utilizada na determinação de permeabilidade ao vapor de água (PVA).



Fonte: Própria autoria.

$$PVA = \frac{Ge}{tA_e P_0 (R1-R2)} \quad (2)$$

Onde:  $e$  = espessura do papel cartão revestido (mm);  $A_e$  = área exposta do sistema ( $0,003117 \text{ m}^2$ );  $P_0$  = pressão de vapor de água ( $3,1590 \text{ kPa}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); ( $R1-R2$ ) = diferença de umidade relativa (50%);  $G/t$  = coeficiente angular da reta (g/h).

#### 4.2.3.9 Capacidade de absorção de água (Cobb Teste)

Determinou-se a capacidade de absorção de água de acordo com a metodologia ASTM D3285-93 (2005). As amostras ( $125 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ ) foram fixadas no equipamento Cobb Test (Regmed®, Brasil) e alíquotas de  $100 \text{ mL}$  de água destilada foram dispersas na superfície das amostras. Após  $120$  segundos o excesso de água foi removido utilizando-se papel absorvente e o ganho de massa da amostra determinado utilizando-se balança semi-analítica (Ohaus Adventurer, ARD110, Nova Jersey, EUA). A capacidade de absorção de água foi determinada de acordo com a eq. (3).

$$Cabs = (M_f - M_i) \cdot 100 \quad (3)$$

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).

#### **4.2.3.10 Ângulo de contato**

Para a determinação do ângulo de contato (AC) foi utilizado um tensiômetro ótico (Attension, Theta Lite Optical Tensiometer) de acordo com a metodologia ASTM D724-99 (2003). A média entre os ângulos esquerdo e direito formados (entre a superfície do papel cartão e a tangente sobre a superfície da gota) corresponde ao valor de AC. Para as análises, amostras dos papéis (2,0 cm x 3,0 cm) foram fixadas na base do equipamento e uma gota de água Mili-Q (5  $\mu$ l) foi depositada na superfície das amostras.

#### **4.2.3.11 Caracterização antioxidante dos papéis cartão revestidos e impressos**

A capacidade antioxidante dos papéis revestidos com incorporação de EAA foi determinada utilizando-se o método de FRAP e a concentração dos compostos fenólicos totais foi determinada de acordo com o método de Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998), conforme descrito nos itens 4.2.2.3 e 4.2.2.2, respectivamente. Para a extração dos compostos ativos, amostras (2 gramas) de papel previamente picotado foram dispersas em 20 mL de etanol 50 % e mantidas em repouso por 24 horas ( $25 \pm 2$  °C) para extração dos compostos ativos. Posteriormente o sobrenadante foi separado, obtendo-se o extrato dos papéis cartão revestidos e impressos.

#### **4.2.4 Análise estatística**

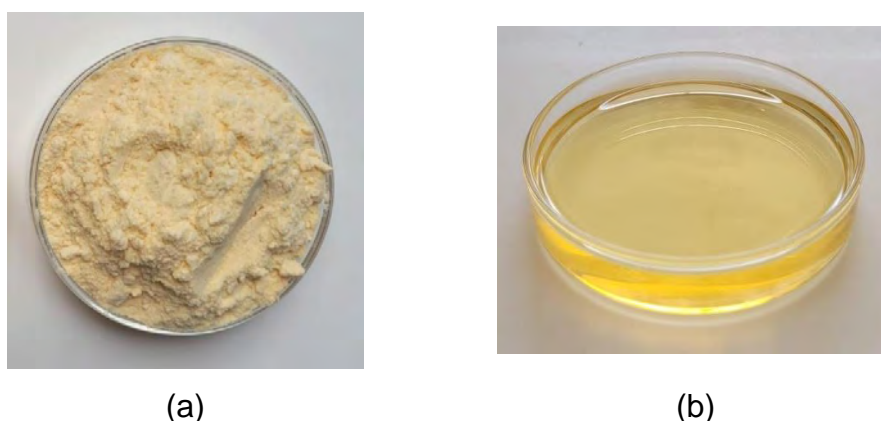
As análises dos papéis revestidos e revestidos com impressão de EEA foram realizadas em triplicata (três produções distintas da mesma formulação) e a partir dessas formulações as análises foram realizadas em triplicata (totalizando 9 amostras). As análises de propriedades mecânicas foram realizadas em triplicata (três produções distintas da mesma formulação) e utilizadas 10 amostras de cada produção, totalizando 30 amostras. A comparação entre as médias foi determinada através do teste de Duncan pelo programa computacional SAS Versão 9.4 (SAS Inc., Cary, EUA) com limite de confiança de 95%.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização do extrato etanólico de alho

Na Figura 10 pode-se observar o alho seco e o extrato etanólico de alho (EEA) obtido após extração.

Figura 10 – (a) alho em pó submetido à secagem e triturado e (b) extrato etanólico de alho.



Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 7 pode-se observar os resultados de tensão superficial, viscosidade, concentração de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato etanólico de alho.

Tabela 7 – Resultados da caracterização do extrato etanólico de alho.

Análises	Resultados
Viscosidade aparente	0,31 ± 0,00 mPa.s
Tensão superficial	30,52 ± 0,01 mN/m
Concentração de compostos fenólicos totais	3,07 ± 0,02 mg de ácido gálico equivalente / g de alho seco
FRAP	0,21 ± 0,01 μm de trolox equivalente / g de alho seco
DPPH•	4,884 ± 0,179 μmol trolox equivalente / g de alho seco
ORAC	83,26 ± 0,98 μmol trolox equivalente / g de alho seco

Fonte: Própria autoria.

### 5.1.1 Viscosidade e tensão superficial

Os valores observados para viscosidade do extrato etanólico de alho (Tabela 8) foram inferiores aos relatados na literatura para tintas utilizadas em impressoras com tanque de tinta.

Segundo Wang et al. (2022b), tintas comerciais para impressão possuem viscosidade de 3,9 cP. Remedio et al. (2023) avaliaram a viscosidade de tintas comerciais da marca Epson (impressora Ecotank L396, Epson, Seiko Epson Corporation, Tokyo) para impressora tanque e também a viscosidade de extrato etanólico de própolis verde, os resultados variaram de 3,72 a 4,50 mPa.s para as tintas comerciais e a avaliação do extrato resultou em 3,57 mPa.s. Borges et al. (2019) também avaliaram a viscosidade de tintas para impressora tanque de tinta da marca Epson (impressora EcoTank L375, Epson, SãoPaulo, Brasil) e verificaram valores entre 3,44 a 3,69 mPa.s, para tintas nas cores magenta, preta, amarela e ciano. Em relação a extratos etanólicos de romã verificou-se valores de 3,35 mPa.s (BORGES et al., 2019).

Segundo Joshi e Bandyopadhyay (2015), a viscosidade reduzida pode auxiliar no espalhamento da tinta na superfície a ser impressa, resultando em um espalhamento mais homogêneo. A baixa viscosidade do fluido permite que o canal de impressão seja recarregado mais rapidamente, facilitando a impressão (CALVERT, 2001).

A tensão superficial tem papel importante na contenção das gotas, impedindo que pinguem do sistema de impressão o que poderia provocar manchas nas impressões ou entupimento do sistema (CALVERT, 2001).

Os valores de tensão superficial dos EEA (Tabela 8) foram correspondentes aos valores reportados na literatura para compostos solubilizados em diferentes solventes ou extratos alcóolicos de diferentes compostos ativos ou ainda compostos alcoólicos. Genina et al. (2013a) estudaram a substituição de tintas em impressoras jato de tinta piezoelétrica por compostos ativos farmacêuticos (caféina solubilizada em água, e loperamida solubilizada em etanol) e verificaram valores de tensão superficial entre 50,7 mN/m (caféina) e 25,7 mN/m (loperamida). Remedio et al. (2023) avaliaram a tensão superficial de extrato de própolis verde e tintas para a impressora tanque Epson (impressora Ecotank L396, Epson, Seiko Epson Corporation, Tokyo), e

verificaram valores de 26,89 mN/m para o extrato e valores entre 26,50 a 28,78 para as tintas. Borges et al. (2019) determinaram a tensão superficial de extrato etanólico de romã e também de tintas Epson (impressora EcoTank L375, Epson, São Paulo, Brasil) para impressora e observaram valores de 26,40 mN/m para o extrato etanólico de romã e valores entre 26,6 a 28,9 mN/m para as tintas comerciais.

Os valores de viscosidade e tensão superficial do extrato etanólico de alho sugerem que o mesmo apresenta potencial para a aplicação em processos envolvendo impressão.

### **5.1.2 Concentração de compostos fenólicos totais**

A concentração total de compostos fenólicos pode ser observada na Tabela 8. O valor observado para o EEA foi superior ao observado por Bozin et al. (2008), para extratos metanólicos (metanol 80%), produzidos a partir de alho verde (alho imaturo), alho seco e alho fresco, com valores de 0,98, 0,18 e 0,05 mg de ácido gálico/g de amostra seca, respectivamente. Por outro lado, os valores da concentração total de fenólicos foi similar ao reportado por Lu et al. (2011) para extratos metanólicos (metanol 50%) produzidos com diferentes variedades de alho.

### **5.1.3 Capacidade antioxidante**

Em relação ao potencial antioxidante utilizando-se o método de FRAP (Tabela 8) verificou-se que os resultados foram semelhantes ao reportado na literatura utilizando-se outros solventes. Por exemplo, Lu et al. (2011), verificaram valor de 0,24  $\mu\text{m}$  de trolox equivalente / g de amostra, para extratos produzidos com alho fresco utilizando-se como solvente metanol 70%.

Verificou-se que os valores obtidos para o potencial antioxidante do EEA, considerando-se o método do sequestro do radical DPPH• (Tabela 8), foram superiores ao reportado por Kallel et al. (2014) para o extrato produzido a partir de cascas de alho e utilizando-se como solvente o metanol (50%). Os autores observaram resultados de inibição do radical DPPH• de 26%, enquanto para as análises realizadas neste trabalho, o valor inibitório médio foi de 41,1% após 24 horas.

Para análises utilizando-se o método ORAC (Tabela 8), observou-se valor inferior ao encontrado na literatura. Cavalcanti et al. (2021), avaliaram a capacidade antioxidante de extrato de alho seco disperso em água e disperso em acetona,

obtendo valores de  $882,47 \pm 141,04$  e  $794,63 \pm 135,99$   $\mu\text{mol}$  trolox equivalente / g de amostra seca, respectivamente.

## **5.2 Caracterização dos papéis cartão revestidos e/ou impressos**

### **5.2.1 Aspectos visuais**

A definição do número de camadas de revestimento do papel com diferentes relações AA:QUI foi realizada após avaliação dos aspectos visuais. Independente da formulação (AA:QUI), para revestimentos produzidos com aplicação de três camadas, observou-se regiões manchadas devido a secagem não uniforme das soluções filmogênicas (aparecimento de regiões úmidas decorrente de dificuldade Da secagem completa dos papéis revestidos) e deformação do papel (Figura 11). Para revestimentos com até duas camadas utilizando-se diferentes relações AA:QUI (Tabela 8) não se observou a presença de partículas insolúveis e deformação da superfície dos papéis cartão revestidos com polímeros naturais.

Gatto et al. (2019), avaliando o revestimento de papéis cartão com soluções filmogênicas à base de quitosana, verificaram a formação de uma matriz homogênea e lisa na superfície do papel utilizando-se até 3 camadas de revestimento. O mesmo comportamento ocorreu no estudo de De Fátima Silva et al. (2022), observando o revestimento de papel cartão com quitosana até 5 camadas de revestimento.

O número de camadas que podem ser utilizadas no revestimento pode estar relacionada com as características do polímero, com a espessura da camada de revestimento e com a viscosidade da solução filme-formadora utilizada.



Figura 11 - Exemplo de papéis revestidos com 3 camadas de solução filmogênica à base de ágar-ágar (AA-QUI, 100:0).






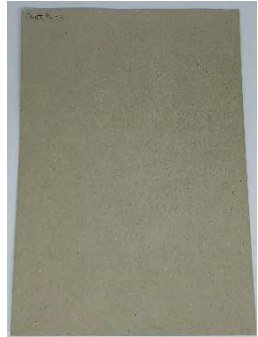



Fonte: Própria autoria.

Em relação aos papéis revestidos com incorporação de extrato etanólico de alho (EEA), resultados similares foram observados, ou seja, para todas as formulações testadas foi possível a impressão de 2 camadas de EEA. Com uma e duas camadas de impressão (Tabelas 9 e 10) os papéis apresentaram homogeneidade e ausência de deformações. Acima deste número de camadas de impressão, possivelmente, devido ao caráter hidrofílico dos polímeros utilizados no revestimento, verificou-se uma saturação da matriz polimérica e intumescimento do papel dificultando o processo de impressão.






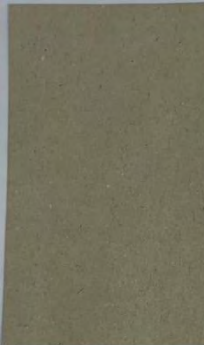
Na literatura não foram reportados estudos relacionados ao revestimento de polímeros papéis com polímeros naturais e com incorporação de compostos ativos utilizando-se a técnica de impressão. Remédio et al. (2023) estudando a produção e caracterização de filmes de desintegração oral à base de quitosana e gelatina verificaram que o número máximo de camadas viável para a impressão de extrato etanólico de própolis foi 4.

Tabela 8 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e diferentes números de camada de polímero ( $N_{CP}$ ).

Relação AA:QUI	$N_{CP}$		
	0	1	2
0:0 (Controle)			
100:0			
50:50			
0:100			





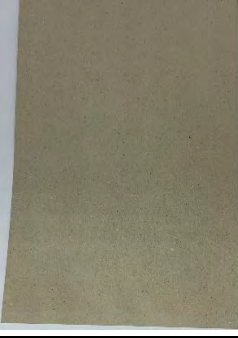

Fonte: Própria autoria.

Tabela 9 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e uma camada de impressão de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	N <sub>CP</sub>	
	1	2
100:0		
50:50		
0:100		

Fonte: Própria autoria.

Tabela 10 - Imagens dos papéis cartão sem revestimento (controle) e com revestimento com diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e duas camadas de impressão de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	N <sub>CP</sub>	
	1	2
100:0		
50:50		
0:100		

Fonte: Própria autoria.

### 5.2.2 Parâmetros de cor

Observou-se de um modo geral, que independente da relação AA:QUI, não foram observadas diferenças significativas dos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$ ) entre os papéis revestidos com uma camada de polímero (Tabela 12) e o papel controle.

Considerando-se o número de camadas de revestimento, verificou-se (Tabela 11) diferenças significativas apenas para os papéis revestidos com 00:100 (AA:QUI), possivelmente em função da coloração mais amarelada da solução filmogênica de quitosana.

Em relação à incorporação de EAA utilizando-se a técnica de impressão, foram observadas algumas diferenças significativas, entretanto, não foi possível estabelecer um comportamento em relação ao aumento do número de camadas de impressão e os parâmetros de cor.

Anthony et al. (2015), avaliaram os parâmetros de cor para papéis revestidos de polímero proveniente de grãos de destilaria e observaram que o aumento da quantidade de revestimento desviou significativamente os valores dos parâmetros de cor, interferindo na coloração.

Em todas as amostras, pode-se visualizar que os valores de  $a^*$  são mais próximos à coloração entre verde e vermelho (amarelo), por apresentarem um valor próximo a 2, enquanto os valores de  $b^*$  apresentam valores próximos de 12, indicando uma proximidade da coloração amarela.

Tabela 11 - Luminosidade ( $L^*$ ), chroma  $a^*$  ( $a^*$ ) e chroma  $b^*$  ( $b^*$ ) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar: quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
0:0 (Controle)	0	0	$77,97 \pm 0,14^*$	$2,39 \pm 0,05^*$	$12,26 \pm 0,07^*$
100:0	1	0	$77,83 \pm 0,17^{Cb^*}$	$2,41 \pm 0,03^{Aa^*}$	$12,32 \pm 0,13^{Cb^*}$
	1	1	$77,88 \pm 0,21^{BCa}$	$2,21 \pm 0,05^{Cc}$	$12,67 \pm 0,14^{Aa}$
	1	2	$78,14 \pm 0,10^{Aa}$	$2,41 \pm 0,03^{Aab}$	$12,38 \pm 0,09^{BCb}$
	2	0	$77,78 \pm 0,14^{Cb}$	$2,42 \pm 0,04^{Aa^*}$	$12,47 \pm 0,09^{Bb}$
	2	1	$77,90 \pm 0,20^{BCb}$	$2,33 \pm 0,05^{Bb}$	$12,69 \pm 0,18^{Aa}$
	2	2	$78,02 \pm 0,07^{ABa}$	$2,42 \pm 0,03^{Aab}$	$12,35 \pm 0,06^{Cb}$
	50:50	1	0	$77,88 \pm 0,10^{Ab^*}$	$2,40 \pm 0,03^{Aba^*}$
1		1	$77,48 \pm 1,96^{Aa}$	$2,39 \pm 0,04^{Ba}$	$12,56 \pm 0,08^{CDa}$
1		2	$78,02 \pm 0,13^{Ab}$	$2,41 \pm 0,02^{ABa}$	$12,68 \pm 0,10^{Ca}$
2		0	$77,71 \pm 0,12^{Ab}$	$2,38 \pm 0,04^{Ba^*}$	$12,66 \pm 0,16^{Ca}$
2		1	$78,11 \pm 0,24^{Aa}$	$2,40 \pm 0,03^{Ba}$	$12,82 \pm 0,14^{Ba}$
2		2	$77,98 \pm 0,11^{Aa}$	$2,43 \pm 0,03^{Aa}$	$12,94 \pm 0,11^{Aa}$
0:100		1	0	$78,21 \pm 0,17^{Aa}$	$2,29 \pm 0,03^{Cb}$
	1	1	$78,11 \pm 0,13^{Aa}$	$2,35 \pm 0,03^{Bb}$	$12,65 \pm 0,07^{CDa}$
	1	2	$78,13 \pm 0,08^{Aa}$	$2,38 \pm 0,03^{Ab}$	$12,73 \pm 0,05^{BCa}$
	2	0	$78,27 \pm 0,24^{Aa}$	$2,25 \pm 0,05^{Db}$	$12,67 \pm 0,17^{BCa}$
	2	1	$78,28 \pm 0,18^{Aa}$	$2,32 \pm 0,03^{BCb}$	$12,79 \pm 0,12^{Aba}$
	2	2	$78,10 \pm 0,20^{Aa}$	$2,40 \pm 0,04^{Ab}$	$12,91 \pm 0,24^{Aa}$

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

### 5.2.3 Homogeneidade do revestimento

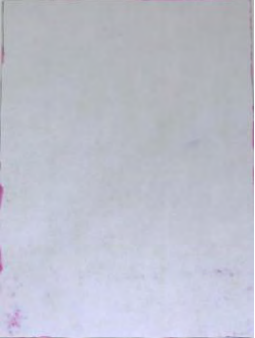





As fotografias referentes à homogeneidade do revestimento através da aplicação da solução de eritrosina podem ser observadas na Tabela 12. Na tabela estão

expostas apenas a parte oposta ao revestimento, para demonstrar a ocorrência ou não de manchas na superfície dos papéis.

Pode-se observar (Tabela 12) que os papéis revestidos com uma e duas camadas, independente da relação AA:QUI, apresentaram homogeneidade no revestimento, ou seja, não foi observado o aparecimento de manchas (rosa) no lado oposto ao revestimento. Os resultados indicam que possivelmente ocorreu preenchimento entre os espaços das fibras formando uma matriz polimérica contínua.

Reis et al. (2011) avaliaram o revestimento de quitosana em papel *kraft* e também observaram homogeneidade do revestimento, porém apenas após 4 camadas de revestimento de quitosana. De Fátima Silva et al. (2022) encontraram resultados similares para papel cartão revestido com quitosana e variando o número de camadas de 1 a 5. Em todos os tratamentos, os autores observaram que houve homogeneidade do revestimento e atribuindo este comportamento à absorção da solução polimérica pelos poros formados entre as fibras.

Tabela 12 – Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros ( $N_{CP}$ ) e diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI).

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	
	1	2
100:00		
50:50		
00:100		

Fonte: Própria autoria.







De maneira similar ao observado para os papéis revestidos com soluções filme-formadora à base de polímeros naturais (Tabela 12), os papéis revestidos e com impressão de extrato etanólico de alho (uma e duas camadas) apresentaram homogeneidade (Tabela 13 e Tabela 14), ou seja, não foram observadas manchas no lado oposto à aplicação da solução de eritrosina. Os resultados indicam que o processo de impressão não afetou o revestimento dos papéis, o que pode ser uma alternativa promissora para a incorporação de compostos ativos.

Cervi (2016) avaliou a homogeneidade de papéis cartão revestidos de soluções filmogênicas de gelatina, quitosana e blenda, acrescidas de extrato etanólico de



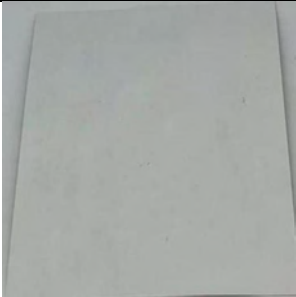





cúrcuma e extrato etanólico de própolis, e pode concluir que a adição de extrato não afetou a homogeneidade do revestimento.

Tabela 13 – Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros ( $N_{CP}$ ) e diferentes relações ágar-ágar: quitosana (AA:QUI) e com uma camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	
	1	2
100:0		
50:50		
0:100		

Fonte: Própria autoria.

Tabela 14 - Homogeneidade dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros ( $N_{CP}$ ) e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com duas camadas de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	
	1	2
100:0		
50:50		
0:100		

Fonte: Própria autoria.

#### 5.2.4 Microestrutura dos papéis

Na Tabela 15 pode-se observar na superfície do papel sem revestimento (controle), as fibras entrelaçadas do papel, enquanto nas demais figuras, por outro lado, após o revestimento com soluções filmogênicas à base de AA:QUI (diferentes relações) verificou-se o preenchimento das fibras. Verificou-se ainda que para os papéis revestidos com duas camadas o preenchimento foi mais evidenciado.

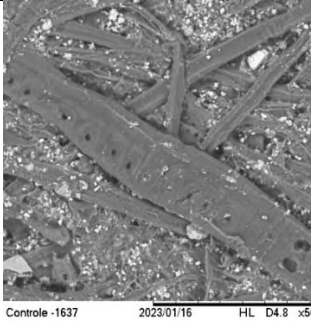
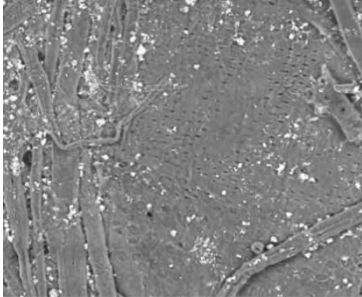
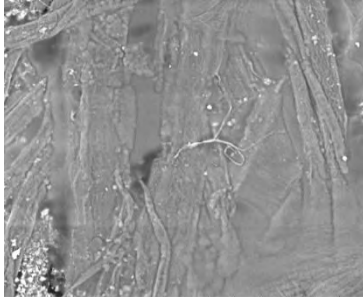
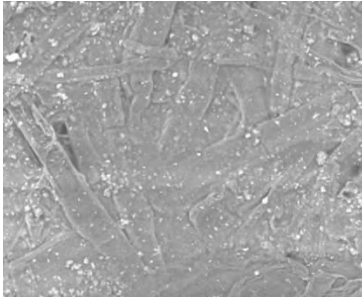
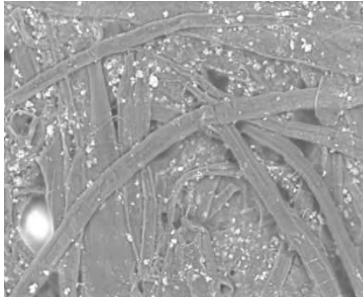
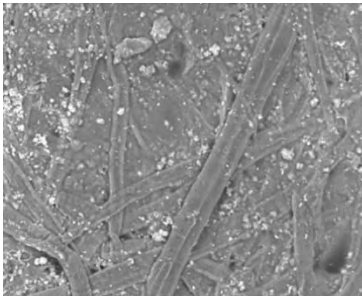
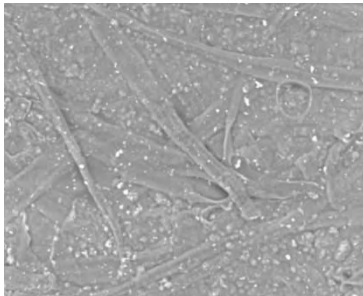
Gatto et al. (2019), avaliando o revestimento de papel cartão com quitosana (2%), verificaram resultados similares, em que a quitosana preencheu as fibras

celulósicas do papel e observou-se também que quanto maior o número de camadas, maior o preenchimento das fibras.

Petchwattana et al. (2021) produziram papéis para embalar pães revestidos com EVOH (álcool etileno vinílico) e verificaram para o papel sem revestimento as fibras entrelaçadas e espaçadas, enquanto para os papéis revestidos, verificou-se o preenchimento das fibras mostrando boa ligação interfacial entre polímero e papel.

Observando-se as Tabelas 16 e 17, não foi possível observar diferenças nas superfícies dos papéis revestidos, independentemente da relação AA:QUI e do número de camadas de revestimento e os papéis com incorporação de EEA utilizando-se a técnica de impressão (1 e 2 camadas). Possivelmente, o EEA foi absorvido pelos revestimentos com AA:QUI (devido ao caráter hidrofílico do ágar-ágar e quitosana) de forma que não foram observadas diferenças.

Tabela 15 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI).

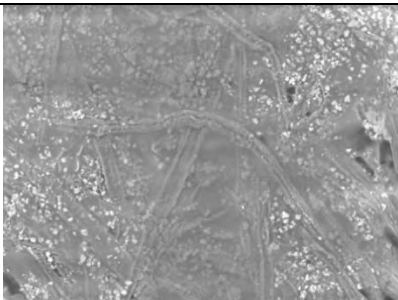
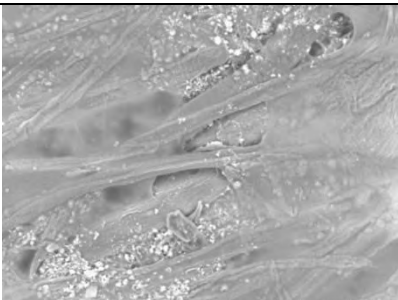
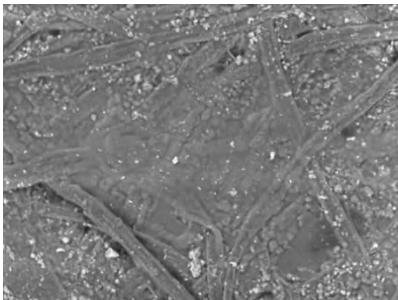
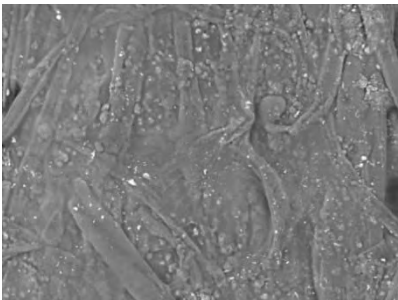
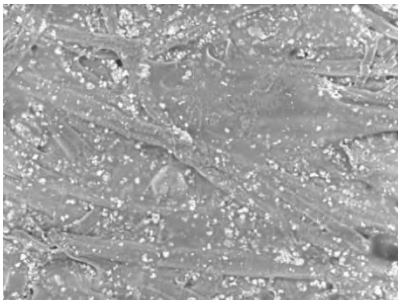
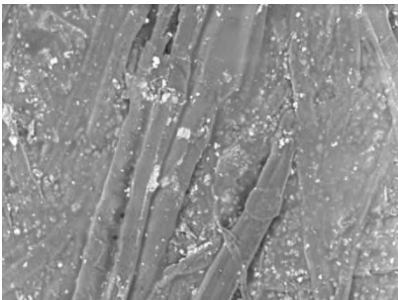
Relação AA:QUI	$N_{CP}$		
	0	1	2
0:0 (Controle)			
100:0			
50:50			
0:100			

Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 16 pode-se observar as micrografias da superfície do papel cartão revestido com as diversas camadas de polímero e uma única camada de impressão do extrato etanólico de alho, enquanto a Tabela 17 demonstra também as amostras

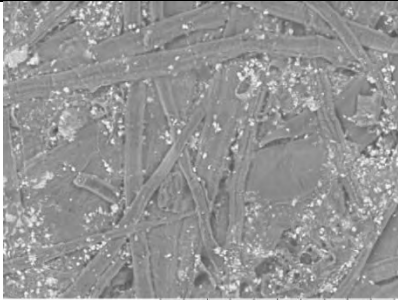
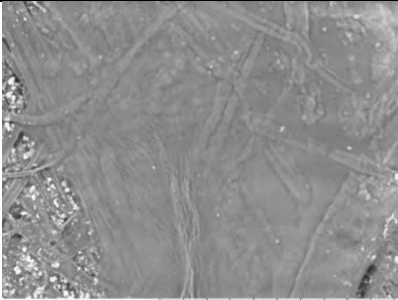
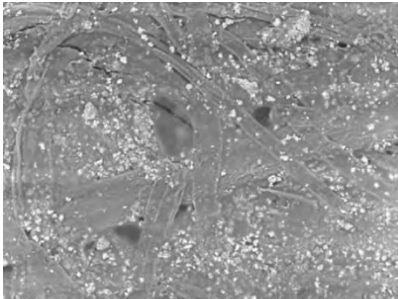
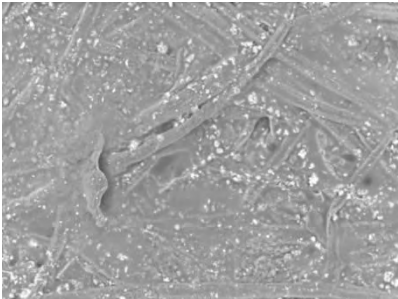
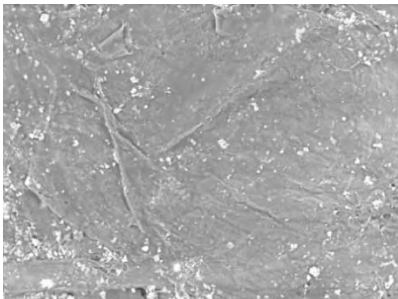
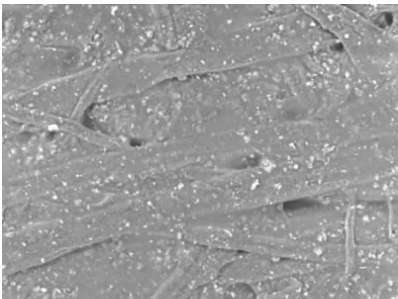
com os diversos revestimentos de polímero, porém com duas camadas de impressão do extrato etanólico.

Tabela 16 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com uma camada de impressão e com camada de impressão de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	
	1	2
100:0	 TA1C1C -1437 2022/12/29 HL D5.1 x500 200 um	 TA2C1C -1427 2022/12/29 HL D5.2 x500 200 um
50:50	 TB1C1C -1452 2022/12/29 HL D4.9 x500 200 um	 TB2C1C -1557 2023/01/09 HL D5.1 x500 200 um
0:100	 TQ1C1C -1458 2022/12/30 HL D5.1 x500 200 um	 TQ2C1C -1476 2022/12/30 HL D4.9 x500 200 um

Fonte: Própria autoria.

Tabela 17 - Micrografias de superfície dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com duas camadas de impressão de extrato etanólico de alho.

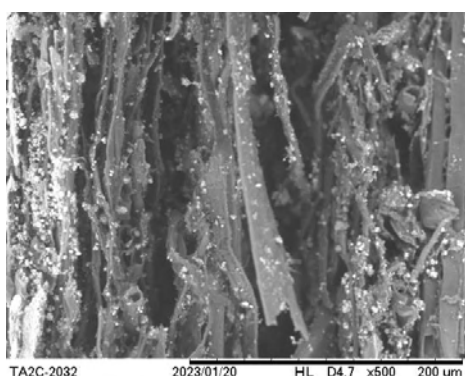
Relação AA:QUI	$N_{CP}$	
	1	2
100:0		
50:50		
0:100		

Fonte: Própria autoria.

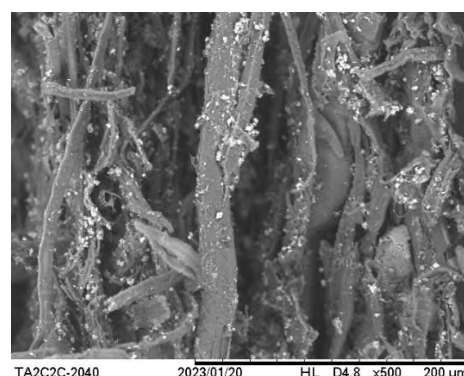
Como exemplo, na Figura 12 pode-se observar as micrografias da estrutura interna dos papéis com revestimento de 2 camadas e com impressão de 2 camadas de EAA. Não foram observadas diferenças entre os papéis revestidos e revestidos e impressos. Possivelmente, absorção do EEA ocorre apenas na camada mais superficial do papel. Para todos os papéis produzidos (diferentes números de camadas de revestimento e diferentes números de camadas impressas) também não foram observadas diferenças entre os papéis com revestimento e os com revestimento e impressão.

Fernandes et al. (2009), verificaram resultados semelhantes, para papéis revestidos, não sendo possível, avaliando-se o corte da secção transversal, observar a deposição do polímero nas fibras. Ainda segundo Fernandes et al. (2009), apenas com aumento excessivo de camadas (acima de 3 camadas) de revestimento foi possível visualizar um efeito em que o polímero parece “colar” as fibras do papel.

Figura 12 – (a) Micrografia da secção transversal do papel cartão revestido com 2 camadas de ágar-ágar e (b) micrografia da secção transversal do papel cartão revestido com 2 camadas de ágar-ágar e impresso com 2 camadas de EEA.



(a)



(b)

Fonte: Própria autoria.

### 5.2.5 Gramatura e espessura

De um modo geral, os valores das gramaturas (Tabela 18) dos papéis revestidos de polímeros naturais e os revestidos e com impressão de EEA foram significativamente superiores aos observados para o papel controle. De maneira similar, o aumento de camadas de impressão, para papéis revestidos apresentaram gramatura significativamente superior.

Ao analisar a espessura (Tabela 18), não se verificou diferenças significativas entre o papel controle e os papéis revestidos (independentemente da relação AA:QUI), possivelmente devido a absorção do polímero no interior das fibras. Por outro lado, observou-se com o aumento do número de camadas de revestimento o aumento da espessura. O processo de impressão do EEA, também provou alterações da espessura em relação aos papéis apenas com revestimento, entretanto, não foi possível estabelecer uma correlação.

De Fátima Silva et al. (2022) encontraram resultados semelhantes para papéis cartão revestidos de quitosana e óleo essencial de capim limão, em que o aumento do número de camadas causou aumento na gramatura e espessura dos papéis, que foram testados até o revestimento de 5 camadas.



Tabela 18 - Gramatura ( $\text{g/m}^2$ ) e espessura (mm) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar: quitosana, (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	Gramatura ( $\text{g/m}^2$ )	Espessura (mm)
0:0 (Controle)	0	0	$26,46 \pm 0,38$ *	$0,427 \pm 0,018$ *
100:0	1	0	$26,91 \pm 0,30$ <sup>BCa</sup>	$0,457 \pm 0,025$ <sup>Ba</sup>
	1	1	$27,13 \pm 0,16$ <sup>Aba</sup>	$0,435 \pm 0,027$ <sup>CDa</sup>
	1	2	$26,71 \pm 0,20$ <sup>Da</sup>	$0,417 \pm 0,016$ <sup>Eb</sup>
	2	0	$26,76 \pm 0,19$ <sup>CDb*</sup>	$0,476 \pm 0,084$ <sup>Aa</sup>
	2	1	$27,32 \pm 0,28$ <sup>Aa</sup>	$0,446 \pm 0,040$ <sup>BCa</sup>
	2	2	$26,81 \pm 0,30$ <sup>CDb</sup>	$0,424 \pm 0,017$ <sup>DEb</sup>
	50:50	1	0	$26,59 \pm 0,17$ <sup>Bb*</sup>
1		1	$26,94 \pm 0,42$ <sup>ABab</sup>	$0,417 \pm 0,021$ <sup>Db</sup>
1		2	$27,07 \pm 0,50$ <sup>Aa</sup>	$0,424 \pm 0,019$ <sup>CDa</sup>
2		0	$27,01 \pm 0,51$ <sup>Aab</sup>	$0,497 \pm 0,075$ <sup>Aa</sup>
2		1	$27,15 \pm 0,41$ <sup>Aa</sup>	$0,431 \pm 0,028$ <sup>BCb</sup>
2		2	$27,08 \pm 0,42$ <sup>Aab</sup>	$0,441 \pm 0,052$ <sup>Ba</sup>
0:100		1	0	$26,41 \pm 0,24$ <sup>Cb*</sup>
	1	1	$26,65 \pm 0,32$ <sup>BCb</sup>	$0,423 \pm 0,018$ <sup>Cb</sup>
	1	2	$26,97 \pm 0,46$ <sup>ABCa</sup>	$0,429 \pm 0,022$ <sup>Ca</sup>
	2	0	$26,82 \pm 0,24$ <sup>Ba</sup>	$0,493 \pm 0,079$ <sup>Aa</sup>
	2	1	$26,72 \pm 0,26$ <sup>Bb</sup>	$0,434 \pm 0,032$ <sup>BCb</sup>
	2	2	$27,19 \pm 0,34$ <sup>Aa</sup>	$0,443 \pm 0,039$ <sup>Ba</sup>

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

### 5.2.6 Propriedades mecânicas

Os valores observados para as propriedades mecânicas dos papéis cartão, determinadas no sentido transversal e no sentido longitudinal podem ser observadas nas Tabelas 19 e 20, respectivamente.

Tabela 19 – Tensão na ruptura (TR) e alongação (E) para o corte no sentido transversal dos papéis revestidos com diferentes números de camadas de polímeros ( $N_{CP}$ ) e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)
0:0 (Controle)	0	0	11,84 ± 0,38*	3,45 ± 0,32*
100:0	1	0	11,88 ± 0,58 <sup>Ab*</sup>	3,59 ± 0,67 <sup>Aa*</sup>
	1	1	10,45 ± 0,16 <sup>Bb</sup>	3,98 ± 0,34 <sup>Aa</sup>
	1	2	10,75 ± 0,12 <sup>Bb</sup>	3,83 ± 0,24 <sup>Aa</sup>
	2	0	11,65 ± 0,56 <sup>Ab*</sup>	3,68 ± 0,86 <sup>Aa*</sup>
	2	1	10,62 ± 0,31 <sup>Bb</sup>	3,75 ± 0,25 <sup>Aa</sup>
	2	2	10,63 ± 0,17 <sup>Bb</sup>	4,09 ± 0,34 <sup>Aa</sup>
	50:50	1	0	12,66 ± 0,19 <sup>Ba</sup>
1		1	12,01 ± 0,43 <sup>Ca</sup>	3,42 ± 0,17 <sup>ABb</sup>
1		2	11,72 ± 0,28 <sup>Da</sup>	3,37 ± 0,21 <sup>ABb</sup>
2		0	13,23 ± 0,23 <sup>Aa</sup>	3,59 ± 0,25 <sup>Aa*</sup>
2		1	11,75 ± 0,26 <sup>CDa</sup>	3,36 ± 0,25 <sup>ABb</sup>
2		2	11,44 ± 0,29 <sup>Da</sup>	3,33 ± 0,21 <sup>Bb</sup>
0:100	1	0	12,46 ± 0,29 <sup>Ba</sup>	3,69 ± 0,44 <sup>Aa*</sup>
	1	1	12,28 ± 0,11 <sup>Ba</sup>	3,55 ± 0,29 <sup>ABb</sup>
	1	2	11,86 ± 0,25 <sup>Ca</sup>	3,40 ± 0,18 <sup>Bb</sup>
	2	0	13,29 ± 0,16 <sup>Aa</sup>	3,27 ± 0,16 <sup>Ba*</sup>
	2	1	11,58 ± 0,31 <sup>Da</sup>	3,47 ± 0,28 <sup>ABb</sup>
	2	2	11,47 ± 0,20 <sup>Da</sup>	3,33 ± 0,16 <sup>Bb</sup>

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

Tabela 20 - Tensão na ruptura (TR) e alongação (E) para o corte no sentido longitudinal dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros e diferentes relações ágar-ágar:quitosana (AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	Tensão na ruptura (MPa)	Elongação (%)
0:0 (Controle)	0	0	23,75 ± 0,79*	1,43 ± 0,09*
100:0	1	0	22,38 ± 0,49 <sup>Bc</sup>	1,63 ± 0,14 <sup>Aa</sup>
	1	1	20,68 ± 0,64 <sup>Dc</sup>	1,61 ± 0,14 <sup>Aa</sup>
	1	2	21,46 ± 0,34 <sup>Cb</sup>	1,57 ± 0,09 <sup>Aa</sup>
	2	0	23,97 ± 0,77 <sup>Ac*</sup>	1,65 ± 0,29 <sup>Aa</sup>
	2	1	21,04 ± 0,46 <sup>CDc</sup>	1,63 ± 0,07 <sup>Aa</sup>
	2	2	21,08 ± 0,90 <sup>CDb</sup>	1,73 ± 0,13 <sup>Aa</sup>
	50:50	1	0	25,43 ± 0,42 <sup>Ab</sup>
1		1	23,84 ± 0,61 <sup>Cb</sup>	1,47 ± 0,18 <sup>ABCab</sup>
1		2	23,35 ± 0,41 <sup>Ca</sup>	1,35 ± 0,11 <sup>Cb</sup>
2		0	24,65 ± 0,52 <sup>Bb</sup>	1,60 ± 0,20 <sup>Aa*</sup>
2		1	23,84 ± 0,54 <sup>Ca</sup>	1,42 ± 0,07 <sup>BCb</sup>
2		2	23,47 ± 0,69 <sup>Ca</sup>	1,47 ± 0,08 <sup>ABCb</sup>
0:100	1	0	24,53 ± 0,59 <sup>Bb</sup>	1,61 ± 0,11 <sup>Aa*</sup>
	1	1	24,72 ± 0,41 <sup>Ba</sup>	1,35 ± 0,13 <sup>Cb</sup>
	1	2	23,50 ± 0,37 <sup>Ca</sup>	1,34 ± 0,10 <sup>Cb</sup>
	2	0	25,35 ± 0,37 <sup>Aa</sup>	1,52 ± 0,18 <sup>Aba*</sup>
	2	1	23,17 ± 0,58 <sup>Cb</sup>	1,40 ± 0,06 <sup>BCb</sup>
	2	2	23,16 ± 0,47 <sup>Ca</sup>	1,34 ± 0,09 <sup>Cc</sup>

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

Quando comparados os valores de tensão na ruptura entre os papéis cartão com mesma formulação de revestimento, os papéis revestidos com soluções filme-formadora à base de ágar-ágar (100:0) foram significativamente inferiores às

formulações revestidas com 50:50 (AA:QUI) e 0:100 (AA:QUI). Entretanto, não foi possível estabelecer uma correlação entre as diferentes relações de AA:QUI (diferentes números de camadas) e incorporação de EEA (diferentes camadas de impressão).

Os valores de alongação para papéis revestidos apresentaram algumas significativas em relação ao papel controle, de um modo geral foram superiores. Por outro lado, a impressão do EEA provocou a redução da alongação em relação aos papéis apenas revestidos, tornando os papéis revestidos e impressos menos flexíveis.

Rhim; Lee e Hong (2006), avaliaram propriedades mecânicas de papel cartão (180g/m<sup>2</sup>) revestido de alginato e proteína de soja e verificaram valores significativamente inferiores de tração para papéis cartão revestidos e alongação (%) superior ao papel cartão sem revestimento. A proteína de soja foi o revestimento que mais afetou a tração. Segundo os autores, a fibra de celulose se torna mais inchada com a adição de revestimento, tornando o sistema maleável e redução da tração necessária para o rompimento.

Shankar e Rhim (2018), avaliaram o efeito do revestimento de uma blenda ternária em papel de embrulho para alimentos, adicionada de extrato de semente de uva. Os autores verificaram diferenças significativas entre o papel não revestido e papel revestido com polímero. A tração aumentou de 32,1 ± 10,2 MPa para 43,4 ± 4,1; 49,0 ± 4,9 e 47,1 ± 7,2 MPa para papel revestido com espessuras de revestimento variadas (menor para maior). Os valores encontrados pelos autores são superiores ao deste trabalho, pois se trata de diferentes materiais, porém a aplicação de polímero como revestimento também aumentou a os valores de tração.

A impressão de uma e duas camadas de EEA provocou redução à tração na ruptura em todas as formulações. Não há na literatura trabalhos com impressão de compostos ativos em papel cartão revestido, porém alguns estudos analisaram a incorporação de compostos ativos na solução filmogênica antes do revestimento, como é o caso de Nurul Syahida et al. (2020), que avaliaram a incorporação de óleo essencial de capim limão em gelatina para revestimento de papel cartão, obtendo que o aumento de concentração de óleo essencial causou redução nas propriedades mecânicas, isso devido à interação do óleo essencial com as cadeias dos polímeros. Com isso, pode-se observar que o mesmo ocorreu com a impressão do EEA, em que

pode ter ocorrido um enfraquecimento das fibras do sistema pelo solvente presente no extrato.

### 5.2.7 Permeabilidade à gordura

Os números kit referentes à permeabilidade à gordura dos papéis controle (sem revestimento), revestidos, e revestidos e impressos com EEA podem ser observados na Tabela 21.

Tabela 21 – Número Kit referente à permeabilidade à gordura dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	Número Kit
0:0 (Controle)	0	0	3
100:0	1	0	5
	1	1	5
	1	2	4
	2	0	6
	2	1	5
	2	2	5
	2	2	5
50:50	1	0	8
	1	1	6
	1	2	6
	2	0	10
	2	1	7
	2	2	7
	2	2	7
0:100	1	0	8
	1	1	7
	1	2	6
	2	0	11
	2	1	6
	2	2	6
	2	2	6

Fonte: Própria autoria.

Pode-se observar que o papel controle (sem revestimento) possui baixa barreira à gordura, porém ao aplicar um polímero a barreira à gordura aumenta. Verificou-se ainda que o aumento do número de camadas de revestimento com polímeros naturais provocou melhoria das propriedades de barreira à gordura (número kit mais alto).

O revestimento de ágar-ágar mostrou-se o menos eficiente, enquanto o revestimento de blenda é intermediário e o de quitosana mostrou-se superior em barreira à gordura, isso ocorre pela interação dos grupos catiônicos da quitosana com os grupos aniônicos dos lipídeos, promovendo a retenção da gordura ((HAM-PICHAVANT et al., 2005). No caso do revestimento com blends (AA:QUI, 50:50) as propriedades de barreira foram intermediárias aos papéis revestidos apenas com AA ou QUI.

Gatto et al. (2019), para papel cartão recoberto com uma camada de solução filme-formadora à base de quitosana (2%, quitosana com 48% de desacetilação), verificaram barreira à gordura superior (número do kit = 12) à observada neste trabalho, independente da formulação ou número de camadas de revestimento e impressão. Porém a gramatura encontrada para este sistema foi de  $252,40 \pm 1,93$  g/m<sup>2</sup>, sendo superior à do presente trabalho.

De Fátima Silva et al. (2022) observaram elevada barreira à gordura (número do kit= 12), apenas para papéis cartão revestidos com quitosana (3%) e aplicação de 5 camadas, para quitosana 2% com uma e três camadas os autores observaram valores dos kits de 10 e 11. Por outro lado, para papéis revestidos com soluções filme-formadoras à base de quitosana (1%) obtiveram número de kit igual à 5 com revestimento de uma camada, ou seja, baixa resistência a gordura. A espessura do sistema avaliado foi de  $400 \pm 0$  µm, ou seja, inferior aos valores encontrados neste trabalho (variaram de 417 a 493 µm).

Em relação aos papéis recobertos e impressos com EEA, a incorporação do EEA provocou redução da barreira à gordura. Possivelmente, os resultados estão relacionados com as características mais hidrofóbicas do extrato.

### **5.2.8 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)**

A água tem papel importante nas reações de degradação dos alimentos, por isso é importante que as embalagens tenham uma baixa permeabilidade ao vapor de água

(CAZÓN et al., 2022). Os valores de permeabilidade ao vapor de água dos papéis revestidos e revestidos com impressão podem ser observados na Tabela 23.

O papel controle apresentou maior permeabilidade ao vapor de água (Tabela 23), possivelmente os resultados estão relacionados com a característica porosa dos mesmos, que permite a passagem de vapor de água. Comparando-se a permeabilidade ao vapor de água (Tabela 22) do papel controle (sem revestimento) com a permeabilidade dos papéis cartão revestidos, todas as formulações foram significativamente inferiores à permeabilidade ao vapor de água do papel cartão controle, ou seja, o revestimento preencheu os espaços entre as fibras e aumentou a barreira ao vapor de água dos papéis com revestimento.

Os revestimentos à base de quitosana apresentaram menores valores de permeabilidade ao vapor de água, enquanto revestimento com blenda (AA:QUI, 50:50) apresentaram valores de PVA intermediário e o revestimento à base de ágar-ágar foi o que apresentou menor barreira ao vapor de água. O aumento do número de camadas aumentou significativamente a barreira ao vapor de água, porém a utilização de camadas de impressão EEA, reduziu o valor de permeabilidade ao vapor de água.

Rhim, Lee e Hong (2006), avaliaram a permeabilidade ao vapor de água de papel cartão não revestido ( $3,6 \pm 0,2 \text{ g.m/m}^2\text{s.Pa}$ ) e papel cartão revestido de alginato e proteínas de soja, neste caso, a adição de alginato ( $3,9 \pm 0,6 \text{ g.m/m}^2\text{s.Pa}$ ) aumentou a permeabilidade ao vapor de água, enquanto a proteína de soja ( $3,1 \pm 0,1 \text{ g.m/m}^2\text{s.Pa}$ ) teve efeito contrário, reduzindo o valor de permeabilidade.

Tabela 22 – Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar: quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	PVA ( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{KPa}^{-1}$ )
0:0 (Controle)	0	0	$0,30 \pm 0,03^*$
100:0	1	0	$0,16 \pm 0,02^{Aa}$
	1	1	$0,15 \pm 0,03^{Aa}$
	1	2	$0,10 \pm 0,07^{Aa}$
	2	0	$0,13 \pm 0,05^{Aa}$
	2	1	$0,16 \pm 0,03^{Ab}$
	2	2	$0,11 \pm 0,09^{Aa}$
	50:50	1	0
1		1	$0,17 \pm 0,04^{BCa}$
1		2	$0,17 \pm 0,12^{BCa}$
2		0	$0,27 \pm 0,17^{Ab*}$
2		1	$0,24 \pm 0,03^{ABa}$
2		2	$0,05 \pm 0,01^{Db}$
0:100		1	0
	1	1	$0,07 \pm 0,13^{CDb}$
	1	2	$0,09 \pm 0,02^{BCa}$
	2	0	$0,35 \pm 0,04^{Ab*}$
	2	1	$0,02 \pm 0,00^{Dc}$
	2	2	$0,10 \pm 0,04^{BCa}$

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

### 5.2.9 Capacidade de absorção de água (Cobb Teste)

Os valores obtidos para capacidade de absorção de água podem ser observados na Tabela 23. Para algumas formulações, os valores de absorção de água não apresentaram diferença significativa em relação ao papel controle (sem revestimento).



Em contrapartida, alguns valores foram significativamente superiores aos observados para o papel sem revestimento (controle). Redução significativa da capacidade de absorção de água foi observada apenas para os papéis revestidos quitosana (AA:QUI, 0:100).

Segundo Mostafavi e Zaeim (2020), o ágar-ágar possui alta sensibilidade a água, explicando sua alta capacidade de absorção de água e dificuldade de sua aplicação em formulações puras. Porém essa desvantagem pode ser melhorada com a combinação de outro polímero (blenda).

Os resultados foram similares aos observados por De Fátima Silva et al. (2022), observou-se que o papel cartão revestido de quitosana em concentração de 2% e 3%, reduziram a capacidade de absorção de água de acordo com o aumento do número de camadas.

Em relação a incorporação do extrato etanólico utilizando-se a técnica de impressão, não verificou-se mudança na capacidade de absorção de água entre os papéis recobertos e recobertos e impressos, considerando-se a mesma formulação, mesmo com diferentes números de camada de impressão. Possivelmente os resultados, estão relacionados com as características hidrofílicas dos polímeros utilizados. Aparentemente, o extrato é absorvido na camada de polímeros sem atingir as fibras dos papéis.

Cervi (2016) incorporou extrato etanólico de cúrcuma e extrato etanólico de própolis em soluções de quitosana e gelatina (blenda) para o revestimento de papéis cartão e verificou redução da capacidade de absorção de água em relação à papéis revestidos com polímeros sem a incorporação dos extratos. Como a incorporação foi realizada no polímero para posteriormente ser espalhada, houve um preenchimento das fibras pelo polímero e extrato, ou seja, o caráter hidrofóbico dos extratos pode ter influenciado no resultado final.

Tabela 23 – Capacidade de absorção de água (Cabs) dos papéis revestidos com diferentes números de camadas (N<sub>CP</sub>) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão (N<sub>IMP</sub>) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	N <sub>CP</sub>	N <sub>IMP</sub>	Cabs (g/m <sup>2</sup> )
0:0 (Controle)	0	0	43,00 ± 1,50*
100:0	1	0	46,22 ± 4,89B <sup>Ca*</sup>
	1	1	43,67 ± 4,21 <sup>Ca</sup>
	1	2	47,89 ± 3,30 <sup>Ab<sup>a</sup></sup>
	2	0	44,44 ± 4,03 <sup>BCa*</sup>
	2	1	46,00 ± 4,00 <sup>BCa</sup>
	2	2	50,56 ± 3,36 <sup>Aa</sup>
	50:50	1	0
1		1	40,78 ± 3,07 <sup>ABa</sup>
1		2	39,00 ± 1,80 <sup>ABb</sup>
2		0	40,22 ± 5,09A <sup>Bab*</sup>
2		1	39,33 ± 2,74 <sup>ABb</sup>
2		2	37,67 ± 4,47 <sup>Bb</sup>
0:100		1	0
	1	1	36,00 ± 2,00 <sup>Ab</sup>
	1	2	37,89 ± 3,89 <sup>Ab</sup>
	2	0	37,33 ± 5,74 <sup>Ab</sup>
	2	1	37,56 ± 1,51 <sup>Ab</sup>
	2	2	36,00 ± 2,83 <sup>Ab</sup>

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

### 5.2.10 Ângulo de contato

Pode-se observar que o ângulo de contato (Tabela 24) para o papel controle foi significativamente superior em relação aos papéis com revestimento independentemente da relação AA:QUI utilizada no revestimento ou da incorporação

do EEA. Entretanto, os papéis recobertos com 50:50 e 0:100 apresentaram valores maiores de ângulo de contato, ou seja, foram menos hidrofílicos que os papéis recobertos com 100:0, independente da impressão com EEA. Os resultados estão relacionados com o caráter hidrofílico dos polímeros utilizados.

Mesmo obtendo resultados com ângulos inferiores a  $90^\circ$ , caracterizando materiais com caráter hidrofílico, os valores de ângulo de contato das blendas, principalmente as formulações com 2 camadas de solução filmogênica, apresentaram os valores mais altos, mostrando-se mais hidrofóbico que os valores dos papéis cartão revestidos de ágar-ágar e de quitosana.

Para que a superfície seja considerada hidrofóbica é necessário que o ângulo de contato seja maior que  $90^\circ$  (NURUL SYAHIDA et al., 2020), o que não aconteceu em nenhuma das formulações, portanto este material não seria adequado para alimentos com alto teor de água.

Nurul et al. (2020) avaliaram o ângulo de contato para papéis cartão revestidos de gelatina, óleo de palma e incorporados de óleo essencial de capim limão. Para o papel controle (sem revestimento), verificou-se valor de  $67 \pm 3$  para o ângulo de contato e os papéis cartão revestidos e incorporados de óleo essencial atingiram valores de  $108 \pm 5$  a  $125 \pm 2$ , aumentando conforme o aumento da concentração de óleo incorporada, devido ao caráter hidrofóbico do óleo de palma.

Tabela 24 – Ângulo de contato dos papéis revestidos com diferentes números de camadas ( $N_{CP}$ ) de polímeros (diferentes relações ágar-ágar:quitosana, AA:QUI) e com diferentes números de camada de impressão ( $N_{IMP}$ ) de extrato etanólico de alho.

Relação AA:QUI	$N_{CP}$	$N_{IMP}$	Ângulo de contato
0:0 (Controle)	0	0	108,08 ± 3,71*
100:0	1	0	43,67 ± 4,76 <sup>Ac</sup>
	1	1	24,89 ± 1,97 <sup>Cc</sup>
	1	2	25,09 ± 1,40 <sup>Cb</sup>
	2	0	27,13 ± 2,08 <sup>Bb</sup>
	2	1	26,57 ± 2,06 <sup>BCb</sup>
	2	2	29,44 ± 2,90 <sup>BCb</sup>
50:50	1	0	87,39 ± 4,54 <sup>Aa</sup>
	1	1	75,46 ± 9,06 <sup>Ba</sup>
	1	2	26,03 ± 1,65 <sup>Db</sup>
	2	0	82,47 ± 7,44 <sup>Aa</sup>
	2	1	65,64 ± 7,65 <sup>Ca</sup>
	2	2	84,89 ± 3,41 <sup>Aa</sup>
0:100	1	0	82,38 ± 7,57 <sup>Ab</sup>
	1	1	58,10 ± 4,05 <sup>Bb</sup>
	1	2	84,24 ± 2,22 <sup>Aa</sup>
	2	0	78,97 ± 6,79 <sup>Aa</sup>
	2	1	62,47 ± 5,86 <sup>Ba</sup>
	2	2	84,63 ± 3,02 <sup>Aa</sup>

Nota: Letras maiúsculas (comparação entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI) na mesma coluna, indicam diferença estatística. Letras minúsculas diferentes, entre revestimentos com a mesma relação AA:QUI e o mesmo número de camadas de impressão, indicam diferença significativa. As diferenças entre as médias foram determinadas utilizando-se o teste de Duncan ( $p < 0,05$ ). As médias seguidas de \* indicam que não diferem significativamente quando comparadas à média do papel cartão controle. Fonte: Própria autoria.

### 5.2.11 Caracterização antioxidante dos papéis cartão revestidos e impressos

Após extração dos compostos antioxidantes presentes no papel cartão apenas revestido e no papel cartão revestido e impresso, foram analisadas a concentração de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante pelo método FRAP (Tabela 25).

Tabela 25 – Avaliação antioxidante do papel cartão impresso.

Tratamento	Análise	Resultados
Revestido e sem impressão	Concentração de compostos Fenólicos totais	0,29 ± 0,00 a 0,46 ± 0,02 mg de ácido gálico equivalente/ g de amostra seca
	FRAP	Não foi possível avaliar (abaixo da curva padrão)
	Concentração de compostos Fenólicos totais	0,33 ± 0,01 a 0,47 ± 0,02 mg de ácido gálico equivalente/ g de amostra seca
Revestido e com impressão	FRAP	0,04 ± 0,01 a 0,05 ± 0,01 µmol de trolox equivalente/ g de amostra seca

Fonte: Própria autoria.

Cervi (2016) avaliou a incorporação de extratos etanólicos de cúrcuma e própolis em soluções filmogênicas de gelatina e quitosana (blenda) para revestimento de papel cartão. A autora verificou elevadas concentrações de compostos fenólicos (185 mg de ácido gálico/ g de extrato seco – extrato de própolis e 33 mg de ácido gálico/ g de extrato seco – extrato de cúrcuma) para os extratos puros e ao aplicar nos papéis cartão houve redução aproximada de 99% para o extrato de própolis e de 95,5% para o extrato de cúrcuma, porém mantiveram a capacidade antioxidante. A redução significativa ocorre pelo modo de incorporação do extrato (anterior à secagem).

## 6 Conclusão

Dentre os polímeros utilizados para revestimento do papel cartão, as propriedades avaliadas indicaram que os revestimentos à base de quitosana apresentaram propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade à gordura) e propriedades mecânicas superiores às observadas para as demais relações AA:QUI, enquanto a sua capacidade de absorção de água foi reduzida com a utilização de revestimento à base de quitosana. Em todas as relações AA:QUI, o aumento do número de camadas de revestimento de polímero (1 para 2 camadas), aumentou as propriedades de barreira à absorção de água, barreira à gordura e propriedades mecânicas.

A incorporação de extrato etanólico de alho não interferiu nos parâmetros de cor dos papéis cartão, evitando que o consumidor possa perceber qualquer alteração. Propriedades de homogeneidade e microestrutura não foram alteradas com a incorporação de extratos. As propriedades mecânicas, capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água foram alteradas negativamente devido seu caráter hidrofílico, ou seja, obtiveram valores inferiores para propriedades de tração e superiores para capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água.

Verificou-se que os papéis revestidos e com incorporação de EEA utilizando-se a técnica de impressão, apresentaram potencial antioxidante.

A técnica de impressão pode ser uma alternativa promissora para a incorporação de compostos ativos, visando-se funcionalidades diferentes, em papéis revestidos, que pode evitar a degradação destes compostos ao serem incorporados diretamente nos polímeros previamente à secagem.

## 7 Referências Bibliográficas

ALISTE, Antonio J.; DEL-MASTRO, Nélide L. **Efeito da radiação gama na viscosidade de ágar para uso na indústria alimentícia**. [s.l: s.n.].

ANTHONY, Renil; XIANG, Zhouyang; RUNGE, Troy. Paper coating performance of hemicellulose-rich natural polymer from distiller's grains. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 89, p. 240–245, 2015. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.09.013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. **Estudo ABRE macroeconômico da embalagem e cadeia de consumo**. 2021.

ASTM. D 646-96: Standard Test Method for Grammage of Paper and Paperboard (Mass Per Unit Area). **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2001.

ASTM. D724-99: Standard Test Method for Surface Wettability of Paper (Angle-of-Contact Method). **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2003. DOI: 10.1520/D0724.

ASTM. D3285-93: Standard Test Method for Water Absorptiveness of Nonbibulous Paper and Paperboard (Cobb Test). **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2005. DOI: 10.1520/D3285-93R05.

ASTM. D685-93: Standard Practice for Conditioning Paper and Paper Products for Testing. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2007. DOI: 10.1520/D0685-93R07.

ASTM. E96/E96M: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2010. DOI: 10.1520/E0096\_E0096M-10.

ASTM. D828 – 16e1: Standard Test Method for Tensile Properties of Paper and Paperboard Using Constant-Rate-of-Elongation Apparatus 1. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/D0828-16E01.

BENZIE, Iris F. F.; STRAIN, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP assay. **Analytical Biochemistry**, [S. l.], v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996. DOI: 10.1006/abio.1996.0292.

BOONPENG, Suwannaporn; SIRIPONGVUTIKORN, Sunisa; SAE-WONG, Chutha; SUTTHIRAK, Pornpong. The antioxidant and anti-cadmium toxicity properties of garlic extracts. **Food Science and Nutrition**, [S. l.], v. 2, n. 6, p. 792–801, 2014. DOI: 10.1002/fsn3.164.

BORGES, Josiane Gonçalves; GARCIA, Vitor Augusto dos Santos; OSIRO, Denise; CARVALHO, Rosemary Aparecida De. Printing ethanol pomegranate extract in films by inkjet technology. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 140, n. July, p. 111643, 2019. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111643.

BORLINGHAUS, Jan; ALBRECHT, Frank; GRUHLKE, Martin C. H.; NWACHUKWU, Ifeanyi D.; SLUSARENKO, Alan J. Allicin: Chemistry and biological properties.

**Molecules**, [S. l.], v. 19, n. 8, p. 12591–12618, 2014. DOI: 10.3390/molecules190812591.

BOZIN, Biljana; MIMICA-DUKIC, Neda; SAMOJLIK, Isidora; GORAN, Anačkov; IGIC, Ruzica. Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum* L., Alliaceae). **Food Chemistry**, [S. l.], v. 111, n. 4, p. 925–929, 2008. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.04.071.

BRODNJAK, Urška Vrabič. Experimental investigation of novel curdlan/chitosan coatings on packaging paper. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 112, p. 86–92, 2017. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.06.030.

BUANZ, Asma B. M.; BELAUNDE, Claudia C.; SOUTARI, Nina; TULEU, Catherine; GUL, Mine Orlu; GAISFORD, Simon. Ink-jet printing versus solvent casting to prepare oral films: Effect on mechanical properties and physical stability. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 494, n. 2, p. 611–618, 2015. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2014.12.032.

BUANZ, Asma B. M.; SAUNDERS, Mark H.; BASIT, Abdul W.; GAISFORD, Simon. Preparation of personalized-dose salbutamol sulphate oral films with thermal ink-jet printing. **Pharmaceutical Research**, [S. l.], v. 28, n. 10, p. 2386–2392, 2011. DOI: 10.1007/s11095-011-0450-5.

CALVERT, P. **Inkjet printing for materials and devices**. **Chemistry of Materials**, 2001. DOI: 10.1021/cm0101632.

CAMPA-SIQUEIROS, Paola I.; VARGAS-ARISPURO, Irasema; QUINTANA-OWEN, Patricia; FREILE-PELEGRÍN, Yolanda; AZAMAR-BARRIOS, José A.; MADERA-SANTANA, Tomás J. Physicochemical and transport properties of biodegradable agar films impregnated with natural semiochemical based-on hydroalcoholic garlic extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 151, p. 27–35, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.158.

CARO, Nelson; MEDINA, Estefanía; DÍAZ-DOSQUE, Mario; LÓPEZ, Luis; ABUGOCH, Lilian; TAPIA, Cristian. Novel active packaging based on films of chitosan and chitosan/quinoa protein printed with chitosan-tripolyphosphate-thymol nanoparticles via thermal ink-jet printing. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 52, p. 520–532, 2016. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.07.028.

CAVALCANTI, Vytória Piscitelli et al. Solvent mixture optimization in the extraction of bioactive compounds and antioxidant activities from garlic (*Allium sativum* L.). **Molecules**, [S. l.], v. 26, n. 19, 2021. DOI: 10.3390/molecules26196026.

CAZÓN, Patricia; MORALES-SANCHEZ, Eduardo; VELAZQUEZ, Gonzalo; VÁZQUEZ, Manuel. Measurement of the Water Vapor Permeability of Chitosan Films: A Laboratory Experiment on Food Packaging Materials. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 99, n. 6, p. 2403–2408, 2022. DOI: 10.1021/acs.jchemed.2c00449.

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.** 2016. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga, 2016.

CHAUDHARY, Babita U.; LINGAYAT, Shweta; BANARJEE, Ashis Narayan; KALE, Ravindra D. Preparation and Characterization of Antioxidant, Antimicrobial, and UV-Light Protection Film Based on Poly (vinyl alcohol) and Garlic Peel Extract. **Waste and Biomass Valorization**, [S. l.], n. 0123456789, 2022. DOI: 10.1007/s12649-022-01804-y.

CHEN, Cun; LIU, Chun Hong; CAI, Jing; ZHANG, Wei; QI, Wei Liang; WANG, Zheng; LIU, Zhi Bin; YANG, Yi. Broad-spectrum antimicrobial activity, chemical composition and mechanism of action of garlic (*Allium sativum*) extracts. **Food Control**, [S. l.], v. 86, p. 117–125, 2018. DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.11.015.

CHOLLAKUP, Rungsima; KONGTUD, Wuttinant; SUKATTA, Udomlak; PREMCHOOKIAT, Maneenuch; PIRIYASATITS, Kanyanut; NIMITKEATKAI, Hataitip; JARERAT, Amnat. Eco-friendly rice straw paper coated with longan (*Dimocarpus longan*) peel extract as bio-based and antibacterial packaging. **Polymers**, [S. l.], v. 13, n. 18, 2021. DOI: 10.3390/polym13183096.

DE ABREU, D. A. Pereira; CRUZ, J. M.; LOSADA, P. Paseiro. Active and Intelligent Packaging for the Food Industry. **Food Reviews International**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 146–187, 2012. DOI: 10.1080/87559129.2011.595022.

DE FÁTIMA SILVA, Mariangela; MACIEL, Vinicius Borges Vieira; NOLETTO, Ana Paula Reis; VENTURINI, Anna Cecilia; DE CARVALHO, Rosemary Aparecida; YOSHIDA, Cristiana Maria Pedroso. Chitosan active coating on paperboard surface forming an anti-insect grain-based food packaging. **Packaging Technology and Science**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 361–372, 2022. DOI: 10.1002/pts.2634.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 98, n. 2, p. 704–710, 2005. DOI: 10.1002/app.21754.

DIN, Muhammad Imran; GHAFAR, Tayabba; NAJEEB, Jawayria; HUSSAIN, Zaib; KHALID, Rida; ZAHID, Hafsa. **Potential perspectives of biodegradable plastics for food packaging application-review of properties and recent developments.** **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment** Taylor and Francis Ltd., 2020. DOI: 10.1080/19440049.2020.1718219.

DOS SANTOS, Paula Correia Medeiros; DA SILVA, Larissa Morais Ribeiro; MAGALHAES, Francisco Ernani Alves; CUNHA, Fernando Eugenio Teixeira; FERREIRA, Maria Jaiana Gomes; DE FIGUEIREDO, Evânia Altina Teixeira. Garlic (*Allium sativum* L.) peel extracts: From industrial by-product to food additive. **Applied Food Research**, [S. l.], v. 2, n. 2, 2022. DOI: 10.1016/j.afres.2022.100186.

DU, Zhonghui; YU, Xinhong; HAN, Yanchun. Inkjet printing of viscoelastic polymer inks. **Chinese Chemical Letters**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 399–404, 2018. DOI: 10.1016/j.ccllet.2017.09.031.

ELEFTHERIADIS, Georgios K. et al. Inkjet printing of a thermolabile model drug onto FDM-printed substrates: formulation and evaluation. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [S. l.], v. 46, n. 8, p. 1253–1264, 2020. DOI: 10.1080/03639045.2020.1788062.

EL-WAKIL, Nahla A.; HASSAN, Enas A.; ABOU-ZEID, Ragab E.; DUFRESNE, Alain. Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 124, p. 337–346, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.01.076.

FENNEMA, Owen R.; DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L. **Fennema's Food Chemistry**. 4<sup>a</sup> ed. [s.l.: s.n.].

FERNANDES, Susana C. M.; FREIRE, Carmen S. R.; SILVESTRE, Armando J. D.; NETO, Carlos Pascoal; GANDINI, Alessandro; DESBRIÉRES, Jacques; BLANC, Sylvie; FERREIRA, Rute A. S.; CARLOS, Luís D. A study of the distribution of chitosan onto and within a paper sheet using a fluorescent chitosan derivative. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 78, n. 4, p. 760–766, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.06.012.

FREILE-PELEGRÍN, Y.; MADERA-SANTANA, T.; ROBLEDO, D.; VELEVA, L.; QUINTANA, P.; AZAMAR, J. A. Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 92, n. 2, p. 244–252, 2007. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.005.

GATTO, Mariane; OCHI, Deise; YOSHIDA, Cristiana Maria Pedroso; DA SILVA, Classius Ferreira. Study of chitosan with different degrees of acetylation as cardboard paper coating. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 210, n. January, p. 56–63, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.053.

GENINA, Natalja et al. Tailoring controlled-release oral dosage forms by combining inkjet and flexographic printing techniques. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 615–623, 2012. DOI: 10.1016/j.ejps.2012.07.020.

GENINA, Natalja; FORS, Daniela; PALO, Mirja; PELTONEN, Jouko; SANDLER, Niklas. Behavior of printable formulations of loperamide and caffeine on different substrates - Effect of print density in inkjet printing. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 453, n. 2, p. 488–497, 2013. a. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2013.06.003.

GENINA, Natalja; JANSSEN, Eva Maria; BREITENBACH, Armin; BREITKREUTZ, Jörg; SANDLER, Niklas. Evaluation of different substrates for inkjet printing of rasagiline mesylate. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [S. l.], v. 85, n. 3 PART B, p. 1075–1083, 2013. b. DOI: 10.1016/j.ejpb.2013.03.017.

GONCAGUL, AYZAZ, EROL, Gulsen. **Antimicrobial Effect of Garlic and Traditional Medicine.pdf**. **Journal of animal and Veterinary Advances**, 2010.

HAMDANI, Syeda Shamila; LI, Zhao; RUOQI, Ping; ROLLEND, Emily; RABNAWAZ, Muhammad. Oxygen and water vapor barrier properties of polyvinyl alcohol and zein

bilayer-coated paper. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 139, n. 7, 2022. DOI: 10.1002/app.51707.

HAM-PICHAVANT, F.; SÈBE, G.; PARDON, P.; COMA, V. Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 61, n. 3, p. 259–265, 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.01.020.

JANG, Hyun Joo; LEE, Hyun Jin; YOON, Dong Kyu; JI, Da Som; KIM, Ji Han; LEE, Chi Ho. Antioxidant and antimicrobial activities of fresh garlic and aged garlic by-products extracted with different solvents. **Food Science and Biotechnology**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 219–225, 2018. DOI: 10.1007/s10068-017-0246-4.

JANSSEN, Eva Maria; SCHLIEPHACKE, Ralf; BREITENBACH, Armin; BREITKREUTZ, Jörg. Drug-printing by flexographic printing technology - A new manufacturing process for orodispersible films. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 441, n. 1–2, p. 818–825, 2013. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2012.12.023.

JOHNSON, Momoh; OLALEYE, Oluremi; KOLAWOLE, Odetunde. Antimicrobial and Antioxidant Properties of Aqueous Garlic (*Allium sativum*) Extract against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*. **British Microbiology Research Journal**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 1–11, 2016. DOI: 10.9734/bmrj/2016/24095.

JOHNSTON, James H.; MORAES, John; BORRMANN, Thomas. Conducting polymers on paper fibres. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 153, n. 1–3, p. 65–68, 2005. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.07.138.

JOSHI, Akshay V.; BANDYOPADHYAY, Swati. Effect of ink transfer on print mottle in shrink films. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 205–213, 2015. DOI: 10.1007/s11998-014-9628-1.

KALLEL, Fatma; DRISS, Dorra; CHAARI, Fatma; BELGHITH, Lilia; BOUAZIZ, Fatma; GHORBEL, Raoudha; CHAABOUNI, Semia Ellouz. Garlic (*Allium sativum* L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: Influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 62, p. 34–41, 2014. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.07.047.

KHWALDIA, Khaoula; ARAB-TEHRANY, Elmira; DESOBRY, Stephane. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 82–91, 2010. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x.

KHWALDIA, Khaoula; BASTA, Altaf H.; ALOUI, Hajer; EL-SAIED, Houssni. Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 99, n. 2014, p. 508–516, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.086.

KJELLGREN, Henrik; GÄLLSTEDT, Mikael; ENGSTRÖM, Gunnar; JÄRNSTRÖM, Lars. Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 65, n. 4, p. 453–460, 2006. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.02.005.

KONDO, Tetsuo; KOSCHELLA, Andreas; HEUBLEIN, Brigitte; KLEMM, Dieter; HEINZE, Thomas. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3-mono-O-methyl cellulose. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 343, n. 15, p. 2600–2604, 2008. DOI: 10.1016/j.carres.2008.06.003.

KROCHTA, J. M. Food Packaging. Em: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (org.). **Handbook of Food Engineering**. [s.l.] : CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.

KUAI, Lingyun; LIU, Fei; CHIOU, Bor Sen; AVENA-BUSTILLOS, Roberto J.; MCHUGH, Tara H.; ZHONG, Fang. Controlled release of antioxidants from active food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 120, n. June, p. 106992, 2021. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106992.

KUTAWA, Abdulaziz Bashir; DANLADI, Musa Daniel; HARUNA, Aisha. Antifungal Activity of Garlic (*Allium sativum*) Extract on Some Selected Fungi. **Journal of Medicinal Herbs and Ethnomedicine**, [S. l.], v. 4, p. 12–14, 2018. DOI: 10.25081/jmhe.2018.v4.3383.

LAINE, Christiane et al. Hydroxyalkylated xylans - Their synthesis and application in coatings for packaging and paper. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 44, p. 692–704, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.08.033.

LIAQAT, Atif; ZAHOOOR, Tahir; ATIF RANDHAWA, Muhammad; SHAHID, Muhammad. Characterization and antimicrobial potential of bioactive components of sonicated extract from garlic (*Allium sativum*) against foodborne pathogens. **Journal of Food Processing and Preservation**, [S. l.], v. 43, n. 5, 2019. DOI: 10.1111/jfpp.13936.

LU, Xiaonan; ROSS, Carolyn F.; POWERS, Joseph R.; ASTON, D. Eric; RASCO, Barbara A. Determination of total phenolic content and antioxidant activity of garlic (*Allium sativum*) and elephant garlic (*Allium ampeloprasum*) by attenuated total reflectance-fourier transformed infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 59, n. 10, p. 5215–5221, 2011. DOI: 10.1021/jf201254f.

MARSH, Kenneth; BUGUSU, Betty. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, [S. l.], v. 72, n. 3, 2007. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x.

MOSTAFAVI, Fatemeh Sadat; ZAEIM, Davood. Agar-based edible films for food packaging applications - A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 159, p. 1165–1176, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.123.

NGAH, W. S. Wan; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 143, n. 1–3, p. 62–72, 2008. DOI: 10.1016/j.cej.2007.12.006.

NURUL SYAHIDA, Sahid; AINUN, Zuriyati M. A.; ISMAIL-FITRY, Mohammad R.; NUR HANANI, Zainal A. Development and characterisation of gelatine/palm wax/lemongrass essential oil (GPL)-coated paper for active food packaging.

**Packaging Technology and Science**, [S. l.], v. 33, n. 10, p. 417–431, 2020. a. DOI: 10.1002/pts.2512.

OLIVEIRA, Talita Moreira; SOARES, Nilda de Fátima Ferreira; DE PAULA, Cláudia Denise; VIANA, Giuliano Amaral. Uso de embalagem ativa na inibição do escurecimento enzimático de maçãs Semina: Ciências Agrárias. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, PR, v. 29, n. 1, p. 117–128, 2008.

OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. l.], v. 49, n. 10, p. 4619–4626, 2001. DOI: 10.1021/jf010586o.

PETCHWATTANA, Nawadon; NAKNAEN, Phisut; CHA-AIM, Kamonchai; SUKSRI, Chanikarn; SANETUNTIKUL, Jakkid. Controlled release antimicrobial sachet prepared from poly(butylene succinate)/geraniol and ethylene vinyl alcohol coated paper for bread shelf-life extension application. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 189, p. 251–261, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.08.119.

PETROPOULOS, Spyridon; FERNANDES, Ângela; BARROS, Lillian; CIRIC, Ana; SOKOVIC, Marina; FERREIRA, Isabel C. F. R. Antimicrobial and antioxidant properties of various Greek garlic genotypes. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 245, p. 7–12, 2018. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.10.078.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 90, n. 4, p. 548–558, 2009. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.07.023.

PIOTROWSKA-KIRSCHLING, Agnieszka; BRZESKA, Joanna. **The effect of chitosan on the chemical structure, morphology, and selected properties of polyurethane/chitosan composites**. **PolymersMDPI AG**, 2020. DOI: 10.3390/POLYM12051205.

RAMIREZ, Daniela Andrea; ALTAMIRANO, Jorgelina Cecilia; CAMARGO, Alejandra Beatriz. Multi-phytochemical determination of polar and non-polar garlic bioactive compounds in different food and nutraceutical preparations. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 337, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127648.

REIS, Arlete B.; YOSHIDA, Cristiana M. P.; REIS, Ana Paula C.; FRANCO, Telma T. Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper. **Polymer International**, [S. l.], v. 60, n. 6, p. 963–969, 2011. DOI: 10.1002/pi.3023.

REMEDIO, Leandro Neodini; GARCIA, Vitor Augusto dos Santos; ROCHETTI, Arina Lazaro; BERRETTA, Andresa Aparecida; YOSHIDA, Cristiana Maria Pedroso; FUKUMASU, Heidge; VANIN, Fernanda Maria; CARVALHO, Rosemary Aparecida De. Hydroxypropyl methylcellulose orally disintegration films produced by tape casting with the incorporation of green propolis ethanolic extract using the printing technique. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 135, 2023. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.108176.

RHIM, Jong Whan; LEE, Jun Ho; HONG, Seok In. Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 39, n. 7, p. 806–813, 2006. DOI: 10.1016/j.lwt.2005.05.008.

RHIM, Jong Whan; PARK, Hwan Man; HA, Chang Sik. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 38, n. 10–11, p. 1629–1652, 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008.

ROESLER, Roberta; MALTA, Luciana Gomes; CARRASCO, Luciana Cristina; HOLANDA, Roseane Barata; SOUSA, Clélia Alves Socorro; PASTORE, Gláucia Maria. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 53–60, 2007. DOI: 10.1590/S0101-20612007000100010.

SCOUTARIS, Nikolaos; ALEXANDER, Morgan R.; GELLERT, Paul R.; ROBERTS, Clive J. Inkjet printing as a novel medicine formulation technique. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 156, n. 2, p. 179–185, 2011. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.07.033.

SHANKAR, Shiv; RHIM, Jong Whan. Antimicrobial wrapping paper coated with a ternary blend of carbohydrates (alginate, carboxymethyl cellulose, carrageenan) and grapefruit seed extract. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 196, n. May, p. 92–101, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.04.128.

SINGLETON, Vernon L.; ORTHOFER, Rudolf; LAMUELA-RAVENTÓS, Rosa M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteau reagent. **Methods in Enzymology**, [S. l.], v. 299, p. 152–178, 1998.

SOUSA, Ana M. M.; ROCHA, Cristina M. R.; GONÇALVES, Maria P. **Agar**. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1016/b978-0-12-820104-6.00014-0.

SOUSA, Ana M. M.; SOUZA, Hiléia K. S.; LATONA, Nicholas; LIU, Cheng Kung; GONÇALVES, Maria P.; LIU, Linshu. Choline chloride based ionic liquid analogues as tool for the fabrication of agar films with improved mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 111, p. 206–214, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.04.019.

TAPPI T559. Technical Association of the pulp and paper industry: Grease resistance test for paper and cardpaper. Peachtree Corners, 1996.

TAYEB, Ali H.; TAJVIDI, Mehdi; BOUSFIELD, Douglas. Paper-based oil barrier packaging using lignin-containing cellulose nanofibrils. **Molecules**, [S. l.], v. 25, n. 6, 2020. DOI: 10.3390/molecules25061344.

VAKILI, Hossein; NYMAN, Johan O.; GENINA, Natalja; PREIS, Maren; SANDLER, Niklas. Application of a colorimetric technique in quality control for printed pediatric orodispersible drug delivery systems containing propranolol hydrochloride. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 511, n. 1, p. 606–618, 2016. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.07.032.

WANG, Fei jie; WANG, Li qiang; ZHANG, Xin chang; MA, Shu feng; ZHAO, Zhi cheng. Enhancement of oil resistance of cellulose packaging paper for food application by coating with materials derived from natural polymers. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 332, 2022. a. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2022.111039.

WANG, Li; FU, Haojie; ZHANG, Zhaofa; WANG, Jiajian; FENG, Jiahua; LU, Bingheng. Development of high-frequency and high-viscosity piezoelectric DOD print head and its jet performance. **Sensors and Actuators A: Physical**, [S. l.], v. 337, 2022. b. DOI: 10.1016/j.sna.2022.113409.

WANG, Shanhui; JING, Yi. Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 138, p. 74–80, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2016.12.037.

WIMMER-TEUBENBACHER, M.; PLANCHETTE, C.; PICHLER, H.; MARKL, D.; HSIAO, W. K.; PAUDEL, A.; STEGEMANN, S. Pharmaceutical-grade oral films as substrates for printed medicine. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 547, n. 1–2, p. 169–180, 2018. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.05.041.

WOLDE, T.; KUMA, H.; TRUEHA, K.; YABEKER, A. Anti-Bacterial Activity of Garlic Extract against Human Pathogenic Bacteria. **Journal of Pharmacovigilance**, [S. l.], v. 06, n. 01, 2018. DOI: 10.4172/2329-6887.1000253.

YASAR, Sulhattin; NIZAMLLOĞLU, Nizam Mustafa; GÜCÜŞ, Mehmet Onurhan; BILDIK DAL, Ahsen Ezel; AKGÜL, Kübra. Origanum majorana L. Essential Oil-Coated Paper Acts as an Antimicrobial and Antioxidant Agent against Meat Spoilage. **ACS Omega**, [S. l.], v. 7, n. 10, p. 9033–9043, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c00237.

YOSHIDA, Cristiana M. P.; BASTOS, Carlos Eduardo N.; FRANCO, Telma T. Modeling of potassium sorbate diffusion through chitosan films. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 4, p. 584–589, 2010. DOI: 10.1016/j.lwt.2009.10.005.

ZHANG, Weiwei; XIAO, Huining; QIAN, Liying. Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 101, n. 1, p. 401–406, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.09.097.