

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA QUITOSANA COMO RECOBRIMENTO PARA PAPELÃO
ONDULADO

Autor: Mario Juscelino Faleiro de Andrade

Orientador: Prof. Herman S. Mansur

Belo Horizonte, Abril de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Mario Juscelino Faleiro de Andrade

Avaliação da Quitosana como recobrimento de papelão ondulado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade de Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Herman S. Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

Abril de 2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, meu Senhor e Salvador, que me sustenta dia a dia e me ajuda a superar os obstáculos, tornando-me sempre mais que vencedor.

A minha adorada esposa, Beatriz, e minhas filhas Karen e Sarah que participaram de todos os momentos de dificuldades, desanimos e alegrias que fazem parte de todo desafio.

Aos meus colegas pelo apoio, tolerância e companheirismo e em especial a Joyce que foi de grande importância na finalização deste trabalho.

Ao Departamento de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG, aos professores pela disponibilidade da infra-estrutura dos laboratórios e materiais para a realização dos ensaios.

A Klabin S.A que atendeu o meu pedido de liberação dos horários de trabalho para atender as necessidades de aula, ensaios e tempo de estudo. Também pelo fornecimento de material para os ensaios.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES, e FAPEMIG, pelos recursos financeiros aplicados nos materiais e estrutura dos laboratórios usados nos ensaios.

Ao meu orientador Prof. Dr. Herman Mansur, que acolheu o meu projeto e me ajudou a torná-lo realidade acadêmica.

Agradecemos aos Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira e Prof. Dr. Ricardo J. Alves por disponibilizarem os laboratórios de Espectroscopia FTIR.

Agradecemos à Dra Alexandra Mansur pela realização dos ensaios de FTIR.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE EQUAÇÕES..... | iv |
| LISTA DE FIGURAS | v |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | vii |
| LISTA DE SÍMBOLOS..... | vii |
| LISTA DE TABELAS | viii |
| RESUMO | ix |
| RESUMO | ix |
| ABSTRACT..... | x |
| 1 – INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 – OBJETIVO..... | 5 |
| 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 – Fabricação de Celulose e Papel..... | 6 |
| 3.1.1 – Histórico..... | 6 |
| 3.1.2 – Descrição do Processo..... | 7 |
| 3.1.3 – Produção de Polpa Mecânica | 9 |
| 3.1.4 – Fabricação de Papel..... | 9 |
| 3.2 – Embalagens | 14 |
| 3.2.1 – O conceito de embalagem | 16 |
| 3.2.2 – Classificação de embalagens..... | 17 |
| 3.2.3 – Papelão ondulado | 18 |
| 3.2.4 – Molhabilidade | 23 |
| 3.3 – Quitosana..... | 24 |
| 3.3.3 – Aplicações da Quitosana | 27 |
| 3.5 – Polímero industrial Konilon P-413 | 31 |
| 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 32 |
| 4.1 – Materiais e Equipamentos | 33 |
| 4.1.1 – Matérias Primas..... | 33 |
| 4.1.2 – Equipamentos | 34 |
| 4.2 – Aplicação do filme de Quitosana | 34 |
| 4.2.1 – Preparação da solução de Quitosana | 34 |
| 4.2.2 – Preparação de papelão ondulado para aplicação da solução de quitosana..... | 36 |
| 4.2.3 – Aplicação da solução de quitosana | 36 |
| 4.2.4 – Cura a temperatura ambiente | 37 |
| 4.2.5 – Cura a temperatura de 160°C | 37 |
| 4.3 – Testes de Caracterização | 37 |
| 4.3.1 – Gramatura..... | 37 |
| 4.3.2 – Teste de Impermeabilidade | 38 |
| 4.3.3 – Ângulo de contato | 39 |
| 4.3.4 – Teste de Aderência..... | 39 |
| 4.4 – Caracterização das amostras | 42 |
| 4.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura | 42 |
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |

| | |
|--|----|
| 5.1 – Análise Visual | 43 |
| 5.2 – Gramatura..... | 43 |
| 5.3 – Permeabilidade..... | 45 |
| 5.4 – Ângulo de Contato | 48 |
| 5.5 – Aderência | 50 |
| 5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV | 56 |
| 5.7 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier..... | 64 |
| 6 – CONCLUSÕES..... | 74 |
| 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 75 |

LISTA DE EQUAÇÕES

| | |
|--|----|
| Equação 3.1 – Cálculo do ângulo de contato..... | 22 |
| Equação 4.1 – Cálculo da densidade..... | 33 |
| Equação 4.2 – Cálculo do volume..... | 34 |
| Equação 4.3 – Cálculo da espessura do filme..... | 34 |
| Equação 4.4 – Permeabilidade..... | 38 |
| Equação 4.5 – Impermeabilidade..... | 38 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Fluxograma de Produção da Klabin Paraná Papéis | 8 |
| Figura 3.2 – Preparo da massa | 10 |
| Figura 3.3 – Formação da folha de papel..... | 10 |
| Figura 3.4 – Prensagem..... | 11 |
| Figura 3.5 – Cilindros de secagem..... | 12 |
| Figura 3.6 – Acabamento e rebobinamento | 13 |
| Figura 3.7 – Caixa de papelão ondulado..... | 16 |
| Figura 3.8 – Composição de uma chapa de papelão ondulado | 18 |
| Figura 3.9 – Distribuição de forças no empilhamento | 19 |
| Figura 3.10 – Formação do papelão..... | 21 |
| Figura 3.11 – Ângulo de contato..... | 24 |
| Figura 3.12 – Quitina | 25 |
| Figura 3.13 – Quitosana..... | 26 |
| Figura 3.14 – Estruturas do Ácido acrílico e do Éster do ácido acrílico..... | 31 |
| Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental | 32 |
| Figura 4.2 – Preparação da amostra | 36 |
| Figura 4.3 – Orientação de corte da amostra..... | 38 |
| Figura 4.4 – Teste de impermeabilidade | 38 |
| Figura 4.5 – Ângulo de contato..... | 39 |
| Figura 5.1 – Papelão com aplicação de filme de quitosana | 43 |
| Figura 5.2 – Resultado dos testes de permeabilidade | 45 |
| Figura 5.3 – Gráfico comparativo com o polímero K413..... | 46 |
| Figura 5.4 – Teste de impermeabilidade ampliado para 48h | 47 |
| Figura 5.5 – Penetração da água no teste de permeabilidade..... | 47 |
| Figura 5.6 – Comparação dos ângulos de contato entre a amostra E10 e o K413 | 48 |
| Figura 5.7 – Gotas aplicadas sobre o papelão revestido para medição..... | 49 |
| Figura 5.8 – Gotas aplicadas sobre o papelão sem revestimento | 50 |
| Figura 5.9 – Amostra RT05 mostrando a integridade do filme sobre a superfície.. .. | 51 |
| Figura 5.10 – Amostra RT10 mostrando a parte central entre os cortes e seus limites | 52 |
| Figura 5.11 – Amostra E05 mostrando a parte arrancada do papel com o filme | 53 |
| Figura 5.12 – Amostra E10..... | 54 |
| Figura 5.13 – Teste de Aderência do Konilon.. .. | 55 |
| Figura 5.14 – Superfície do papelão sem revestimento e com revestimento..... | 58 |
| Figura 5.15 – Superfície do papelão sem revestimento e com revestimento..... | 59 |
| Figura 5.16 – Vista transversal das amostras por MEV | 60 |
| Figura 5.17 – Filme de quitosana na amostra E05 | 61 |
| Figura 5.18 – Medição da espessura do filme (E10)..... | 61 |
| Figura 5.19 – Medição da espessura do filme (E05)..... | 62 |
| Figura 5.20 – MEV do papelão com aplicação do polímero industrial Konilon. | 63 |
| Figura 5.21 – Espectro de infravermelho obtido para o papelão sem revestimento | 64 |
| Figura 5.22 – Estrutura química da celulose..... | 65 |
| Figura 5.23 – Espectro de infravermelho da quitosana..... | 67 |
| Figura 5.24 – Espectro de infravermelho do sistema papelão+filme..... | 69 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.25 – Estrutura química da celulose (a) e da quitosana (b)..... | 69 |
| Figura 5.26 – Espectros de infravermelho do papelão sem revestimento e revestido | 70 |
| Figura 5.27 – Espectro obtido para o Konilon P-413..... | 71 |
| Figura 5.28 – Fórmula do poli(estireno) | 72 |
| Figura 5.29 – Detalhe dos espectros de FTIR do papelão sem revestimento | 73 |

LISTA DE SÍMBOLOS

ABPO – Associação Brasileira de Papelão Ondulado

ASTM – American Society for Testing and Materials

E05 – Amostra do papelão ondulado com aplicação de 5mL de solução de quitosana à temperatura de 160°C

E10 – Amostra do papelão ondulado com aplicação de 10 mL de solução de quitosana à temperatura 160°C

GD – Grau de Desacetilação

Konilon P413 – Polímero sintético industrial produzido pela Euroamerican

KPP – Klabin Paraná Papéis

Kraft liner – Papel produzido diretamente das fibras de celulose

MP7 – Máquina de papel cartão da KPP

Miolo – Parte ondulada do papelão ondulado

Onda – Medida da altura e comprimento da ondulação do papel

QUI – Quitosana

RT05 – Amostra do papelão ondulado com aplicação de 5mL de solução de quitosana a temperatura ambiente

RT10 – Amostra do papelão ondulado com aplicação de 10mL de solução de quitosana a temperatura ambiente

SDCD – Sistema distribuído de controle digital

SEM – Amostra de referência sem aplicação de solução de quitosana

Tc – Medida de ângulo de contato

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1 – Destino da Produção de Papelão Ondulado | 2 |
| Tabela 3.1 – Espessura e número de ondas do papelão | 22 |
| Tabela 4.1 – Testes físicos do papelão utilizado nos procedimentos de teste..... | 33 |
| Tabela 4.2 – Condições de teste | 35 |
| Tabela 4.3 – Tabela ABNT NBR 11003:2009..... | 41 |
| Tabela 5.1 – Comparativo entre as gramaturas do sistema, o filme e o valor teórico | 44 |
| Tabela 5.2 – Resultados de aderência | 56 |
| Tabela 5.3 – Principais bandas vibracionais no infravermelho..... | 65 |
| Tabela 5.4 – Principais bandas vibracionais no infravermelho..... | 68 |
| Tabela 5.5 – Bandas de vibração e grupos químicos associados | 72 |

RESUMO

A caixa de papelão tem como função proteger e armazenar os produtos, possibilitando que cheguem ao destino final em condições satisfatórias. O mercado de embalagens está em forte crescimento e constante evolução e apresenta tecnologias desenvolvidas para não agredir o meio ambiente. Para atender aos seus diversos usos, as empresas de papelão aplicam diferentes materiais, com o intuito de conferir ao produto final melhor acabamento e características de impermeabilização, bem como melhores resultados nos testes de empilhamento. Dentre esses materiais podemos citar tintas, vernizes e polímeros sintéticos que são usados para criar um filme impermeabilizante, têm na sua composição agentes que dificultam o processo de reciclagem e geram resíduos de difícil degradação. O objetivo deste trabalho é avaliar a substituição desses filmes sintéticos por um que seja de origem natural, com características biodegradáveis. Nesse sentido, a Quitosana tem se destacado bastante devido à sua capacidade de formar filmes resistentes e por conferir características de impermeabilização ao produto final, sem, no entanto, comprometer a reciclagem do mesmo. Neste trabalho foram aplicadas soluções de quitosana em amostras de papelão e nelas foram realizados os testes de gramatura, permeabilidade, ângulo de contato, aderência. A caracterização microestrutural foi feita por imagens do MEV e espectros de FTI. Com base nos testes o filme de quitosana teve um comportamento eficiente para sua utilização como revestimento, tendo criado uma barreira contra a umidade.

ABSTRACT

The cardboard box has the function of protecting and storing the goods, providing they reach their final destination in satisfactory condition. The packaging market is growing rapidly and constantly evolving technologies and features designed to not harm the environment. To meet its various uses, companies apply different cardboard materials, in order to give the final product better finishing and sealing characteristics, as well as higher scores on tests of stacking. To meet its various uses, companies apply different cardboard materials, in order to give the final product better finishing and sealing characteristics, as well as higher scores on tests of stacking. Among these materials can be mentioned paints, varnishes and synthetic polymers that are used to create an impermeable film, has in its composition agents that hinder the recycling process and generate waste difficult to biodegrade. The aim of this study is to evaluate these films synthetic replacement for one that is naturally occurring, biodegradable characteristics. Accordingly, the chitosan has emerged due rather to their ability to form films resistant and waterproofing characteristics give the final product, without however compromising the recycling. In this work chitosan solutions were applied in samples of cardboard and in them were performed to test weight, permeability, contact angle, adhesion. The microstructural characterization was performed by the SEM images and spectra of FTI. Based on the tests, the chitosan film performance was efficient in its use as a coating, creating a barrier against moisture

1 – INTRODUÇÃO

A grande preocupação dos dias de hoje tem sido o impacto ambiental causado pela crescente demanda de novas tecnologias. Torna-se cada vez mais urgente a necessidade de desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Grandes empresas e vários centros de pesquisa estão sendo levados a suprir esta necessidade seja por imposição governamental ou por estratégia de marketing no compromisso de reduzir o impacto ambiental gerado por suas linhas de produção.

Dentre os materiais produzidos, os polímeros sintéticos se destacam na criação de grandes impactos ambientais. Esses materiais, nos últimos dois séculos, foram produzidos de forma indiscriminada e como consequência, a poluição ambiental causada por eles vem assumindo proporções perigosas. Por outro lado é difícil imaginar um mundo atual sem eles, devidos às suas propriedades peculiares que conferem características importantes em todo o contexto social e industrial.

Na tentativa de reduzir os impactos ambientais gerados por estas macromoléculas e desenvolver novas tecnologias, nas quais suas propriedades são necessárias, grupos de pesquisa em todo o mundo voltam suas atenções para polímeros naturais, biodegradáveis e renováveis. De um modo geral, um maior número de pesquisas é destinado à celulose, ao amido, à quitina e à quitosana – que são polímeros de origem natural e não necessitam de emprego de metodologia industriais complexas e tampouco solventes específicos para sua produção.

O papelão ondulado, por suas características construtivas, é um material com qualidades únicas, como: facilidade construtiva, custo reduzido em relação à sua capacidade de contenção do produto e resistência mecânica. Essa última característica está diretamente relacionado com a principal função que deve exercer uma embalagem, que é a proteção do produto (PICHLER, 2000). A tabela 1.1 mostra as diferentes aplicações do papelão ondulado.

Tabela 1.1 – Destino da Produção de Papelão Ondulado

| Aplicação | Participação |
|------------------------------------|---------------------|
| Produtos Alimentícios | 36,3% |
| Chapas de Papelão Ondulado | 13,5% |
| Químicos e Derivados | 9,4% |
| Fruticultura e Floricultura | 5,4% |
| Avicultura | 3,8% |
| Bebidas | 2,8% |
| Metalúrgica | 2,8% |
| Têxteis | 2,8% |
| Material elétrico e de Comunicação | 2,2% |
| Produtos farmacêuticos | 2,0% |
| Perfumaria e Cosméticos | 0,8% |
| Demais setores | 18,2% |

Fonte: ABPO, 2003

Para atingir mercados cada vez mais distantes, fornecedores de produtos hortícolas têm de apresentar embalagens que garantam sua integridade, tenham boa aparência, levem em consideração os fatores ambientais e também a prevenção de injúria mecânica causada durante o transporte (CHITARRA, 1990). Assim, no projeto de uma embalagem de papelão, a necessidade de avaliar os níveis de abertura (quantidade, formato e disposição), e a capacidade de carga, utilizando o procedimento de tentativa e erro, torna-o muito caro e moroso. A modelagem do papelão ondulado para o dimensionamento de uma embalagem, utilizando o método dos elementos finitos, requer o conhecimento das propriedades mecânicas do material e o conhecimento das variações dimensionais existentes em decorrência do processo de fabricação.

O desempenho do papelão ondulado tem sido avaliado por meio de ensaios padronizados, em condições constantes de temperatura e umidade relativas. Vários trabalhos realizados

indicam que esses ensaios podem prever, com segurança, o desempenho do papelão ondulado quando exposto a ambientes com 50% de umidade relativa (McKEE et al. 1963, JOHNSON & URBANIK, 1987).

Entretanto, os ensaios realizados em condições padronizadas de temperatura e umidade relativas não são adequados para avaliar o desempenho do papelão ondulado quando submetido às condições de umidade cíclica que ocorrem naturalmente no sistema de distribuição, pelas mudanças climáticas ou entrada e saída de produtos de câmaras frigoríficas (SYMPOSIUM, 1992, JÖNSON, 1999). Sabe-se que em ambientes com alta umidade relativa o papelão ondulado absorve água e perde resistência, de modo que essa perda é muito mais acentuada quanto maior a exposição a condições de umidade relativa cíclica. O ganho e a perda de umidade, em condições de umidade relativa cíclica, levam o papelão a colapsar muito mais rapidamente, ainda que o conteúdo de umidade médio seja menor do que em condições de umidade relativa alta (BYRD, 1972, MARCONDES, 1994).

Para atender às solicitações de impermeabilidade nas embalagens de papelão são usados polímeros. O uso de plásticos convencionais, tais como polietileno, poliestireno, policloreto de vinila e polipropileno, é cada vez mais frequente. Apesar da importância dos plásticos na sociedade moderna, eles representam uma ameaça ao meio ambiente, pois muitos deles levam mais de 100 anos para se degradar. Para contornar esses problemas estão sendo estudadas alternativas como a reciclagem de plásticos e a substituição dos mesmos por polímeros biodegradáveis.

A utilização de polímeros biodegradáveis, como o amido termoplástico, é uma alternativa interessante para substituir parcialmente os polímeros sintéticos em aplicações que não se requer um tempo longo de uso como embalagens, potes de plantio, pratos e talheres descartáveis (WANG et al, 2003).

A quitina, que é um polissacarídeo natural, é um dos recursos orgânicos renováveis mais abundantes do mundo. É também um dos principais constituintes das conchas de

crustáceos, dos exoesqueletos de insetos e da parede celular de fungos, fornecendo resistência e estabilidade. Estima-se que pelo menos 10Gt por ano de quitina são sintetizadas e degradadas na biosfera (KUMAR, 2004; KRAJEWSKA, 2004; WANG, 2004; RINAUDO, 2006). A quitosana, obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina, apresenta tanto solubilidade em soluções ácidas como agregação com poliânions que atribuem propriedades excelentes à mesma. Aliadas a isso há propriedades biológicas raras que incluem biocompatibilidade, biodegradabilidade em produtos inofensivos, não tóxicos, fisiologicamente inertes, afinidade notável com proteínas, e propriedades hemostática, fungistática, antitumoral e anticolesterol.

A quitina e a quitosana até agora, indubitavelmente, oferecem um potencial extraordinário numa larga faixa de aplicações que tendem a crescer rapidamente, uma vez que os materiais quitinosos padronizados tornam-se disponíveis (MUZZARELLI, 1997; KUMAR, et al., 2004; BERGER, et al., 2004; RINALDO, 2006; COSTA JR e MANSUR, 2008; MANSUR e COSTA, 2008; COSTA JR et al., 2009; COSTA JR, PEREIRA e MANSUR, 2009; MANSUR et al., 2009; BISPO et al., 2010). A quitosana se degrada por hidrólise enzimática e apresenta cinética de degradação aparentemente relacionada ao grau de cristalinidade que é controlado principalmente pelo grau de desacetilação (GD) (MUZZARELLI, 1997; SUH, 2000).

2 – OBJETIVO

2.1 – Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização da quitosana como recobrimento para embalagens de papelão ondulado.

2.2 – Objetivos específicos

- . Avaliação do efeito da gramatura e de diferentes condições de cura do filme de quitosana em propriedades do recobrimento;
- . Avaliação do ângulo de contato e da permeabilidade à água do papelão ondulado recoberto com quitosana como parâmetros que influenciam diretamente a molhabilidade do sistema;
- . Análise das características microestruturais do recobrimento de quitosana, uniformidade e espessura, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- . Avaliação da composição dos recobrimentos e de sua interação com o papelão através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- . Determinação da aderência dos recobrimentos ao papelão;
- . Comparação de propriedades do recobrimento de quitosana em relação ao do recobrimento de polímero sintético usualmente utilizado na indústria.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Fabricação de Celulose e Papel

3.1.1 – Histórico

A arte de fabricar papel teve origem na China em data provável de 100 A. C., utilizando o linho como matéria prima. Duzentos anos mais tarde foi experimentado também tecido de plantas e trapos para confecção das folhas, através de um processo manual. A fabricação de papel surgiu na Europa somente no século XI, quando então a técnica foi introduzida pelos árabes na Espanha. Nos séculos XIII e XIV a técnica foi levada para outros locais da Europa pelos judeus que fugiam de perseguições na Espanha (ABPO, 2003)

O processo de fabricação de papel não evoluiu muito até a revolução francesa. A necessidade de papel para confeccionar panfletos políticos aumentou significativamente nesta época tumultuada. Os trabalhadores das fábricas de papel estavam frequentemente em greve, o que causava a falta do produto. Quando a Revolução Industrial estava despertando a solução foi tão óbvia quanto brilhante: construir uma máquina de papel (ABPO, 2003)

As primeiras tentativas com uma máquina de papel foram realizadas pelo francês Nicolas-Louis Robert. Sua patente foi comprada em 1804 pelos irmãos ingleses Henry e Sealy Fourdrinier. Estes desenvolveram o que mais tarde ficou conhecida como máquina de papel *fourdrinier*, em que a folha era formada continuamente sobre uma peneira de metal longa e depois secada ao ar. Outra significativa contribuição foi feita por Th. B. Crompton em 1820 com a introdução de cilindros aquecidos para secagem do papel. Com esta adição a mecanização do processo de fabricação de papel foi completada. Ainda que muitos aperfeiçoamentos no projeto original tenham sido executados, o princípio básico permanece o mesmo até hoje (ABPO, 2003).

3.1.2 – Descrição do Processo

O processo será descrito em função daquele utilizado na Klabin Paraná Papéis (KPP). Este processo em particular é bem representativo da maior parte dos processos atualmente em operação no mundo e está mostrado na figura 3.1

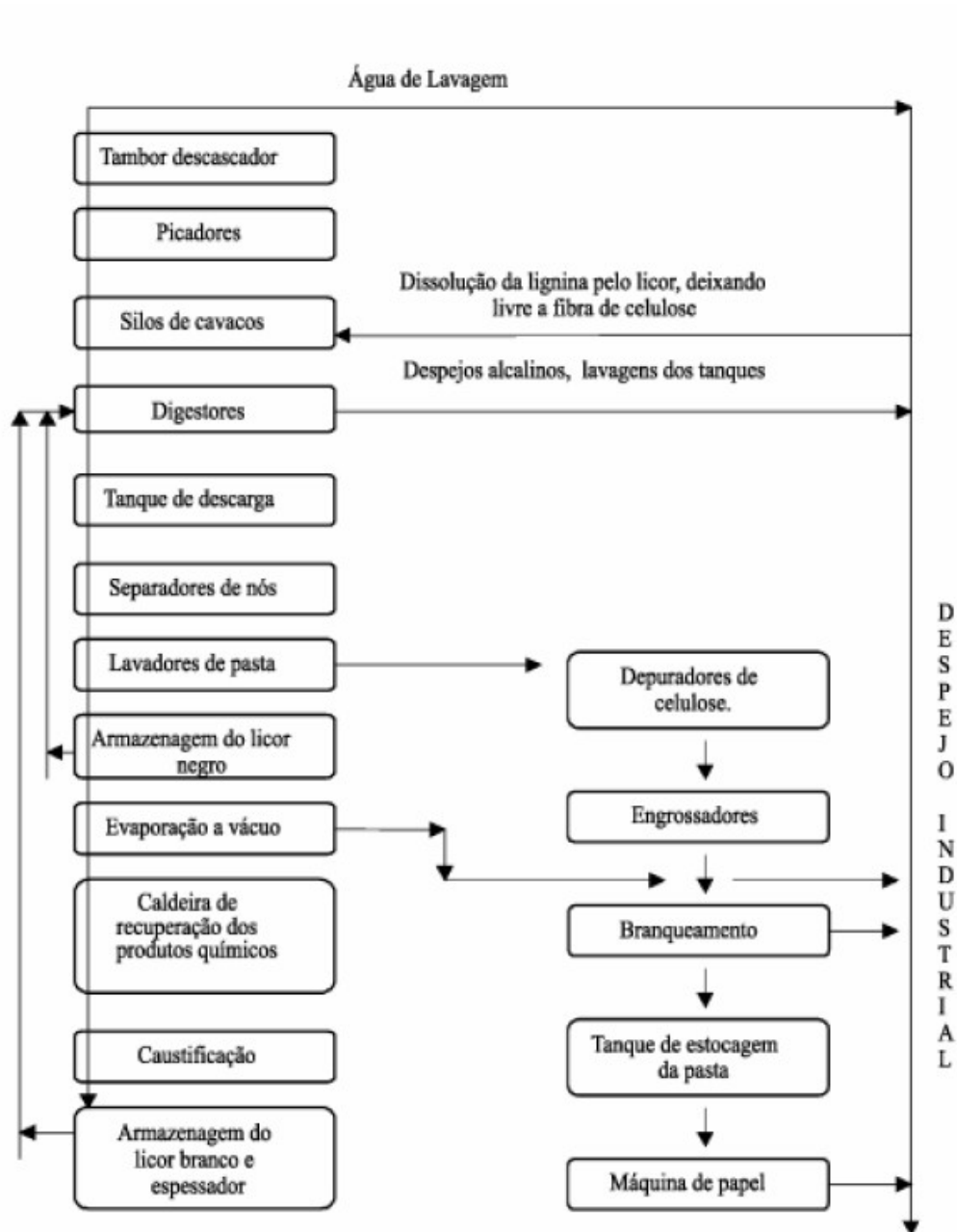


Figura 3.1 – Fluxograma de Produção da Klabin Paraná Papéis

3.1.3 – Produção de Polpa Mecânica

As polpas mecânicas são produzidas por dois processos diferentes: *grinding* e refinação. No primeiro, as toras de madeira descascadas são forçadas contra uma pedra abrasiva em rotação que retira e separa as fibras através de um processo de compressão. A polpa é produzida em 15 desfibradores atmosféricos. Na refinação, um processo de depuração, cerca de 40% da polpa é rejeitada, sendo os rejeitos alimentados em dois refinadores de disco; a polpa refinada é incorporada ao fluxo principal. Esta polpa, com produção ao redor de 330 ton/dia, não é branqueada e é utilizada na fabricação do papel imprensa.

3.1.4 – Fabricação de Papel

Atualmente todos os processos de fabricação de papel utilizam celulose como matéria prima, tendo como fonte árvores de diversas espécies tais como: Spruce, Pinus, Bétula e Eucalipto. As fibras utilizadas na fabricação de papel podem ser virgens ou recicladas, dependendo das necessidades da qualidade do produto final.

Independente da natureza da polpa-química, mecânica ou reciclada, fibra longa ou fibra curta – as etapas básicas da fabricação de papel são similares. Para promover certas propriedades de qualidade nos produtos, tais como propriedades óticas, resistência a seco e a úmido ou resistência a absorção de água, óleo, ácido láctico ou peróxido, são utilizados aditivos. A suspensão de polpa é distribuída uniformemente ao longo da seção transversal de uma tela em movimento. O desaguamento nesta parte da máquina, conhecida como seção formadora, ocorre principalmente sob a ação da força gravitacional (figura 3.2). Na parte final desta seção é formada uma folha contínua, com um teor de sólidos de cerca de 20% (figura 3.3).



Figura 3.2 – Preparo da massa



Figura 3.3 – Formação da folha de papel

Posteriormente a folha entra na seção de prensagem, onde se utiliza energia mecânica no desaguamento, passando entre dois rolos de aço, sendo a água deslocada para um ou dois feltros. Usualmente três ou quatro *nips* de prensagem são empregados. Quando a folha deixa a seção de prensagem apresenta um teor de sólidos de 40-45% (figura 3.4).



Figura 3.4 – Prensagem

A terceira parte da máquina é chamada de seção de secagem, na qual se utiliza de energia térmica para o desaguamento. A folha passa sobre cilindros de ferro rotatórios, aquecidos com vapor, e a maior parte da água remanescente é evaporada. Ao sair desta seção o teor de sólidos do papel aumenta para cerca de 90-95%.

O produto passa a seguir por uma série de cilindros de secagem aquecidos (figura 3.5), onde consegue atingir um conteúdo de umidade da ordem de 8%. Posteriormente, e para obter uma superfície uniforme, o cartão em formação passa por uma seção de calandragem, no qual é prensado entre dois cilindros aquecidos. Finalmente o produto sofre as operações de acabamento, que são o rebobinamento e a embalagem (figura 3.6). A MP-7 produz cartões para alimentos líquidos, com gramatura variando na faixa de 175-400g/m², com velocidade de até 750m/min, largura de 6168mm e produção de 260.000ton/ano. Os equipamentos do processo são monitorados e controlados utilizando um Sistema Distribuído de Controle Digital (SDCD).

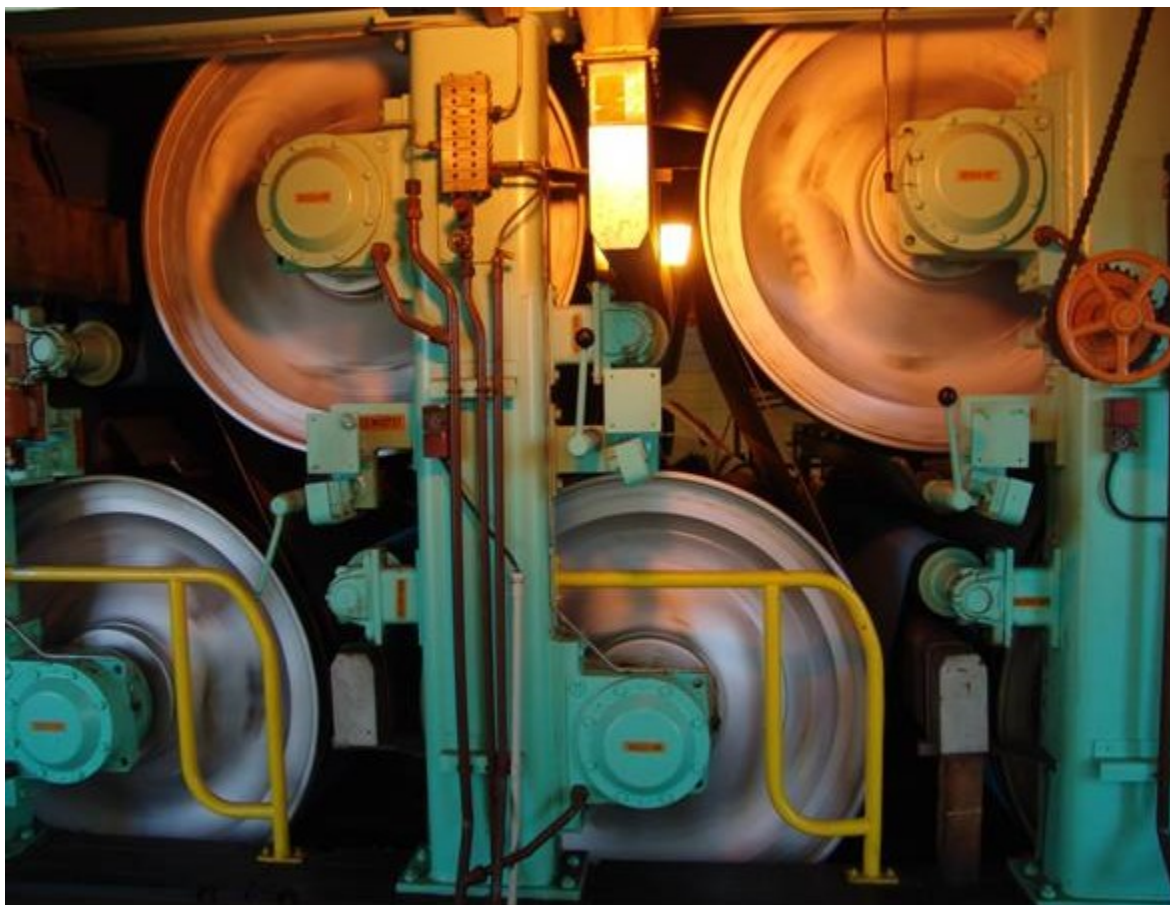


Figura 3.5 – Cilindros de secagem



Figura 3.6 – Acabamento e rebobinamento

Para o monitoramento são medidas, utilizando um sensor transversal, a umidade, a gramatura e a espessura, as quais são variáveis primárias de qualidade. As duas primeiras são controladas manipulando a quantidade de vapor e polpa, por meio de um computador dedicado, tanto na direção transversal como na longitudinal. A espessura é controlada por meio da operação de calandragem, resfriando ou aquecendo os cilindros

Todas as informações do processo e de laboratório estão armazenadas em um banco de dados denominado *Plant Information*, cujo objetivo é o registro do histórico dos dados operacionais. Os operadores acompanham o processo observando os monitores do SDCD, onde existem os fluxogramas, os perfis, as tendências e atuam, quando necessário, ajustando os valores de produção dos controladores locais.

3.2 – Embalagens

A Associação Brasileira de Papelão Ondulado, ABPO, em 2003, publicou na sua revista anual um breve histórico da utilização e evolução das embalagens. As primeiras embalagens surgiram há mais de 10.000 anos e tinham como finalidade básica a utilização de simples utensílios de beber, comer e armazenar alimentos. Eram recipientes naturais, sem qualquer beneficiamento, como cascas de coco ou conchas do mar. Com o passar do tempo foram criadas e desenvolvidas peças como tigelas de madeira, cestas de fibras naturais, bolsas de peles de animais e potes de barro. A partir da habilidade manual, o homem foi desenvolvendo formas e técnicas de embalagem e ampliando a utilização delas.

Com a descoberta do vidro como matéria-prima deu-se o início da produção de embalagens em maior escala de produção. No início da Era Cristã, os artesãos sírios vislumbraram a possibilidade de criar diferentes formas, tamanho e espessura de embalagens a partir do vidro fundido. Essa técnica permitia a produção em massa de recipientes de vários formatos e tamanhos. Os metais – como cobre, ferro e estanho – somente começaram a ter um papel importante para produção de embalagem nos tempos modernos, embora tenham surgido na mesma época que a cerâmica de barro.

Por volta de 1830, as lojas inglesas começaram a comercializar enlatados de alimentos assim como a marinha daquele país passou a utilizar latas de estanho a partir do início do século XX. Porém, a intensificação do uso de latas de estanho e aço ocorreu com o advento da Segunda Guerra Mundial. Com o elevado aumento do preço das folhas de flandres, os produtores de latas buscaram uma alternativa mais econômica. Logo se intensificou a utilização do alumínio como matéria-prima para embalagens. A partir da segunda metade do século, popularizou-se a comercialização de produtos embalados. Surgiram novas necessidades e, por consequência, novas utilidades para elas.

De acordo com a ABPO (2003) após a Segunda Guerra Mundial, a vida urbana conheceu novos elementos: um deles foi o supermercado. Inúmeras inovações na produção de

embalagens surgiram para atender as novas utilizações, que eram mais diversificadas. Além das utilidades tradicionais, as novas embalagens possibilitaram o transporte de alimentos dos locais de produção para os centros consumidores, mantendo os produtos estáveis por longos períodos de estocagem.

As embalagens de papel e papelão atenderam a esses requisitos. Elas podiam conter quantidades previamente pesadas de vários tipos de produtos, eram fáceis de estocar, transportar e empilhar, além de higiênicas. Data também do período pós-guerra, o aparecimento do plástico como matéria-prima e embalagens. Estas eram mais leves, mais baratas e fáceis de produzir do que as embalagens de papel ou de metal. As embalagens plásticas ampliaram o uso de invólucros transparentes, iniciado na década de 20 com o celofane. Com a evolução tecnológica, a indústria de embalagem passou a combinar matérias-primas, reunindo características e propriedades encontradas em cada uma. É o uso das caixas de cartão que, ao receberem uma camada de resina plástica, tornam-se impermeáveis e podem ser utilizadas para embalar líquidos (sucos, leites, etc).

Vários setores reagiram as essas novas necessidades. As caixas de papelão ondulado (figura 3.7) substituíram as caixas de madeira no transporte de produtos industrializados. Os sacos de papel multifolhados surgiram para atender a demanda no acondicionamento de cimento e produtos químicos. Instalaram-se no Brasil, fábricas de sacos de papel para suprir os supermercados e o varejo de produtos de primeira necessidade. Segundo a ABPO (2003), com a implantação da Companhia Siderúrgica Nacional no início dos anos 40 foi possível fornecer às indústrias de produtos químicos, tintas, cervejas, refrigerantes e alimentos as embalagens metálicas de folha de flandres.

A partir dos anos 60, cresce a produção de embalagens plásticas, de acordo com a publicação da ABPO (2003). Dos anos 70 até os dias atuais, a indústria brasileira de embalagem vem acompanhando as tendências mundiais, produzindo embalagens com características especiais como a possibilidade do uso em fornos de microondas, tampas removíveis manualmente, proteção contra luz e calor e evidência de violação. Foram

incorporadas também, novas matérias-primas, como o alumínio para latas e os derivados de petróleo.



Figura 3.7 – Caixa de papelão ondulado

3.2.1 – O conceito de embalagem

Embalagem pode ser definida como sendo o sistema integrado de materiais e equipamentos utilizados para levar os bens e produtos até o cliente, através dos canais de distribuição e incluindo métodos de uso e aplicação do produto. Também pode ser um elemento ou conjunto de elementos destinados a envolver, conter e proteger produtos durante a sua movimentação, transporte, armazenagem, comercialização e consumo (MOURA e BANZATO, 1997; BALLOU, 2001). São também funções estratégicas logísticas atuais

para as embalagens: facilitar a estocagem e o manuseio; promover a venda de produtos; alterar a densidade de produtos; facilitar o uso dos mesmos e fornecer valor de reutilização a clientes.

3.2.2 – Classificação de embalagens

De acordo com LEITE (2003), do ponto de vista logístico e funcional, as embalagens podem ser classificadas sob três perspectivas principais: embalagens primárias ou de contenção, embalagens secundárias e embalagens de unitização.

- Embalagem primária ou de contenção: são as embalagens que estão em contato direto com o produto, com seus apelos mercadológicos, logísticos e de utilização, produzidas com diversos tipos de materiais. Bowersox & Closs (2001) salientam que o projeto de embalagem de consumo deve ser voltado para a conveniência do consumidor, ter apelo de mercado, boa acomodação nas prateleiras dos varejistas e dar proteção ao produto, sem, no entanto se esquecer de considerar a integração entre marketing e logística, já que normalmente embalagens ideais de consumo são problemáticas do ponto de vista logístico.
- Embalagem secundária: são embalagens de agrupamento de certo número de produtos ou de embalagens primárias, com o objetivo de comercialização de quantidades múltiplas, de transporte e de distribuição física. São as caixas de papelão, os envoltórios de plásticos retráteis ou extensíveis, entre outros.
- Embalagens de unitização: quando as embalagens secundárias são reunidas em unidades maiores para fins de manuseio – movimentação, armazenagem, transporte e distribuição. Essa formação é chamada de unitização. São paletes ou estrados que agrupam embalagens secundárias contêineres de transporte, racks especiais, caixas de diversos materiais, entre outros.

3.2.3 – Papelão ondulado

Aproximadamente 80 anos após o invento da primeira máquina ondulateira de papel, é que se iniciou efetivamente a produção de papelão ondulado no Brasil.

Desde o final do século XIX muitas mudanças têm ocorrido e um notável progresso foi alcançado, desde a melhoria da matéria-prima, como também dos equipamentos, dos processos de produção e das técnicas de impressão da embalagem de papelão ondulado.

As caixas de papelão ondulado podem ter paredes simples ou múltiplas, como ilustra a figura 3.8. Nota-se que a estrutura do papelão é formada por um elemento ondulado (miolo) colado em ambos os lados a elementos planos (capas), por meio de adesivo aplicado no topo das ondas.



Figura 3.8 – Composição de uma chapa de papelão ondulado

A embalagem de papelão tem sua maior resistência nas arestas, também chamadas colunas, que são responsáveis por 2/3 de sua capacidade de suportar cargas de empilhamento, como mostra a figura 3.9 (ABPO, 2003).

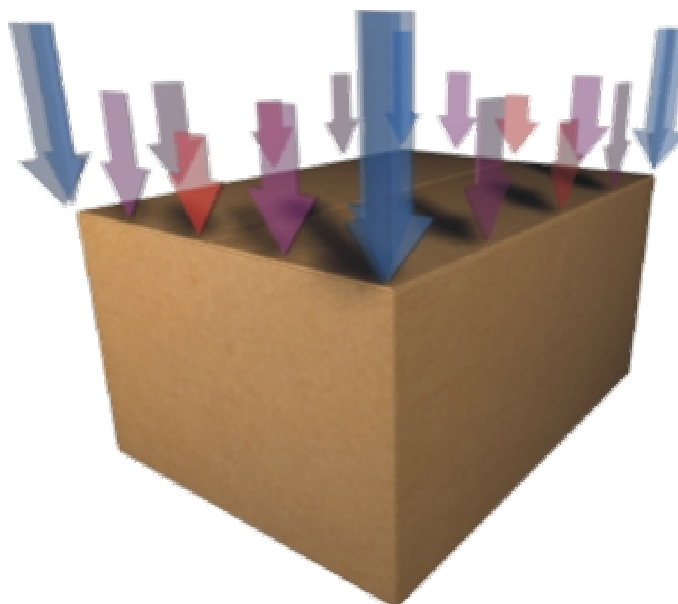


Figura 3.9 – Distribuição de forças no empilhamento

Outro item importante no desenvolvimento de uma embalagem é a relação entre o seu comprimento e a sua largura, para permitir melhor aproveitamento por meio do arranjo de um palete, em um container ou mesmo nos meios de transporte como caminhão, trem, entre outros.

O número de gramaturas do papel usado para produzir papelão ondulado aumenta continuamente. Com isso, são inúmeras as possibilidades de combinação de diferentes papéis para capas e miolo. Verifica-se também um aumento de utilidade do papelão ondulado nas linhas de envasamento dos usuários ou fabricantes dos mais diversos tipos de produtos.

Tais avanços, naturalmente, não chegaram ao fim, pois a Era da Tecnologia da Informação está apenas no seu início. Na última década, as novas técnicas de impressão trouxeram maiores mudanças; um exemplo é o código de barra para identificação de produtos que exigiu significativa melhoria na impressão das embalagens de papelão ondulado.

A principal evolução no setor de embalagens de papelão ondulado foi a modernização do parque industrial e a conscientização da necessidade da implantação dos conceitos de boas práticas de fabricação e padronização da qualidade e da normalização (ABPO, 2003).

Os novos rumos da indústria de embalagem de papelão sinalizam para avanços tecnológicos que aprimoram o desenvolvimento de papéis, conferindo alto desempenho e redução de gramaturas das estruturas. Também surgem tratamentos superficiais que melhoram o desempenho das embalagens quando submetidas a ambiente com alta umidade relativa. Já existem no mercado equipamentos que resinam os papéis tornando-os resistentes à umidade, mas permitindo sua reciclagem depois de usados. Esta nova tecnologia vem atender às necessidades das embalagens que devem ser mantidas a baixas temperaturas e alta umidade, garantindo a integridade e durabilidade do produto. Dentre estes a parafina era a mais largamente utilizada principalmente para caixas de hortifrúctolas, que possuíam proteção na forma de impermeabilização das faces externas. No entanto, tal produto não é mais utilizado atualmente, conforme acordo das empresas de papelão ondulado com a ABPO, uma vez que a parafina pode dificultar o processo de reciclagem.

O papelão ondulado é classificado de acordo com o número de chapas e miolos utilizados na formação de sua estrutura e pode ser: face simples, parede simples, parede dupla, parede tripla e parede múltipla, como mostrado na figura 3.10.

A face simples é composta por apenas um elemento ondulado, colado a um elemento plano. A parede simples é formada por um elemento ondulado, colado em ambos os lados a elementos planos (capas). Quando se deseja uma estrutura de maior resistência mecânica, utiliza-se o papelão ondulado de parede dupla, que é constituído por dois elementos ondulados intercalados.

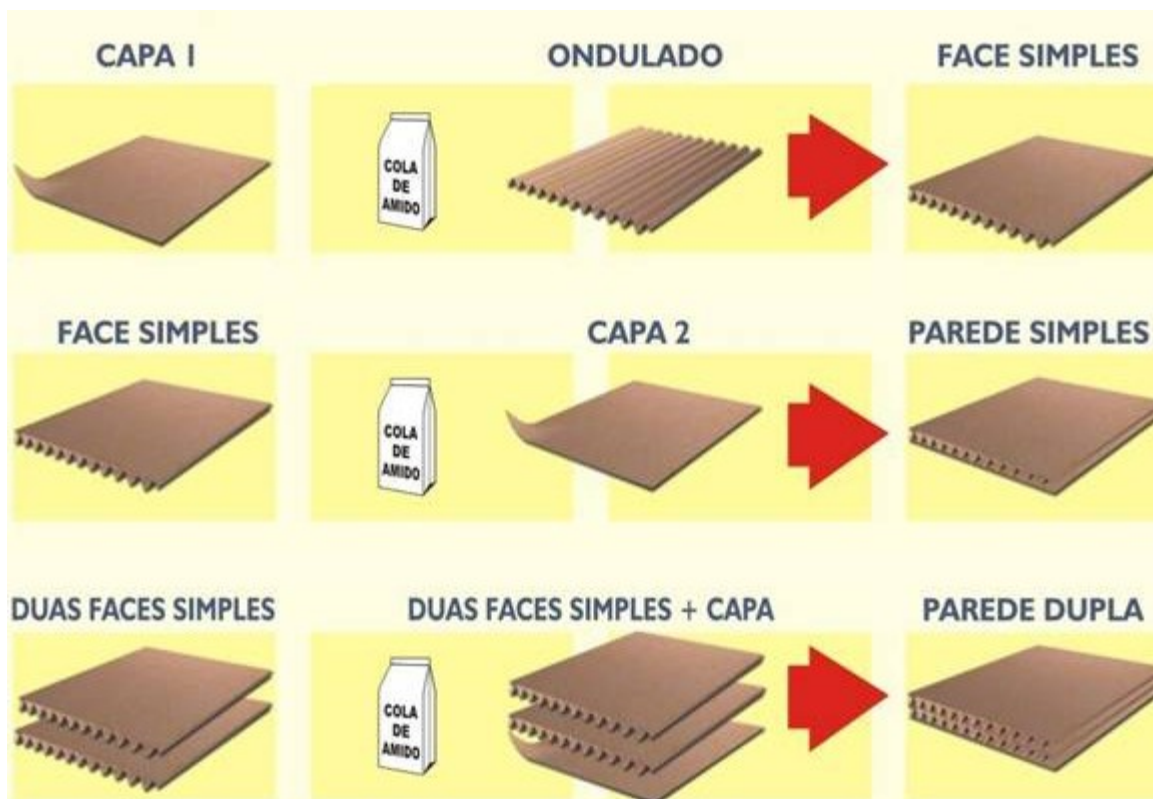


Figura 3.10 – Formação do papelão –Fonte ABPO

Os três principais tipos de papel empregados na fabricação de papelão ondulado são: o Kraft liner, o test-liner e o reciclado. O Kraft liner é produzido com grande participação de fibras virgens e, portanto, apresenta alta resistência mecânica. Já o *test-liner* possui propriedades mecânicas inferiores ao Kraft liner, pois utiliza de matérias-primas recicladas em alta proporção. O reciclado é fabricado com matéria-prima 100% reciclada.

O papel utilizado como miolo pode ser tanto um papel semi-químico, isto é, um papel obtido com 50% ou mais de pasta semi-química nova, como um papel reciclado, obtido com matéria-prima totalmente reciclada.

As espessuras do papelão ondulado variam de acordo com o fabricante e o tempo de vida do rolo ondulator responsável pela criação da ondulação do papel. A tabela 3.1 apresenta a relação entre o tipo de onda, sua espessura e o número de onda no papelão.

Tabela 3.1 – Espessura e número de ondas do papelão

| Tipo de onda | Espessura do papelão ondulado | Nº de ondas em 10cm |
|---------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| A | 4,5/5,0mm | de 11 a 13 |
| C | 3,5/4,0mm | de 13 a 15 |
| B | 2,5/3,0mm | de 16 a 18 |
| E | 1,2/1,5mm | de 31 a 38 |

Fonte: ABPO, 2003.

A onda A, embora confira ao papelão ondulado boa capacidade de absorção de choques e maior resistência à compressão na direção topo/fundo da caixa, é mais difícil de vincar e dobrar para a formação de embalagens. Este tipo de onda praticamente não é usado no Brasil.

Os testes físicos para avaliação das qualidades do papelão são: Coluna, Mullen, Crush, Compressão e Coob.

Coluna: determina a resistência da coluna do papelão ondulado. Ele é feito aplicando-se uma força perpendicular a uma peça de papelão de 63 x 100mm. O resultado é expresso em kgf/cm ou kN/m e obedece a norma NBR 6737.

Mullen: esta propriedade é determinada por meio do aparelho MULLEN TEST que mede a pressão necessária para romper a chapa de papelão ondulado e o resultado é expresso em kgf/cm² e obedece a norma NBR 6735

Cush; feito para medir a resistência ao esmagamento das ondas de um corpo de prova do papelão ondulado. O resultado é expresso em kgf/cm² e obedece a norma NBR 6735

Compressão: teste efetuado para medir a resistência à compressão da embalagem de papelão ondulado. O resultado é expresso em kgf, N, kN e obedece a norma NBR 6739.

Coob: este teste mede a capacidade de absorção de água, usando corpo de prova com dimensões 125 x 125mm que são fixado ao dispositivo REGMED, utilizando um molde padrão deixando a parte revestida para cima e pesado. Adiciona-se 100mL de água destilada por 120 segundos. A absorção é expressa em g/m² e obedece a norma NBR NM ISO 535(ABNT, 1999)

3.2.4 – Molhabilidade

A umidade compromete de forma especial o desempenho da embalagem e é preciso entender sua ocorrência para buscar meios de contorná-la. O entendimento da molhabilidade se torna útil para enfrentarmos de forma eficiente esse problema.

A molécula de água apresenta grande influencia nas ligações interfibras, pois pode promover maior fragilidade, que é característica de papelão molhado (KAMEL et al., 2004). O efeito da umidade em propriedades físicas e mecânicas de materiais como o papelão é muito significativo, pois além de ser constituído por fibras higroscópicas, sua estrutura apresenta espaços vazios entre a matriz e a fibra.

Para uma gota em equilíbrio com seu vapor e em contato com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição macroscópica do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface líquido-vapor e a linha paralela à superfície do sólido. Considerando a definição macroscópica e assumindo uma superfície esférica, o ângulo de contato pode ser medido a partir da relação expressa na equação 3.1:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{r} \quad (3.1)$$

Onde h e r são a altura e o raio da base da gota, respectivamente.

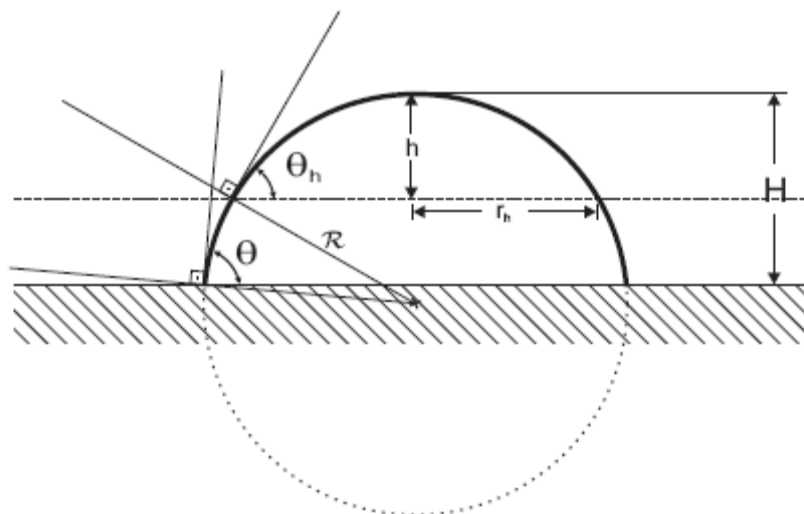


Figura 3.11 – Ângulo de contato

Num sentido microscópico, a molhabilidade de uma superfície sólida é o resultado das interações moleculares existentes entre os fluidos e o substrato sólido, revelando-se como relação de forças de coesão e adesão. Nota-se que a medida que as forças de adesão são aumentadas em relação às forças de coesão, mais afinidade a superfície sólida terá pela fase líquida (com maior densidade), ou seja, menor será o ângulo de contato. Este resultado tem sido prontamente confirmado por simulações de dinâmica molecular de fluidos simples (SIKKENK, 1987; NIJMEIJER, 1990).

3.3 – Quitosana

A quitina e a quitosana (QUI) são poliaminossacarídeos de origem natural, sendo a quitina um dos recursos orgânicos renováveis mais abundantes do mundo. Ela é um dos principais constituintes das conchas de crustáceos, dos exoesqueletos de insetos e da parede celular de fungos, fornecendo resistência e estabilidade (KRAJEWSKA, 2004).

Segundo CANELLA (2001) a quitosana é um biopolímero derivado da quitina, através de N-desacetilação. É constituído por β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose com grau de desacetilação maior que 50%, sendo sua matéria-prima, a quitina, figura 3.12, encontrada em abundância na natureza, principalmente em carapaças de crustáceos, lagostas, camarões, caranguejos, siris e outros.

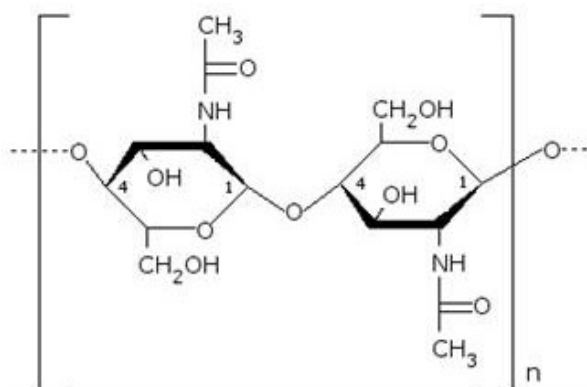


Figura 3.12 – Quitina

O derivado da quitina mais usado é a quitosana devido ao alto peso molecular, às propriedades polieletrólíticas, à presença de grupos reativos funcionais, à habilidade para formação de gel e à capacidade de adsorção. Além disso, a quitosana, cuja estrutura está mostrada na figura 3.13, pode ser modificada quimicamente ou enzimaticamente e ser biodegradável e biocompatível com células de tecidos humanos e animais. Para muitas aplicações o peso molecular e o grau de N-acetilação são importantes, pois influenciam não só na solubilidade e em outras propriedades físico-químicas, como também em sua atividade imunológica e biocompatível. Também foi descoberto que a capacidade de adsorção da quitina e da quitosana melhora com o aumento dos grupos aminas livres existentes (SYNOWIECKI, 2003).

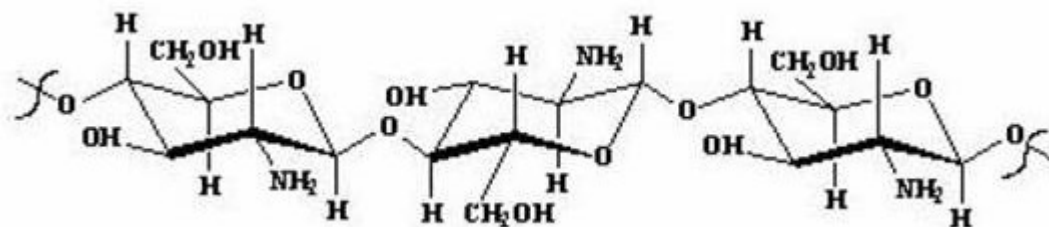


Figura 3.13 – Quitosana

3.3.1 Solubilidade da quitosana

A solubilidade da quitosana depende tanto do grau médio de desacetilação quanto da distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia principal e da massa molar. A desacetilação, usualmente feita nos estado sólido, fornece uma estrutura irregular devido ao caráter semicristalino do polímero inicial. O exame da protonação da quitosana na presença de ácidos sobre a solubilidade mostrou que o grau de ionização depende do pH e do pK do ácido. A solubilização em HCl da quitosana com alto GD e grau de ionização médio em torno de 0,5 corresponde a um pH entre 4,5 e 5 (RINAUDO, 2006).

A solubilidade da quitosana em solução 1% ou 0.1mol/L de ácido acético demonstrou que a quantidade de ácido necessariamente depende da quantidade de quitosana a ser dissolvida. A concentração de prótons necessária é no mínimo igual à concentração de unidades – NH₂ envolvidas (RINAUDO, 2006).

3.3.2 Grau de Desacetilação e Massa Molar

A literatura apresenta grande variação nas propriedades físicas e biológicas dos filmes e membranas de quitosana associadas às características MW e GD que podem ser atribuídas a diversas combinações além da relação MW/GD, mas também à forma de obtenção do polímero, origem, modo de preparação dos filmes ou membranas, temperatura e tempo de secagem e assim por diante. O que se observa é que em valores médios para GD (60% a

80%) e MW (150kmol/kg a 450kmol/kg) o comportamento da quitosana apresenta melhor possibilidade de modulação das propriedades a partir da mistura com outros polímeros e/ou com reticulação química (CHEN, 1996; DRAGET, 1996; XU, 1996; KURITA, 1998; HSU, 2004; WENLING, 2005; GUPTA, 2006; SANTOS, 2006; TRUNG, 2006; LI, 2007; TAKAHASHI, 2007).

O grau de desacetilação da quitosana pode ser determinado por diversas técnicas como análise elementar, titulação potenciométrica (TAN, 1998; TOLAIMATE, 2000; TORRES, 2005), espectroscopia de ultravioleta (WU, 2008), FTIR (SHIMASA, 1996; BRUGNEROTTO, 2001). A escolha da técnica depende do processo de purificação, a solubilidade da amostra e da disponibilidade de equipamento.

Em função da rapidez e devido à capacidade da quitosana em formar soluções viscosas o método mais indicado para a determinação da massa molar média da quitosana é a viscosimetria, entretanto pode ser usada cromatografia de permeação em gel, espectrometria de espalhamento de luz entre outros (SANTOS, 2004).

3.3.3 – Aplicações da Quitosana

Algumas das principais áreas de aplicação da quitosana são: agricultura (mecanismos defensivos e adubos para plantas); tratamento de águas (Floculantes para clarificação), remoção de íons metálicos, polímero ecológico, e redução de odores), Indústria Alimentícia (fibras dietéticas, redutor de colesterol, conservantes para molhos, fungicida e bactericida, recobrimento de frutas), Indústria de cosméticos (esfoliante para pele, tratamento de acne, hidratante capilar, creme dental). E Biofarmaceutica (imunológico, antitumoral, hemostático e anticoagulante), porém sua maior aplicação é na área Biomédica (suturas cirúrgicas, implante dentários, reconstituição óssea, lentes de contato, liberação controlado de drogas em animais e humanos, encapsulamento de materiais) (RINAUDO, 2006).

Vários estudos estão sendo realizados no Brasil. A quitosana e a quitina se tornaram objeto de investigação científica com aplicação nas mais diversas áreas, inclusive na área biomédica (COSTA JR e MANSUR, 2008; MANSUR e COSTA, 2008; COSTA JR et al., 2009; COSTA JR, PEREIRA e MANSUR, 2009; MANSUR et al., 2009; BISPO et al., 2010). Quitosanas condensadas a piridocarbaldeído e hidroxiquinoleína apresentam capacidade adsorvente de íons Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II). Blendas poliméricas fotossensíveis à base de QUITOSANA/PVA estão sendo empregadas além da utilização desses polímeros como suporte cromatográfico.

Algumas propriedades biológicas como atividades microbianas e cicatrizantes têm sido atribuídas aos fragmentos resultantes da degradação enzimática da quitosana. Os oligômeros de N-Acetil-D-Glicosamina são utilizados como substrato no desenvolvimento de lentes de contato. Muita atenção tem sido focada na quitosana como um polímero funcional por ter várias propriedades, tais como não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e reatividade química. Assim a quitosana tem sido investigada em vários campos, tais como medicina, bioengenharia, alimentos, cosméticos, agricultura e na indústria têxtil (WELTROWSKI, 1996). Segundo HEPPE (2002), os campos de aplicação da quitosana são extremamente diversos, tais como, variações de flocculantes em efluentes, aditivo para indústria de papel, medicina e cosméticos, ativo agente em desodorização. A quitosana modificada está sendo desenvolvida para uso em indústrias como, têxtil, papel, cosméticos, filtros e em efluentes. Trabalhos estão sendo realizados buscando o emprego em processos de biotecnologia e fermentação e como componentes menos pesados em construção.

3.3.4 Filmes de quitosana

Soluções ácidas de quitina formam filmes ou coberturas de quitosana, podendo ser usados para revestimento de superfícies (MUZZARELLI, 2001). A formação desses filmes é influenciada pelo pH, pela força iônica, pelo tipo de solvente (ácido) e pela adição de plastificante, sendo essas, variáveis controladas de acordo com as propriedades mecânicas e

porosidades desejadas (ARVANITTOYANNIS et al., 1998; COSTA JR e MANSUR, 2008; MANSUR e COSTA, 2008; COSTA JR et al., 2009; COSTA JR, PEREIRA e MANSUR, 2009; MANSUR et al., 2009; BISPO et al., 2010).

A quitosana é capaz de formar filmes resistentes, de difícil rompimento e que a torna potencial substituto aos polímeros sintéticos em diferentes campos industriais, como por exemplo, no setor de embalagens (JOHN e THOMAS, 2008). Esta indústria tem procurado aplicações de importância significativa devido ao seu comportamento catiônico e característica biodegradável (PETER et al., 2000).

WIECZOREK e MUCHA (1997) estudaram a aplicação de filmes de quitosana em papel de gramatura igual a 130g/m² (Canson Co, França), observando que, quase todas as propriedades mecânicas, alongação, resistência ao estouro ou força de rasgamento do papel revestido são melhores comparadas àquelas de papel não revestido com filmes de quitosana. KAMEL et al. (2004) afirmaram que o tratamento da folha de papel do tipo Rakta com filmes de quitosana promove a formação de folhas de papel mais resistentes (melhores propriedades mecânicas).

Os filmes de quitosana foram estudados por diferentes grupos de pesquisa, tendo sido caracterizados quanto a elasticidade, flexibilidade e terem difícil rompimento. Além disto formam uma matriz filmogênica compacta, com ausência de poros ou falhas e com coloração levemente amarelada (BUTLER et al, 1996). CHEN et al, 1996 classificaram como antimicrobianos, sendo embalagens ativas que protegem a superfície do produto, além de formar uma cobertura semipermeável que modifica a atmosfera interna, descrevendo a taxa de respiração em produtos alimentícios. Em a comparação com filmes poliméricos comerciais, o filme de quitosana apresenta uma eficiente barreira de permeação de gases (PINOTTI et al , 2007).

3.4 Degradação e biodegradação – Papel e quitosana

O longo período de degradação de materiais de embalagens utilizados tornou-se grande problema ambiental, incentivando o interesse pelo estudo de aplicação de materiais biodegradáveis (MASSADIER- NAGEOTTE et al , 2006). Assim sendo, o aumento na consciência ambiental do consumidor tem como resultado uma maior demanda pela substituição de embalagens sintéticas por materiais recicláveis e biodegradáveis, diferentes materiais recicláveis vem sendo estudados para embalagens. Mas poucos estão sendo comercializados. As embalagens recicláveis mais utilizadas são as obtidas a partir de celulose, incluindo papelão, papel e cartões (GALLSTED & HENDENQVIST, 2006).

A aplicação de polímeros naturais nas embalagens vem sendo estudada devido ao caráter biodegradável dos mesmos. O uso de polímeros naturais pode ser considerado como alternativa para redução e/ou substituição parcial de embalagens plásticas convencionais, por serem originárias de fonte renováveis e fácil reciclagem (LANG, 1995).

Diversos polímeros biodegradáveis e renováveis estão comercialmente disponíveis como os polissacarídeos, proteínas, entre outros mostrando que podem competir com polímeros não biodegradáveis em diferentes setores industriais como, por exemplo, na área de embalagens (JONH & TOMAS, 2008).

Polímeros são considerados biodegradáveis quando a degradação é resultado da atividade microbiana, tais como fungos, bactérias e algas, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos (MELO 2008). Inúmeros são os polímeros biodegradáveis, um deles é a quitosana, constituída por uma seqüência linear de açúcares monoméricos β -(1- β -4)2-acetamido-2-deoxi-d-glicose(N-acetilglicosamina) e glicosamina proveniente da desacetilação da quitina (MUZZARELI et al.,1994)

Um estudo de KUO et al. (2006) verificou a biodegradabilidade da quitosana por 40 dias de experimento em solo, utilizando análise gravimétrica.

STRUSZCZYK et al. (2000), produziu folhas de papel, utilizando polpa de celulose com incorporação de quitosana microcristalina por dois métodos de introdução direta e precipitação. Através de estudos de biodegração os pesquisadores concluíram que a taxa de biodecomposição das folhas está correlacionada com o método de adição de quitosana. Segundo STRUSZCZYK et al. (2000) o método direto de introdução conduziu a uma degradação mais rápida.

3.5 – Polímero industrial Konilon P-413

Para comparação das respostas dos testes será usado com referencia o polímero sintético Konilon. O Konilon P-413, de acordo com o fabricante Euroamerican, é um copolímero acrílico utilizado como hidropelente na fabricação de papelão ondulado (EUROAMERICAN, 2011). Os acrílicos são polímeros sintéticos vinílicos obtidos a partir de ésteres do ácido acrílico (figura 3.14) e seus derivados (por exemplo, ácido metacrílico).

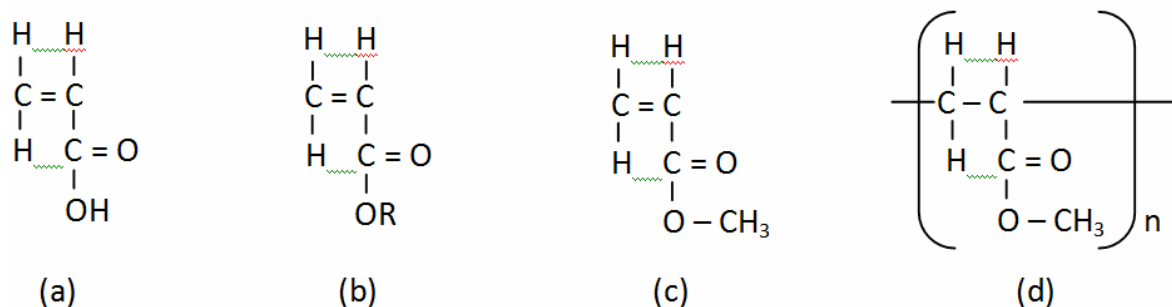


Figura 3.14 – (a) Ácido acrílico. (b) Éster do ácido acrílico (R = radical). (c) Se R = CH₃, tem-se o acrilato de metila que é o monômero do poli(acrilato de metila) (d).

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A figura 4.1 mostra o fluxograma adotado neste estudo.

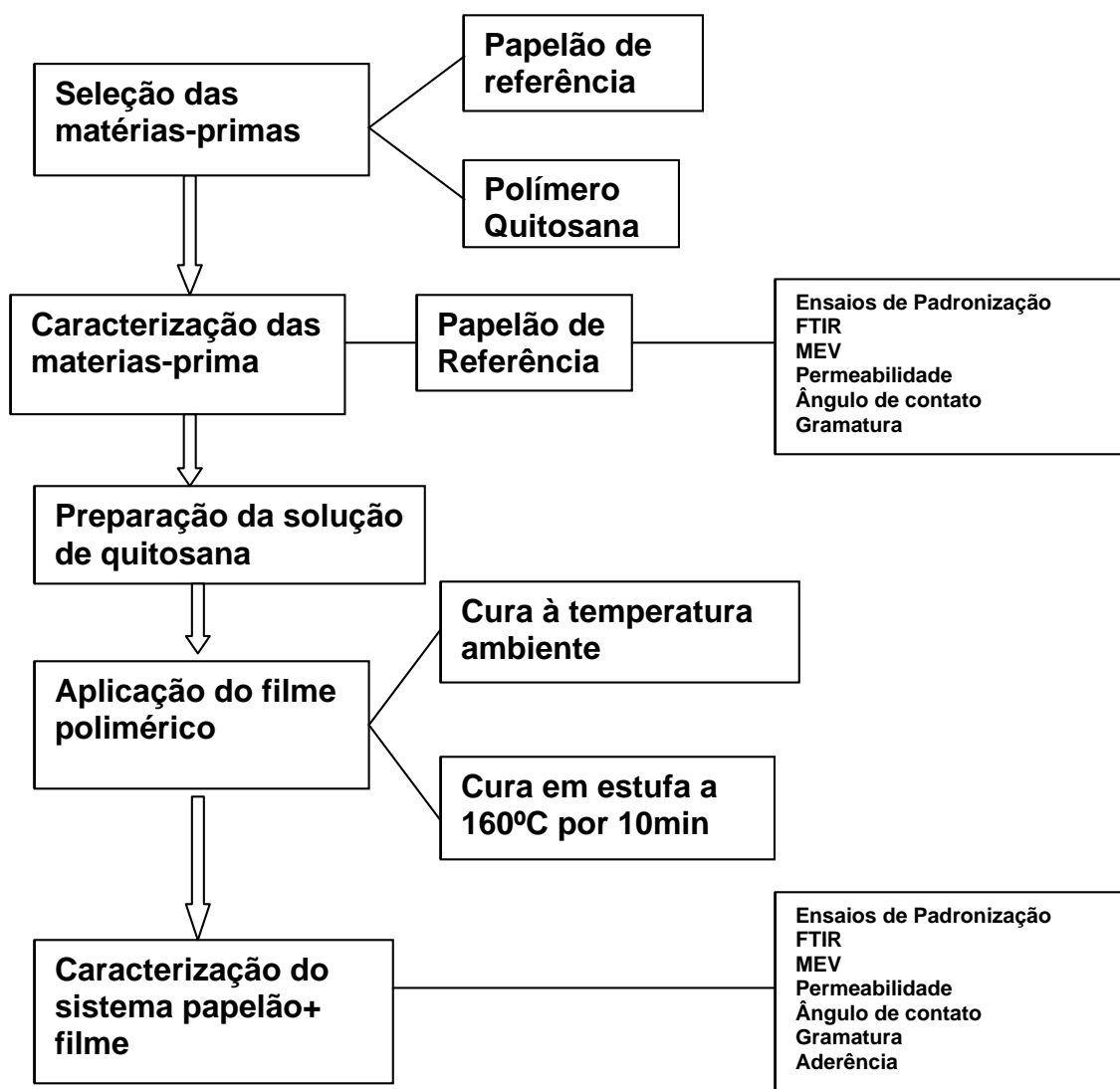


Figura 4.1 – Fluxograma do procedimento experimental

4.1 – Materiais e Equipamentos

4.1.1 – Matérias Primas

- Chapas de papelão ondulado 30×30cm com duas capas Kraft, gramatura 473 g/m² sendo que escolha deste se seu pelo fato que este é o papelão com aplicação de recobrimento mais usado nas fabricas Os testes físicos para o material a ser utilizado estão apresentados na Tabela 4.1;

Tabela 4.1 – Testes físicos do papelão utilizado nos procedimentos de teste (média±desvio padrão)

| Espessura (mm) | Crush (Kgf/cm²) | Coluna (Kgf/cm) | Mullen (Kgf/cm²) | Compressão (Kgf) | Cobb (g/m²) | Gramatura (g/m²) |
|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| 3,73 | 1,54 | 5,8 | 6,8 | 214 | 41 | 477 |
| 3,75 | 1,55 | 5,7 | 6,9 | 216 | 41 | 479 |
| 3,75 | 1,54 | 5,8 | 6,8 | 218 | 41 | 479 |
| 3,74 | 1,53 | 5,9 | 6,9 | 216 | 41 | 476 |
| 3,73 | 1,55 | 5,7 | 6,9 | 219 | 41 | 474 |
| 3,74 | 1,55 | 5,8 | 6,8 | 214 | 41 | 478 |
| 3,74±0,01 | 1,54±0,01 | 5,77±0,5 | 6,85±0,1 | 216±2 | 41±0 | 477±2 |

- Quitosana em pó (Cat # 419419, Sigma-Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin, USA, Massa Molecular (MW) = 161.000g/mol, GD = 75,6%, viscosidade = 1406cP – em 2% de ácido acético);
- Ácido Acético (CH₃COOH – Cat # 49199, Sigma-Aldrich);
- Água Milli-Q com soluções de resistividade mínima de (18,0MO.cm) a 25°C.

4.1.2 – Equipamentos

- Balança: QUIMIS Q-500L210C;
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*: Spectrum One, Perkin-Elmer e IR-Infinity, Shimadzu;
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura: modelos JSM35C e 5410, JEOL
- Estufa: QUIMIS Q 318S.

4.2 – Aplicação do filme de Quitosana

4.2.1 – Preparação da solução de Quitosana

Uma solução 1% (em massa) de quitosana foi preparada pela dissolução de 2,5g da mesma em 250 mL de solução CH₃COOH 2% (em massa). Para a solubilização e homogeneização a solução foi agitada magneticamente por um período de 48h. Mediu-se o pH através de fita indicadora de pH (Merck) e o valor encontrado situou na faixa de 3-4.

Para retirar as impurezas que se apresentavam na solução foi realizada filtragem a vácuo usando papel de filtro de abertura 20µm.

Para definição da quantidade a ser aplicada usamos uma forma de calcular a espessura do filme tendo como base a definição apresentada na equação 4.1

$$d = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

onde a densidade da quitosana é 1,49 g/cm³ e a massa é 0,1g (correspondente a 10ml aplicado no papelão). Com isto temos o valor do volume $v = 0,1g/1,49g/cm^3 = 0,067cm^3$.

Para a chapa de papelão com medidas de 10×10 cm teremos:

$$v = 10 \times 10 \times e \quad (4.2)$$

onde e é a espessura do filme. Substituindo-se o valor anteriormente encontrado para o volume em 4.2, tem-se que

$$e = \frac{0,067}{100} \Rightarrow e = 0,00067\text{cm ou } 6,7\mu\text{m} \quad (4.3)$$

Se colocarmos 10mL da solução de 1% de quitosana sobre a placa (10×10 cm), a espessura do filme seria de $6,7\mu\text{m}$. Com isto definimos a quantidade de solução a ser aplicada como sendo de 10mL e 5mL em todas as amostras do estudo. A tabela 4.2 apresenta as condições de teste.

Tabela 4.2 – Condições de teste

| Aplicação | Condição de cura | Gramatura | Identificação da amostra | Espessura prevista |
|------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Raspagem | Temperatura ambiente | 5g/m ² | RT05 | 3,4μm |
| | | 10g/m ² | RT10 | 6,7μm |
| | Estufa a 160° por 10min | 5g/m ² | E05 | 3,4μm |
| | | 10g/m ² | E10 | 6,7μm |

Os códigos de identificação das amostras são:

SEM – papelão sem aplicação da solução;

RT05 – papelão com aplicação de 5mL de solução com cura à temperatura ambiente;

RT10 – papelão com aplicação de 10mL de solução com cura à temperatura ambiente;

E05 – papelão com aplicação de 5mL de solução com cura a 160°C por 10 minutos;

E10 – papelão com aplicação de 10mL de solução com cura a 160°C por 10 minutos;

K413 – Polímero industrial Konilon P-413.

4.2.2 – Preparação de papelão ondulado para aplicação da solução de quitosana

No centro da chapa de papelão foi marcado um quadro de 10 cm x10 cm onde foi aplicada a solução de quitosana. Devido à absorção de água pelo papel foi necessário o uso de pesos para impedir que a chapa empenasse, pois a absorção de parte da solução de quitosana poderia prejudicar a distribuição do filme sobre o papelão, como mostrado na figura 4.2.

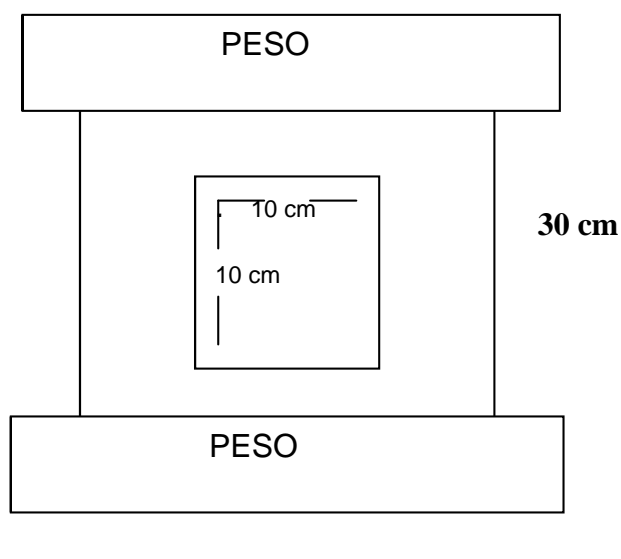


Figura 4.2 – Preparação da amostra

Uma quantidade suficiente de amostras foi separada para se executar os testes previstos.

4.2.3 – Aplicação da solução de quitosana

A, aplicação da solução de quitosana sobre o papelão foi por raspagem, utilizando seringas de 5mL e uma espátula de poliuterano ajustada na medida de 10cm para uma distribuição uniforme sobre a área definida no papelão.

4.2.4 – Cura a temperatura ambiente

Após a aplicação da solução nas placas, essas foram submetidas a um período de 48 horas nas condições do laboratório, temperatura de aproximadamente $23\pm 5^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa superior de 60%.

4.2.5 – Cura a temperatura de 160°C

Para este procedimento foi utilizada uma estufa e nesta acoplou-se um termômetro. As amostras após a aplicação foram levadas para a estufa na temperatura de aproximadamente $160\pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de 10 minutos e reservadas após a cura por um período de 2 horas nas condições do laboratório, isto é, temperatura de aproximadamente $23\pm 5^{\circ}\text{C}$. A escolha desta temperatura se deu pelo fato de que na indústria de papelão o recobrimento é aplicado e passa em um túnel com a temperatura á 160°C .

4.3 – Testes de Caracterização

4.3.1 – Gramatura

A análise da gramatura foi baseada nas normas ASTM D646- 96 (ASTM, 1993) e NBR NM ISO 536 (ABNT, 2006), este ensaio avalia a massa por área de papel. As amostras forma cortadas na medida de 10 x 10 cm e foram pesadas, obtendo-se a resposta em g/cm^2 .

A parte selecionada da chapa de papelão (10cm × 10cm) foi recortada das amostras sem aplicação de solução e também nas quais foi aplicado o filme em diferentes condições (n = 5). Após este procedimento realizou-se a pesagem. A gramatura foi calculada para as situações sem revestimento e revestida dividindo-se a massa da placa pela área (10cmx10xm).

Para averiguar a distribuição do filme sobre o papelão, as amostras de área 10 cm x 10 cm foram novamente recortadas em três partes iguais sendo que o recorte em duas amostras foi no sentido da ondulação e três no sentido contrário, conforme mostrado na figura 4.3.



Figura 4.3 – Orientação de corte da amostra

4.3.2 – Teste de Impermeabilidade

Tubos de plásticos graduados foram fixados utilizando selante de silicone na superfície do papelão e do sistema papelão+filme nas diferentes condições de estudo ($n = 3$), como mostrado na figura 4.4. Foi colocada água em cada tubo até atingir a marca de 25ml (volume inicial). A penetração da água no suporte foi avaliada após intervalos de 1h e 24 h. Para as situações de melhor desempenho, o ensaio também foi realizado com 48h. Para controle da evaporação foi utilizada uma proveta de plástico com 25ml de água.

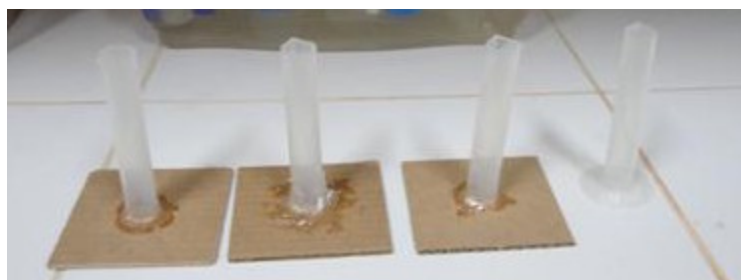


Figura 4.4 – Teste de impermeabilidade

Os parâmetros permeabilidade e impermeabilidade foram obtidos através das equações 4.4 e 4.5.

$$\text{Permeabilidade (\%)} = \left(\frac{(V_{\text{controle}} - V_{\text{amostra}})}{V_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

$$\text{Impermeabilidade (\%)} = 100 - \text{Permeabilidade} \quad (4.5)$$

4.3.3 – Ângulo de contato

Os ângulos de contato (θ_c) foram medidos a partir de fotografias digitais capturadas após a aplicação de 50 μL de volume de água deionizada (18MO) com microseringa na superfície do papelão e no sistema papelão+filme em cada uma das condições de trabalho. Foram feitas leituras imediatamente após a aplicação e 30 minutos após as aplicações ($n=10$). A figura 4.5 mostra como é feita a medida do ângulo de contato.

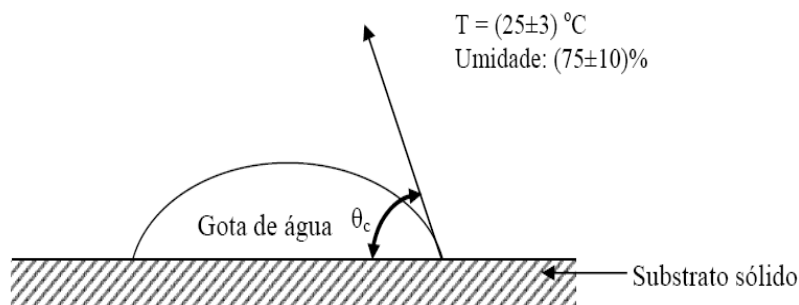


Figura 4.5 – Ângulo de contato

4.3.4 – Teste de Aderência

O teste de aderência utilizado neste trabalho foi realizado de acordo com os procedimentos da norma ASTM D3359 (*Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*) e NBR 11003 (Tintas – Determinação da aderência), adaptadas para a situação em estudo, que versam sobre métodos de teste padronizados para a determinação de aderência por meio da fita adesiva. Esse tipo de teste é utilizado para estabelecer se a aderência de um revestimento ao substrato está, de modo geral, em um nível adequado.

Selecionou-se uma área da amostra livre de marcas e imperfeições superficiais que foi colocada em uma base firme, sob iluminação, para a realização dos cortes paralelos, descritos a seguir:

- para revestimentos com espessura de filme seco de até 50 μ m, espaçou-se os cortes em ± 2 mm e efetuou-se seis cortes;
- o corte foi realizado passando pelo filme e atingindo o substrato com ferramenta com ponta diamantada em movimentos contínuos, empregando pressão suficiente na ferramenta de corte de forma que a lâmina alcançasse o substrato;

- efetuou-se a quantidade de cortes centrados nos cortes originais, no sentido perpendicular formando um ângulo de 90°;

- descartaram-se duas voltas completas de fita adesiva de rolo. Cortou-se um pedaço do tamanho adequado;

- colocou-se o centro da fita sobre a grade formada pelos cortes cruzados e pressionou-se com uma borracha macia, para garantir bom contato com o filme;

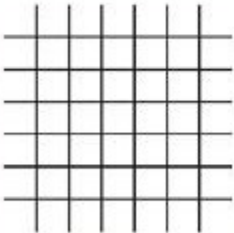

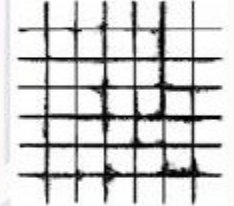


- em seguida a fita foi removida, segurando-se a ponta solta e puxando-a rapidamente de modo a formar um ângulo de 180°;

- recortou-se o local da grade que foi avaliado na lupa, em ampliação de 20x, de acordo com os tipos de ruptura descritos na tabela A.3 da NBR 11003 (Tabela 4.3) e, em seguida preparada para a obtenção de imagens no MEV.

Tabela 4.3 – ABNT NBR 11003:2009

ABNT NBR 11003:2009

Tabela A.3 — Destacamento na área quadriculada

| Código | Figura |
|---|--|
| Gr ₀ Nenhuma área da película destacada |  |
| Gr ₁ Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada |  |
| Gr ₂ Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada |  |
| Gr ₃ Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada |  |
| Gr ₄ Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada |  |

4.4 – Caracterização das amostras

4.4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens da superfície e da seção transversal das amostras nas diferentes condições de estudo. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV, JSM 6360LV, JEOL/Noran.

As amostras foram preparadas nas dimensões de 1x1cm e cobertas com fina camada de ouro para tornar as amostras condutoras.

4.4.2 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier

Foram obtidos espectros de infravermelho para as amostras sem revestimento e revestidas na condição RT10. Os espectros foram obtidos através da técnica de ATR (reflexão total atenuada) utilizando os equipamentos Spectrum One, Perkin-Elmer e IR-Infinity, Shimadzu, na faixa de número de onda compreendida entre $4000-650\text{ cm}^{-1}$ e quatro ou trinta e duas varreduras, respectivamente, função do equipamento adotado.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Análise Visual

Nas condições aplicadas, a quantidade mínima de solução para criar o filme sobre o papelão de área 10×10cm era de 5mL. Em quantidades menores não houve espalhamento completo sobre o papelão.

A análise visual mostrou que o revestimento de filme de quitosana formou uma camada sobre a matriz celulósica do papelão, como se pode perceber através da figura 5.1.



Figura 5.1 – Papelão com aplicação de filme de quitosana

5.2 – Gramatura

A gramatura das amostras está representada na tabela 5.1 que indica o aumento da gramatura das amostras com revestimento quando comparadas com o papelão sem revestimento.

Análise estatística utilizando teste de hipótese (dados não emparelhados, com s_1 e s_2 das populações desconhecidos e supostos diferentes) com nível de confiança de 90% mostrou

que não existe diferença entre as médias obtidas para a gramatura do filme nas condições de cura na temperatura ambiente e em estufa, para as duas situações em estudo (5g/m^2 e 10g/m^2). Isto é a gramatura do filme obtida para RT05 e estatisticamente igual à medida para E05 (90% de confiança) e o mesmo se aplicando para RT10 e E10.

Por outro lado, foi identificada diferença entre as duas gramaturas em uma mesma condição de cura: a gramatura de RT05 é diferente de RT10 e E05 é diferente de E10 (nível de confiança 90%).

Tabela 5.1 – Comparativo entre as gramaturas do sistema, o filme e o valor teórico (n=5)

| Amostra | Gramatura do sistema (g/m^2) | Gramatura do filme (g/m^2) | Valor teórico (g/m^2) |
|---------|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| SEM | 477 ± 5 | - | - |
| RT05 | 482 ± 2 | $5,0 \pm 1,4$ | 5 |
| RT10 | 486 ± 3 | $9,0 \pm 0,5$ | 10 |
| E05 | 484 ± 4 | $7,0 \pm 2,3$ | 5 |
| E10 | 488 ± 5 | $11,0 \pm 1,9$ | 10 |

Na análise de orientação da distribuição do filme sobre o papelão, feita através de corte da amostra em três partes, notou-se que para as amostras RT05 e RT10, cura ambiente, o filme apresentou-se ligeiramente concentrado na região central, aumentando a gramatura nesta região, enquanto que para E05 e E10, a distribuição ocorreu de forma mais homogênea, não havendo nenhuma orientação preferencial. Isto se atribui ao fato da secagem mais lenta da amostra curada em condições de laboratório que, mesmo com a presença dos pesos, permite o empeno local na região de aplicação da solução.

5.3 – Permeabilidade

Como se pode observar na figura 5.2 o filme de quitosana criou uma barreira contra a umidade em todas as amostras sendo mais eficiente nas amostras E05 e E10, em função da condição de cura. A cura a 160°C permite uma remoção mais eficiente da água da solução, resultando em uma maior aproximação das cadeias poliméricas da quitosana, favorecendo as interações entre elas e, conseqüentemente, aumentando a coesão do filme.

Para validar as respostas dos testes nas amostras com filme de quitosana, foi realizado o mesmo teste no polímero de uso industrial Konilon P-413, e o resultado encontrado foi o mesmo das amostras E05 e E10 (figura 5.3), podendo com isto dizer que o filme de quitosana é uma alternativa válida e com a vantagem de ser totalmente biodegradável.

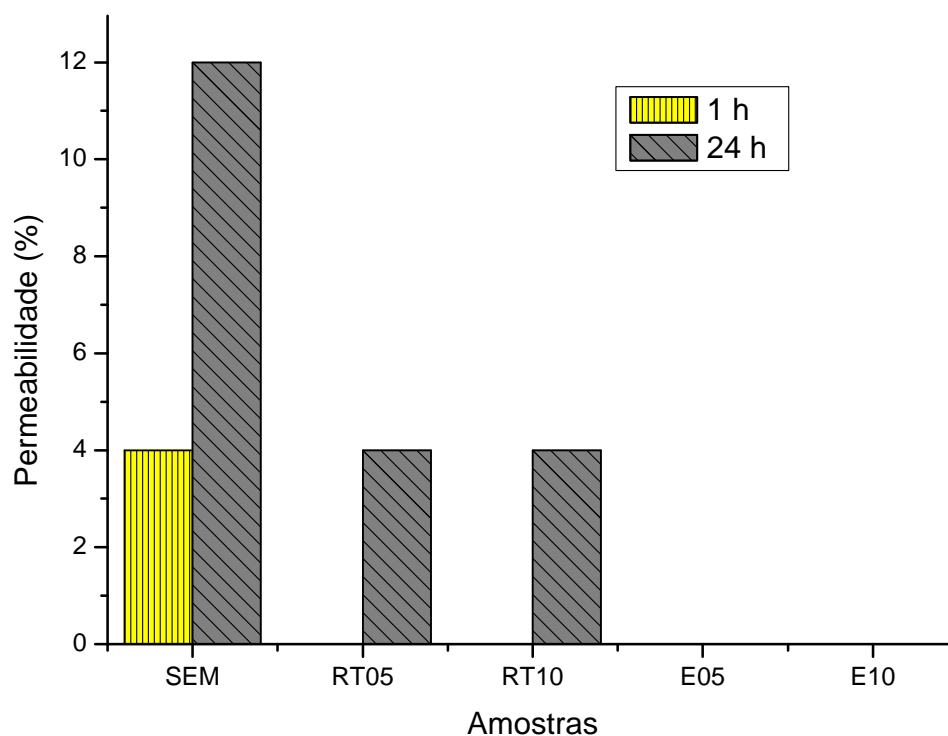


Figura 5.2 – Resultado dos testes de permeabilidade (desvio padrão = 0)

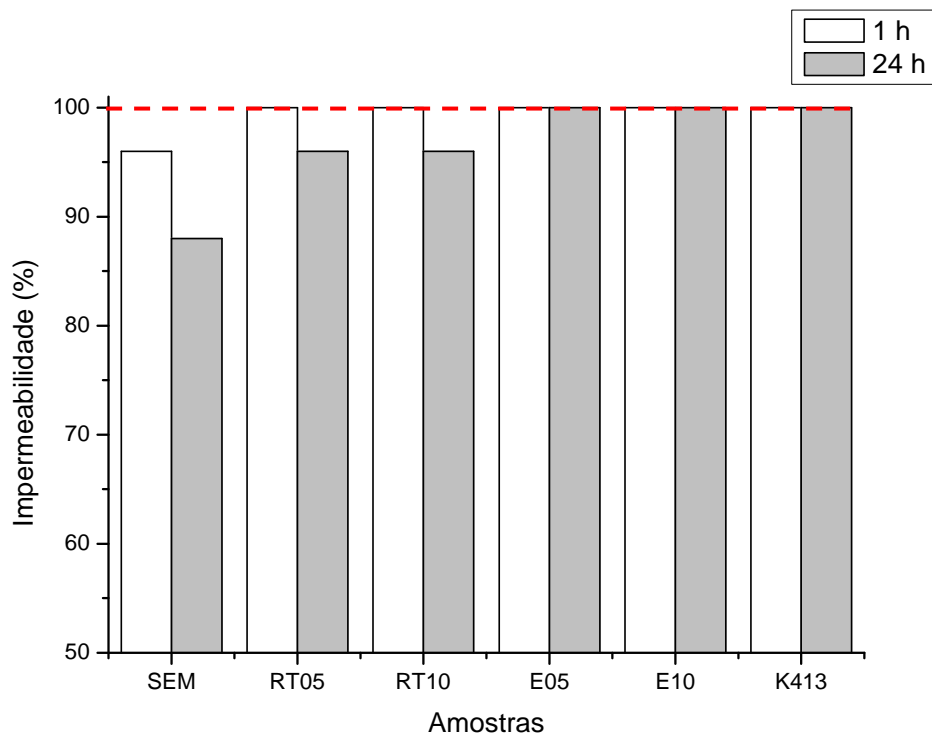


Figura 5.3 – Gráfico comparativo com o polímero K413

A fim de investigar a impermeabilidade em um tempo maior para comparar os testes entre o polímero K413 e as amostras com revestimento de quitosana com melhor desempenho (E05 e E10), foram feitos outros testes com o tempo aumentado para 48h. Os resultados mostram que o papel sem revestimento não reteve a água e tanto as amostras com revestimento de quitosana e a do polímero K413 apresentaram desempenho eficiente na criação de uma barreira contra a umidade conforme mostrado nas figuras 5.4

(REIS, 2007) aplicou solução de quitosana sobre papel kraft e teve como resultado aumento da absorção de água (COOB 52) comparado com o papel sem revestimento (COOB 32), conforme o autor acredita-se que tenha ocorrido uma absorção da solução filmogénica pelas fibras celulósicas, o que poderia facilitar a penetração da umidade.

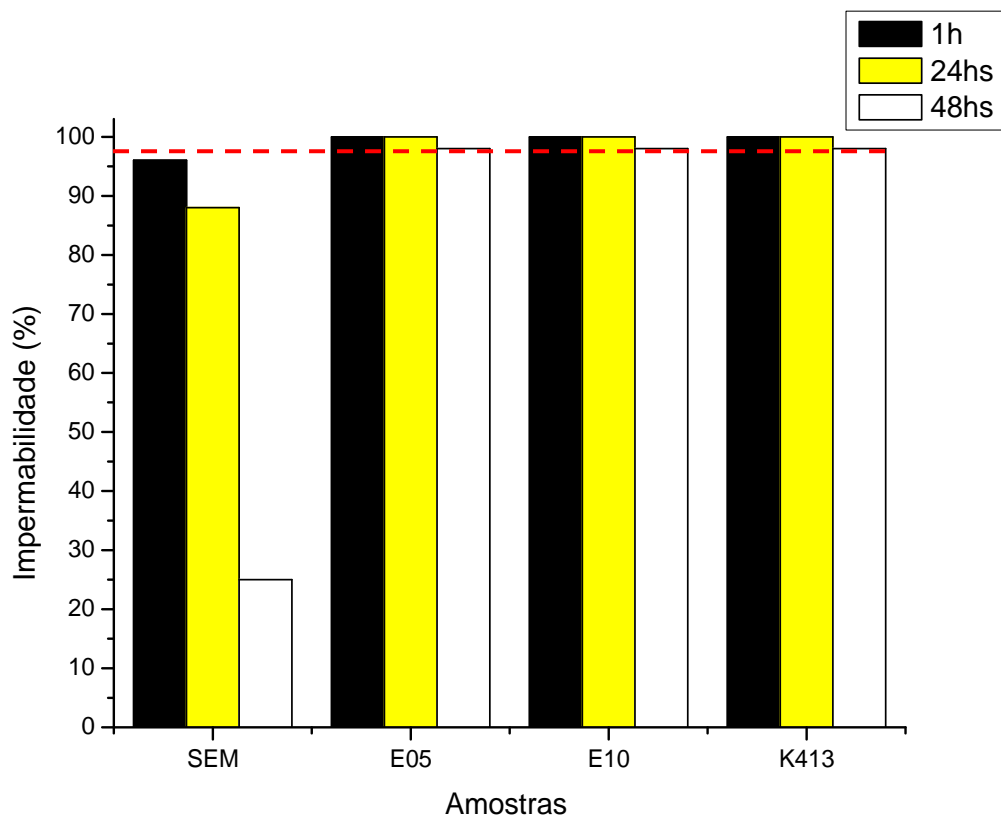


Figura 5.4 – Teste de impermeabilidade ampliado para 48h

A figura 5.5 mostra a penetração da água através do filme aplicado, fato ocorrido em todas as amostras e também no polímero K413.

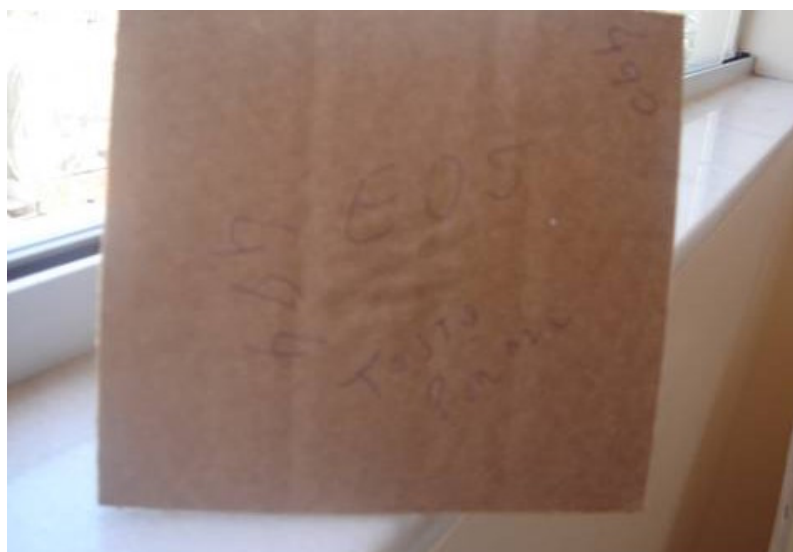


Figura 5.5 – Penetração da água no teste de permeabilidade

5.4 – Ângulo de Contato

A figura 5.6 apresenta os resultados obtidos na medição dos ângulos de contato das amostras em estudo. A menor molhabilidade apresentada pelas amostras com aplicação do filme de quitosana é caracterizada pelo valor do ângulo de contato em torno de 82° enquanto que o valor das amostras sem aplicação de filme apresentou seu maior valor em torno de 67°.

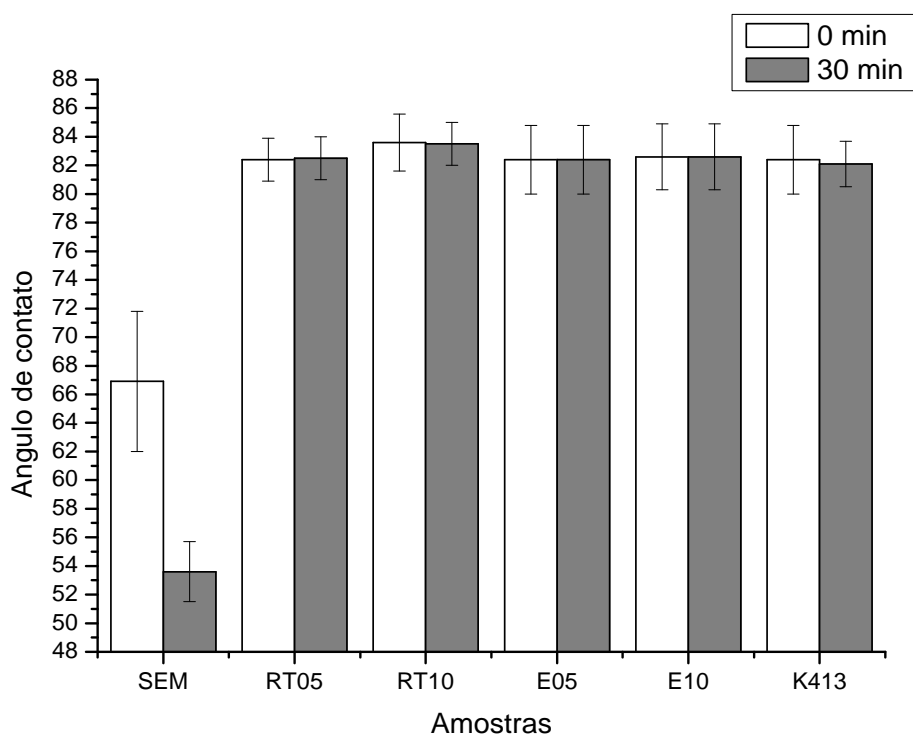


Figura 5.6 – Comparação dos ângulos de contato entre a amostra E10 e o K413

HAMILTON (2006) apresenta para a quitosana um GD de 76,1% e 78,7% e ângulos de contato de $85,6 \pm 0,7^\circ$ e $72,6 \pm 1,9^\circ$, respectivamente. Esses valores são razoavelmente semelhantes aos obtidos neste trabalho considerando o GD da quitosana de 75,6%.

Como podemos ver na figura 5.8 as medidas médias de ângulo de contato das amostras E10 e K413 estão muito próximas, $82,6^\circ$ e $83,1^\circ$, respectivamente. Pode-se afirmar que esses valores correspondem a uma mesma resposta na apresentação de barreira contra a umidade. O formato das gotas de água aplicadas no papelão denota a diferença na formação do ângulo. A figura 5.7 mostra a gota aplicada no papelão revestido pelo filme e a figura 5.8 no papelão sem revestimento. O espalhamento da gota no papelão sem revestimento mostra que houve maior interação entre eles, fazendo com que os ângulos diminuíssem. Para o papelão com filme notamos o formato mais definido da gota, sugerindo menor interação entre água e filme e com isto apresentando os ângulos maiores.

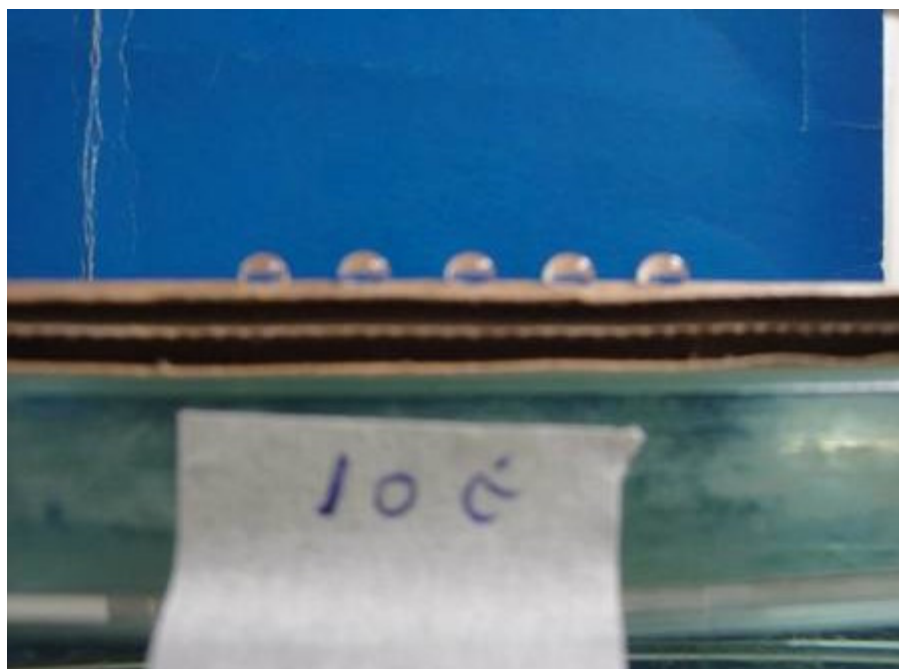


Figura 5.7 – Gotas aplicadas sobre o papelão revestido para medição do ângulo de contato



Figura 5.8 – Gotas aplicadas sobre o papelão sem revestimento para medição do ângulo de contato

5.5 – Aderência

Os resultados do teste de aderência mostram que o filme de quitosana curado em condição ambiente não sofreu desgaste ou perda de continuidade sobre a área revestida entre os cortes, o que se pode ver nas imagens da varredura do microscópio (figuras 5.9(c) e 5.10 (c)). O mesmo comportamento pode ser visto nas amostras E05 e E10 nas figuras 5.11(c) e 5.12(c).

Na região do corte, (figuras 5.9 a 5.12, (a) e (b)) pode-se observar maiores danos, provocados pelo corte e pelo arrancamento, nas situações de cura no ambiente e tanto maior quanto menor a espessura do filme.

O mesmo procedimento foi realizado para o polímero industrial Konilon P-413 e as imagens (figura 5.13) revelam a ocorrência de remoção do filme, especialmente na região do corte, deixando expostas as fibras que compõem o papel.

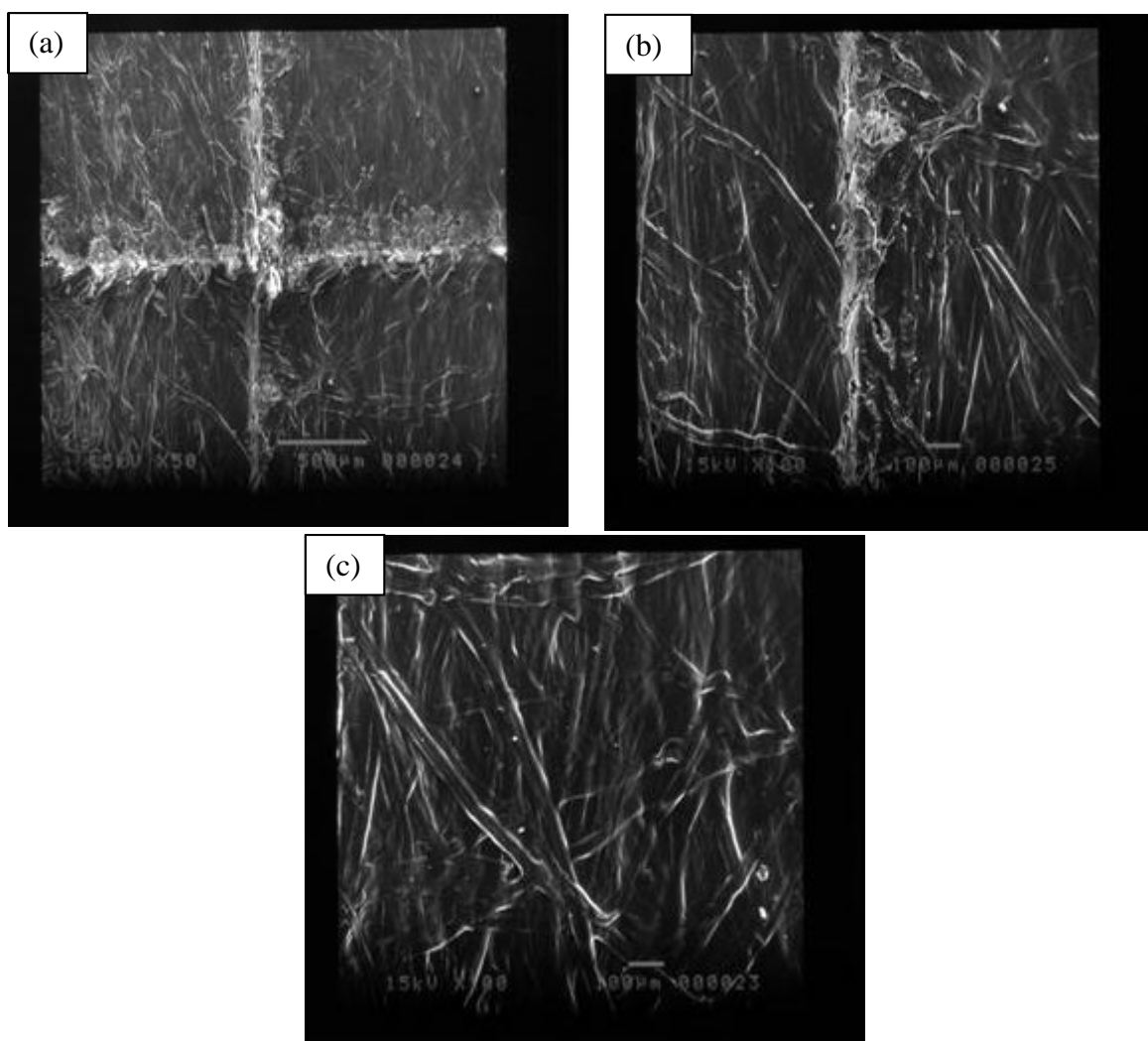


Figura 5.9 – Amostra RT05 mostrando a integridade do filme sobre a superfície. (a) 50X na região do corte, (b) 100X na região do corte e (c) 100X na região entre os cortes.

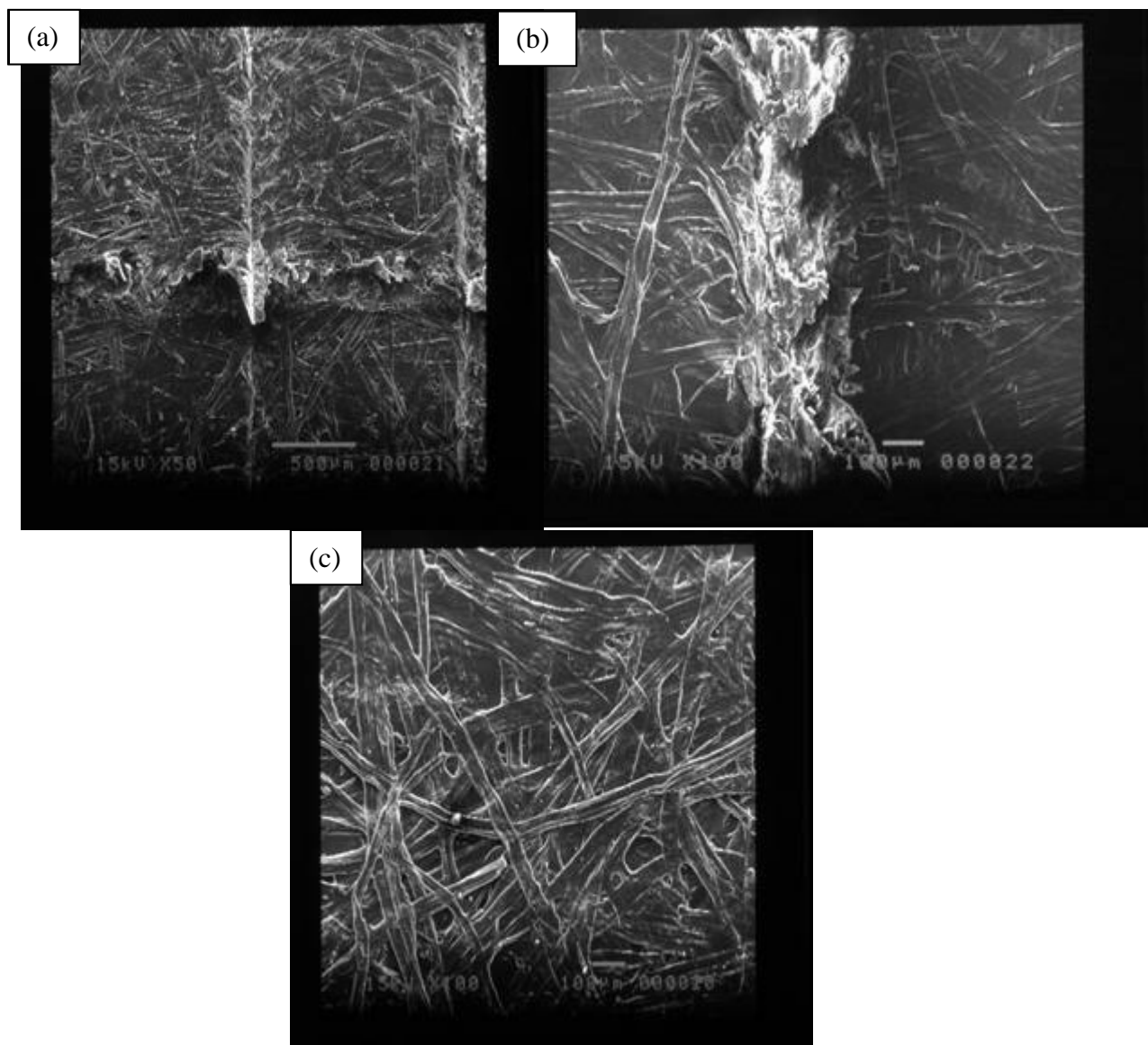


Figura 5.10 – Amostra RT10 mostrando a parte central entre os cortes e seus limites. (a) 50X na região do corte, (b) 100X na região do corte e (c) 100X na região entre os cortes.

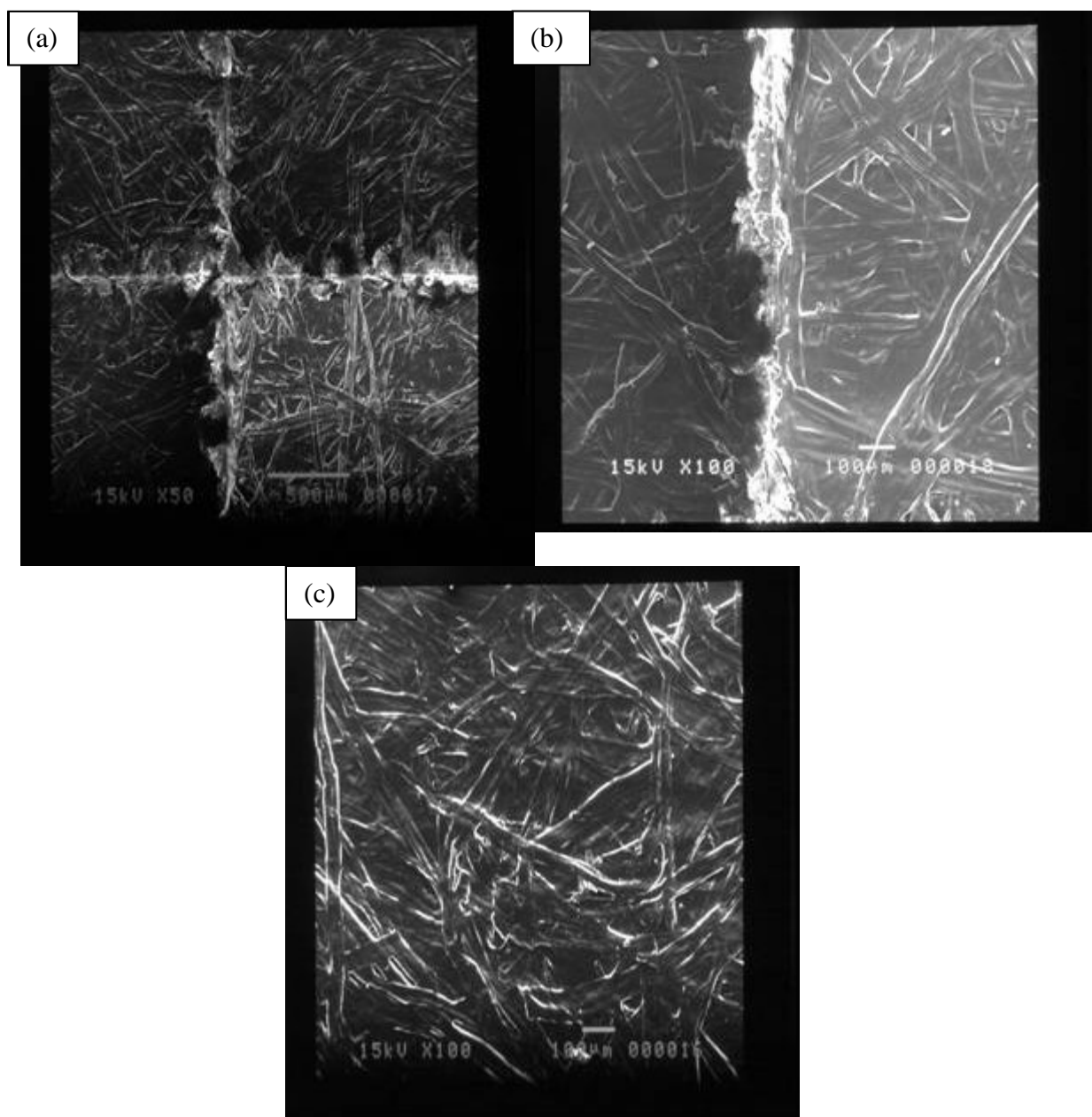


Figura 5.11 – Amostra E05 mostrando a parte arrancada do papel com o filme. (a) 50X na região do corte, (b) 100X na região do corte e (c) 100X na região entre os cortes.

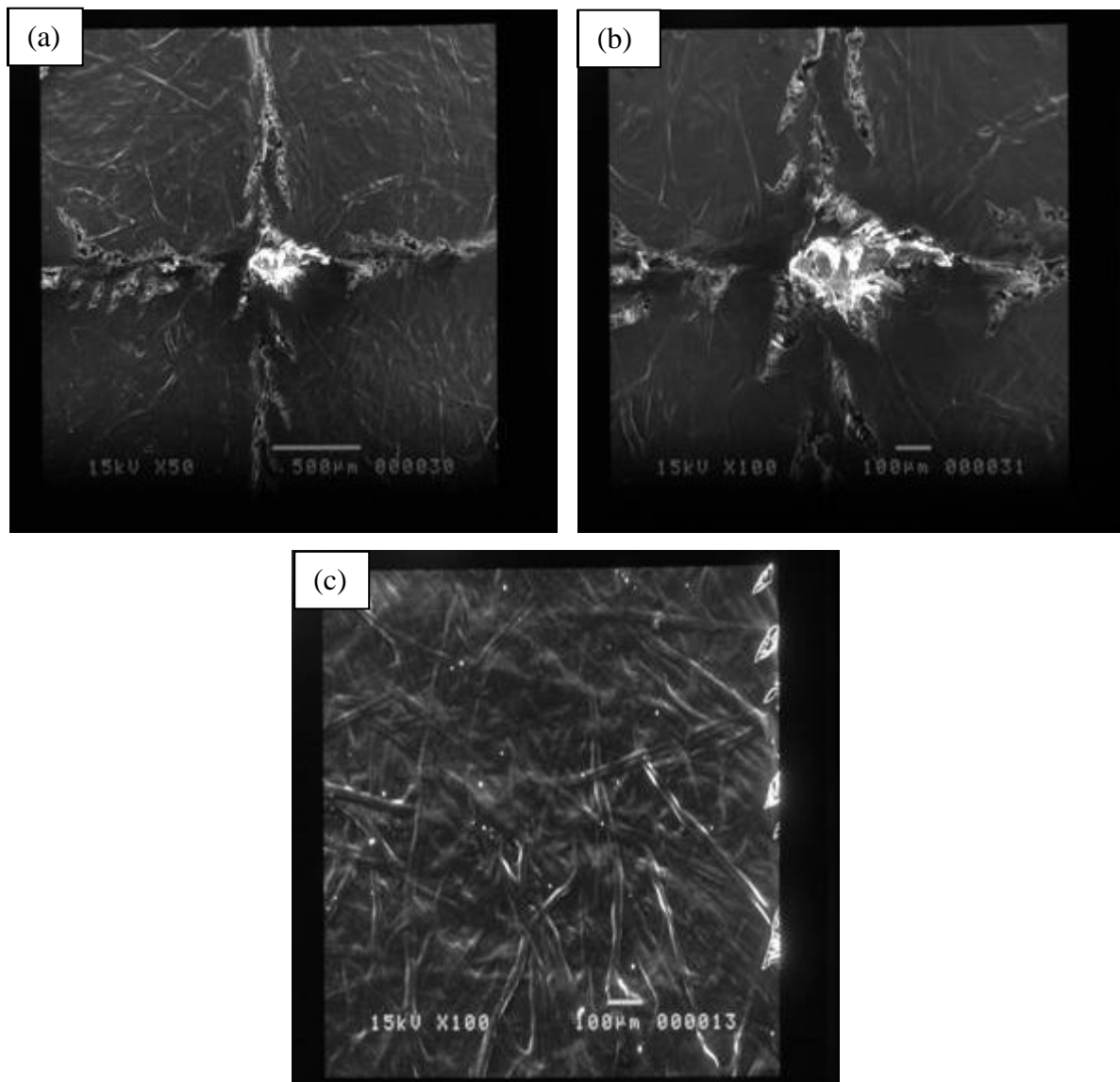


Figura 5.12 – Amostra E10. (a) 50X na região do corte, (b) 100X na região do corte e (c) 100X na região entre os cortes.

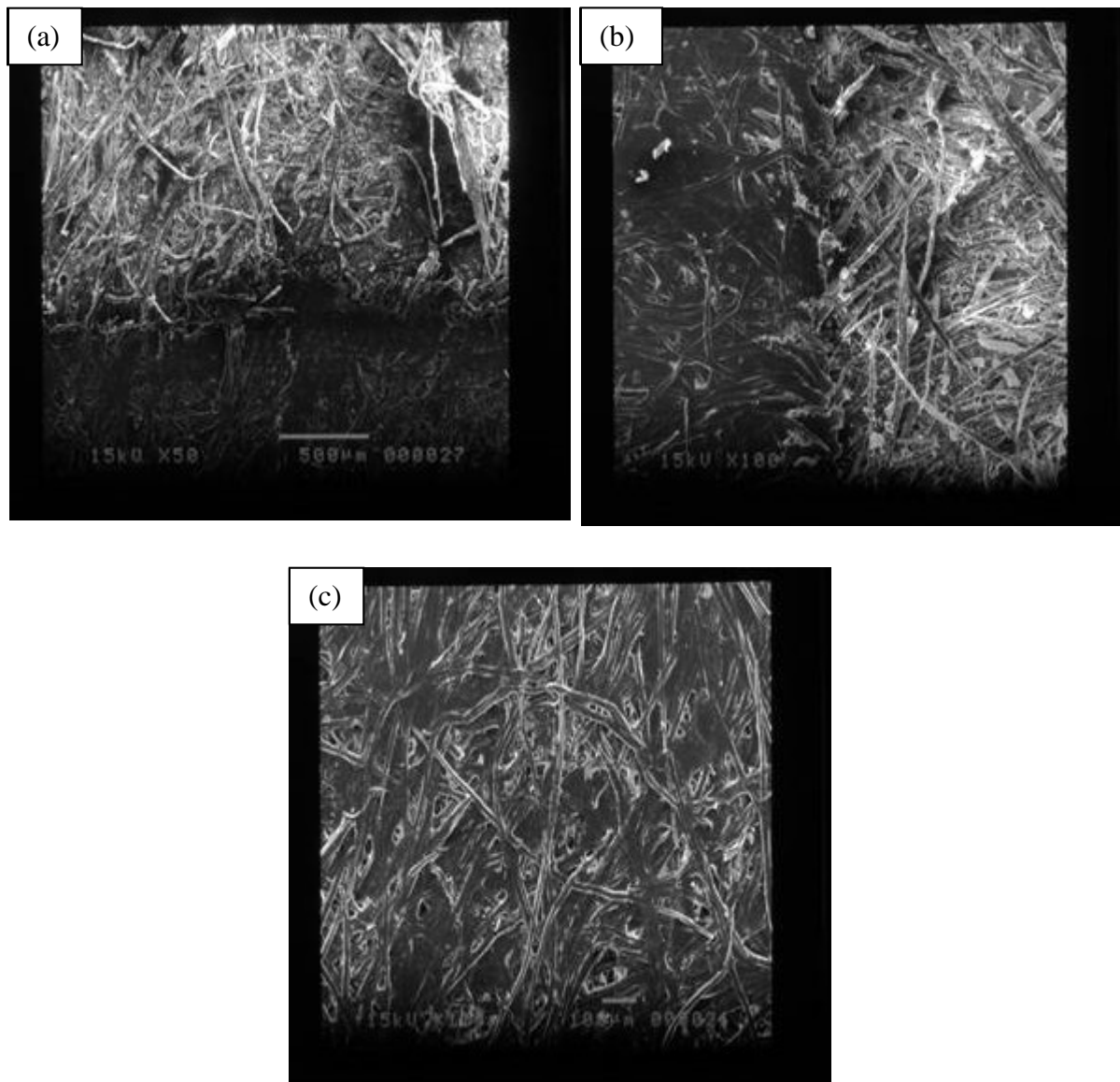


Figura 5.13 – Teste de Aderência do Konilon. (a) 50X na região do corte, (b) 100X na região do corte e (c) 100X na região entre os cortes.

Os resultados baseados na norma da ABNT NBR 11003:2009 estão mostrados na tabela 5.2. Os códigos anotados, associados com material do filme removidos pela fita adesiva, refletem as observações realizadas através de MEV e desempenho crescente na seguinte ordem: RT05 < RT010 < E05 < E10. A comparação do desempenho na aderência entre o recobrimento de quitosana e o Konilon mostra que para as situações E05 e E10 a aderência do filme de quitosana foi superior. RT10 apresentou comportamento similar e RT05, inferior.

Tabela 5.2 – Resultados de aderência de acordo com a norma ABNT NBR 11003:2009

| Amostra | Triplicata | Código para o destacamento |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|
| RT05 | 1 | Gr ₂ |
| | 2 | Gr ₂ |
| | 3 | Gr ₃ |
| RT10 | 1 | Gr ₁ |
| | 2 | Gr ₁ |
| | 3 | Gr ₂ |
| E05 | 1 | Gr ₁ |
| | 2 | Gr ₀ |
| | 3 | Gr ₁ |
| E10 | 1 | Gr ₀ |
| | 2 | Gr ₀ |
| | 3 | Gr ₁ |
| K413 | 1 | Gr ₀ |
| | 2 | Gr ₂ |
| | 3 | Gr ₂ |

5.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microestrutura dos sistemas papelão e papelão + recobrimentos foi observada em imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas vistas plana e seção transversal.

A análise da amostra SEM (figura 5.14 e 5.15 (a) e (b)) e mostra uma malha de fibras com alto relevo e grande porosidade. O entrelaçamento das fibras da amostra é nítido nas

imagens e à medida que se revestiu com o filme de quitosana, esse aderiu às fibras de celulose ocupando espaços interfibrilares, preenchendo os poros e formando um filme fino (figura 5.14 e 5.15 (c) e (d)). Quanto maior a gramatura de revestimento, mais espesso foi o revestimento formado, conforme mostrado nas figuras 5.14 e 5.15 (e) e (f)), o que justifica os resultados de permeabilidade.

Nas imagens obtidas a partir da seção transversal (figura 5.16) é possível observar a alteração estrutural que a presença do filme promove na superfície do papelão. Na amostra sem revestimento pode-se ver perfeitamente o emaranhado das fibras com seus vazios bem definidos e nas amostras com aplicação de filme uma superfície mais uniforme. O filme de quitosana se mostra compatível com a celulose. Ele se depositou sobre a superfície da folha de papel, preenchendo os espaços interfibrilares da celulose. Não se observam pontos de delaminação ou ruptura na interface filme/papel.

Como se pode ver na figura 5.17 a formação do filme sobre a superfície do papelão foi completa, não apresentando falhas nem porosidade.

Para medir a espessura do filme foi realizada nova varredura no MEV a partir da qual se obteve as figuras 5.18 e 5.19, que mostram a medida estimada da espessura com valores próximos a $6,7\mu\text{m}$ (mesmo valor teórico da tabela 4.2).

(REIS, 2007) afirma que a cobertura de papelão-silica apresentou melhor arranjo estrutural o que possibilitou medir a espessura do filme-silica aderido e nos outros filmes (inclusive o de quitosana) a absorção da solução filmogênica impossibilitou a avaliação da espessura.

Para comparação das amostras foi feito o MEV na amostra com aplicação do Polímero Industrial Konilon, como mostrado na figura 5.20. Pode-se perceber a semelhança do mesmo com o papel revestido com quitosana quanto ao preenchimento dos espaços interfibrilares em (a) e (b) e formando um filme fino em (c) e (d).

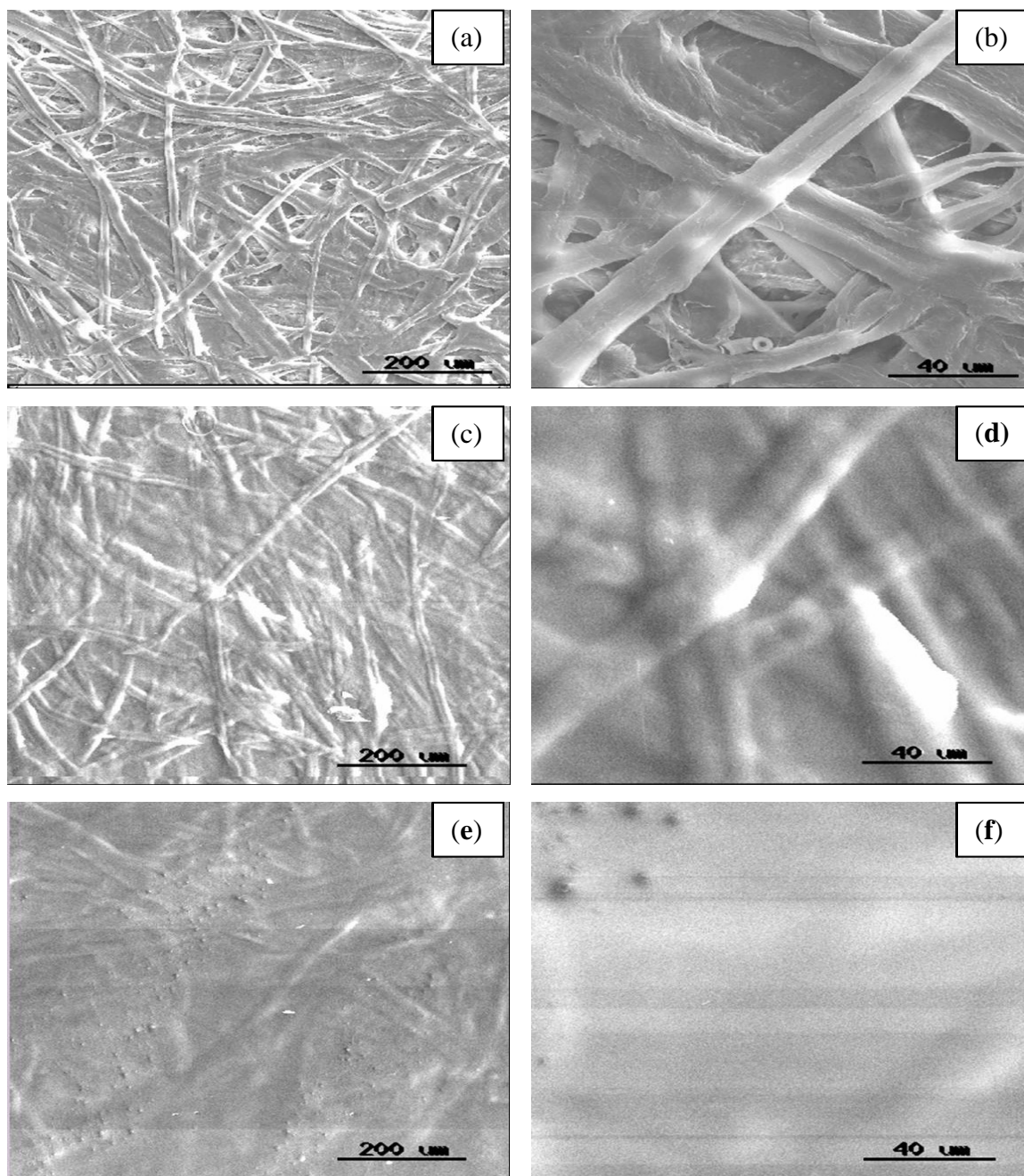


Figura 5.14 – Superfície do papelão sem revestimento com aumento de 100X, (a) e de 500X, (b). Revestimento com 5 mL de quitosana com cura à temperatura ambiente (5RT) com aumento de 100X, (c) e de 500X, (d). Revestimento com 10 mL de quitosana com cura à temperatura ambiente (10RT) com aumento de 100X, (e) e de 500X, (f).

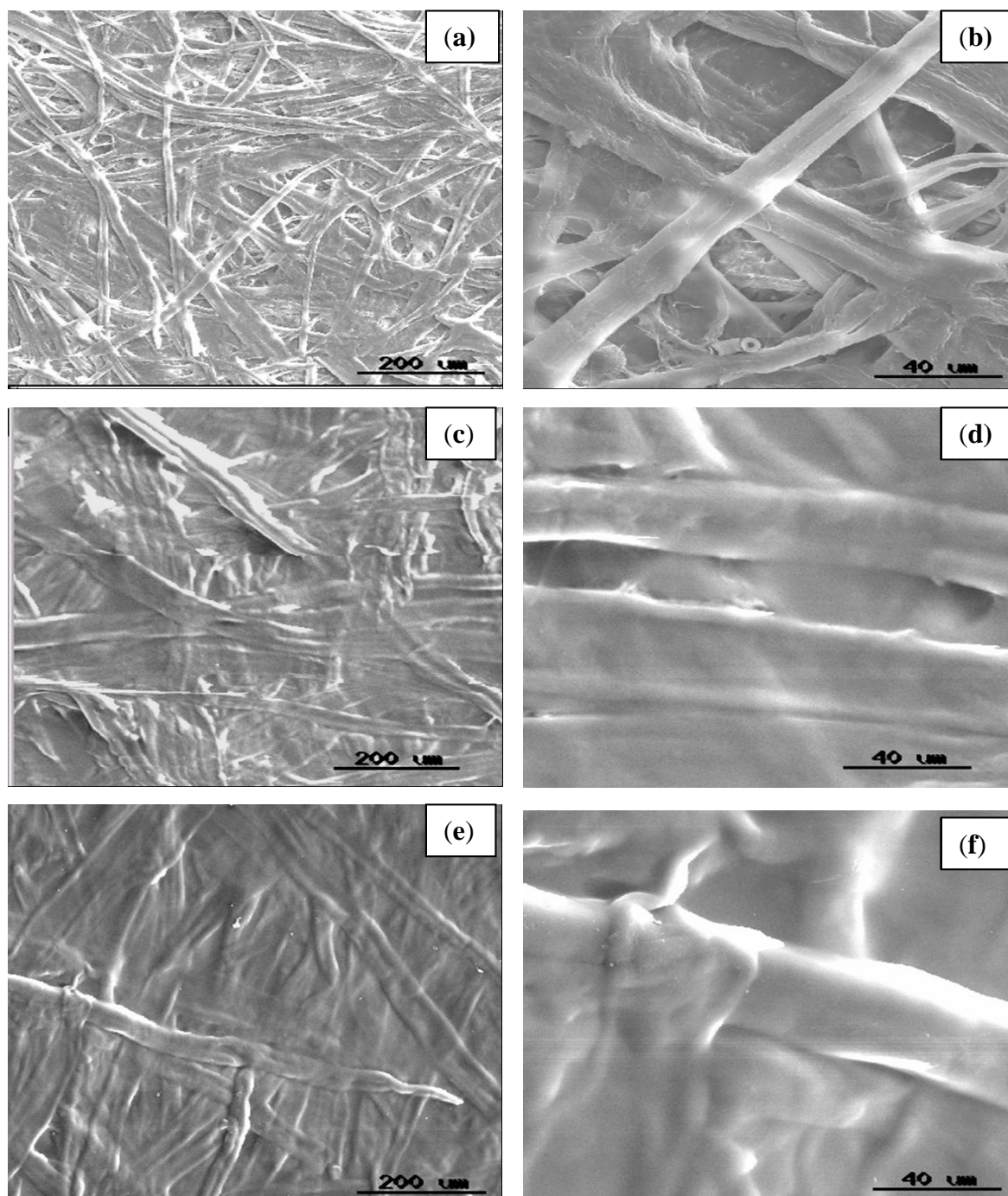


Figura 5.15 – Superfície do papelão sem revestimento com aumento de 100X, (a) e de 500X, (b). Revestimento com 5 mL de quitosana com cura em estufa (5E) com aumento de 100X, (c) e de 500X, (d). Revestimento com 10 mL de quitosana com cura em estufa (10E) com aumento de 100X, (e) e de 500X, (f).

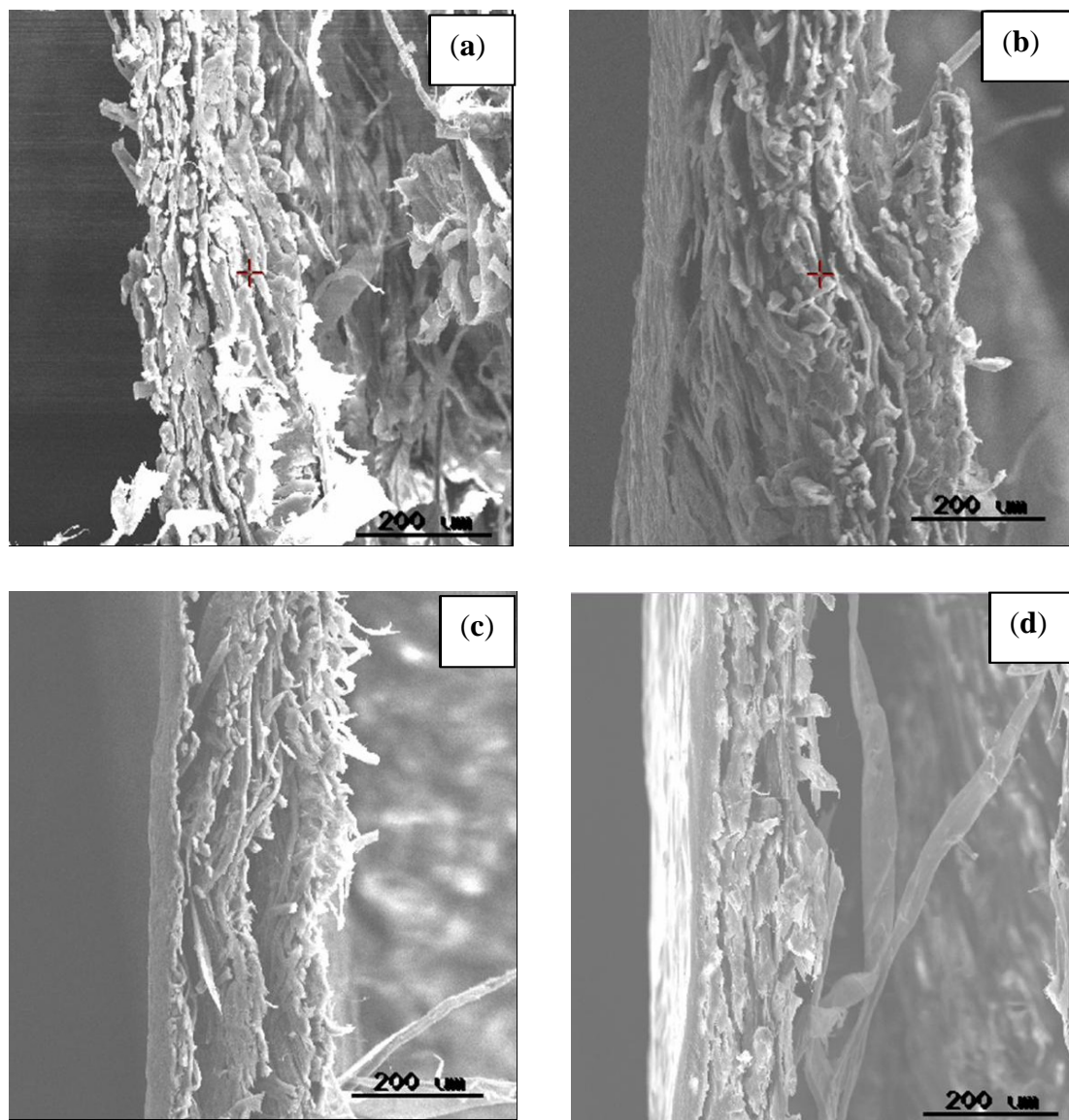


Figura 5.16 – Vista transversal das amostras por MEV. (a) amostra sem revestimento, (b) RT05, (c) E05 e (d) E10.

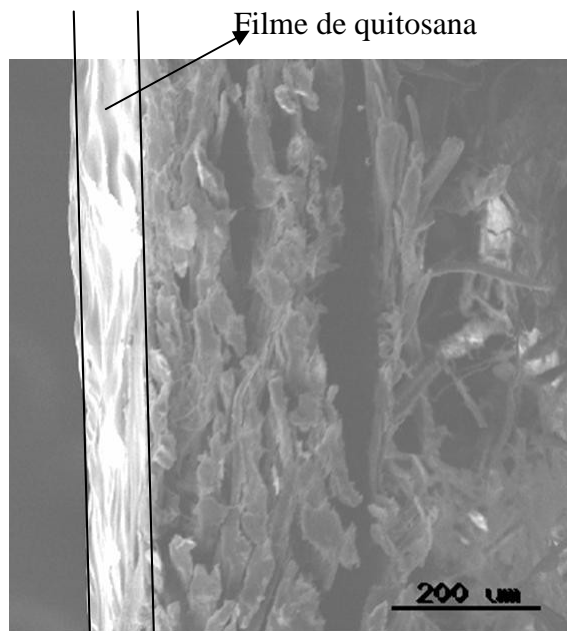


Figura 5.17 – Filme de quitosana na amostra E05

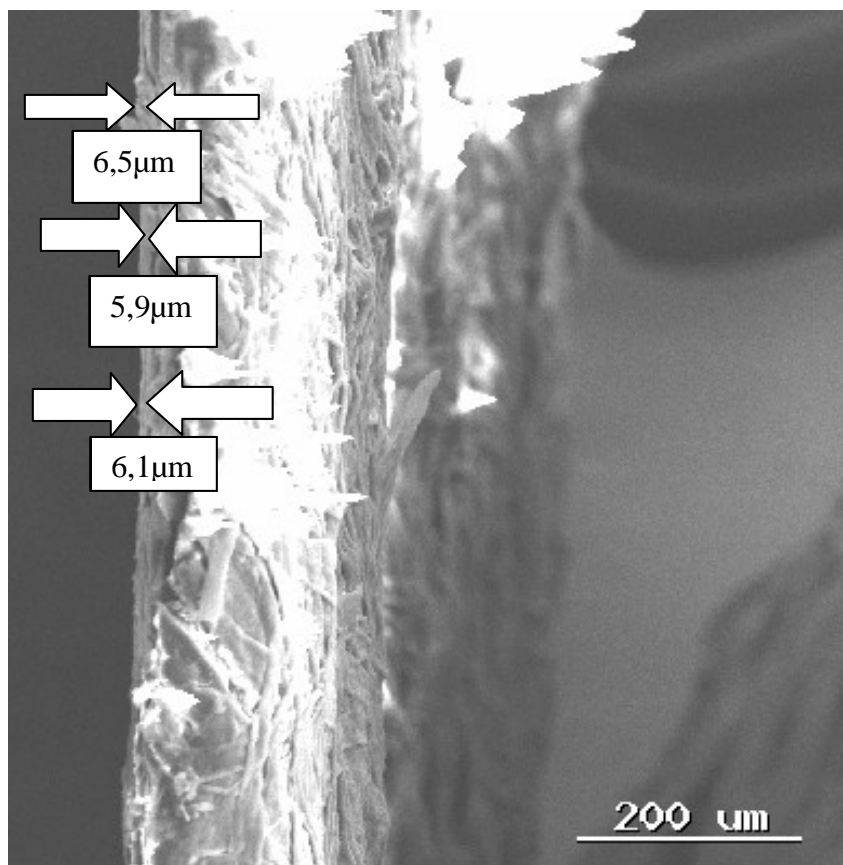


Figura 5.18 – Medição da espessura do filme (E10)

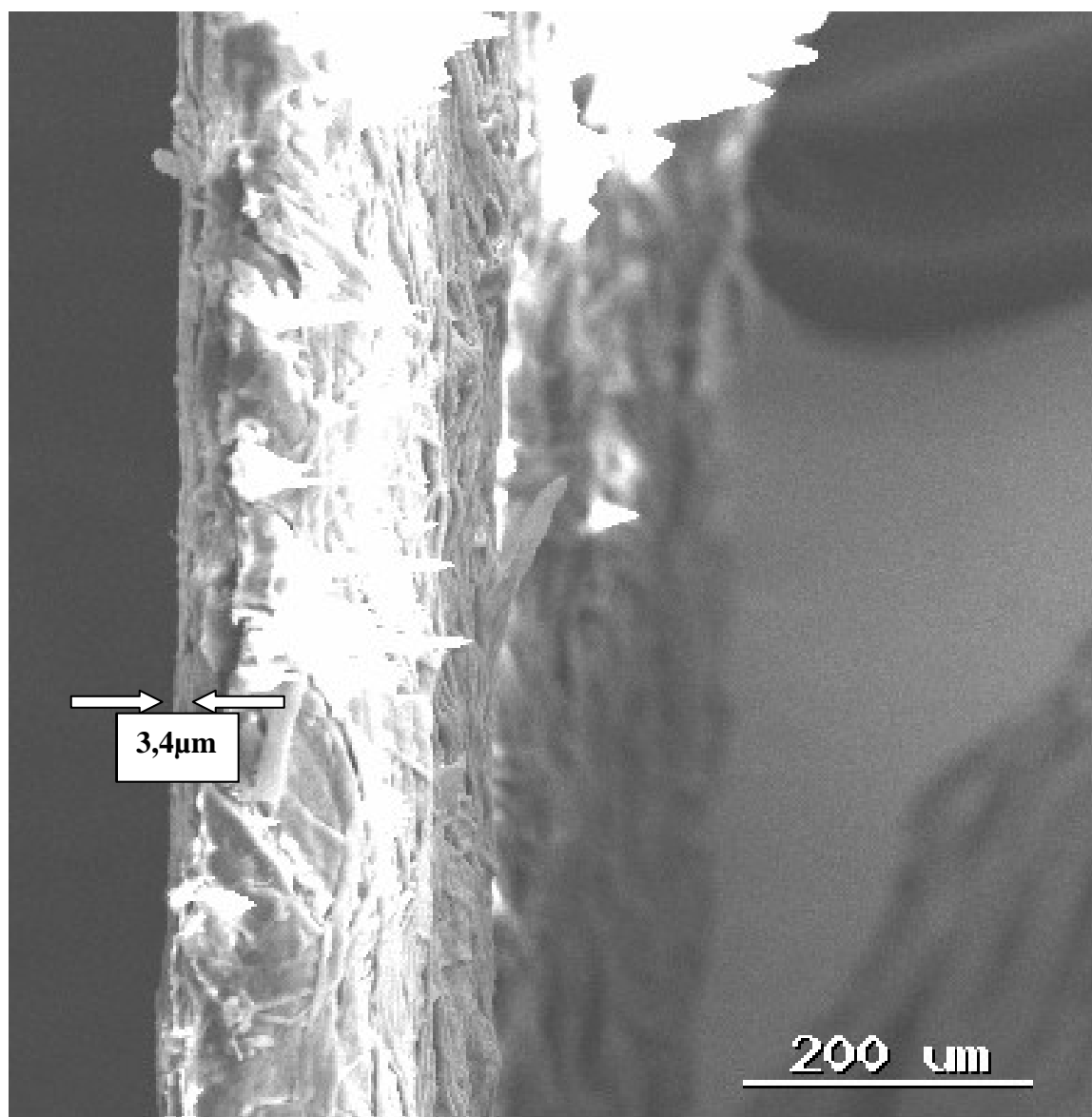
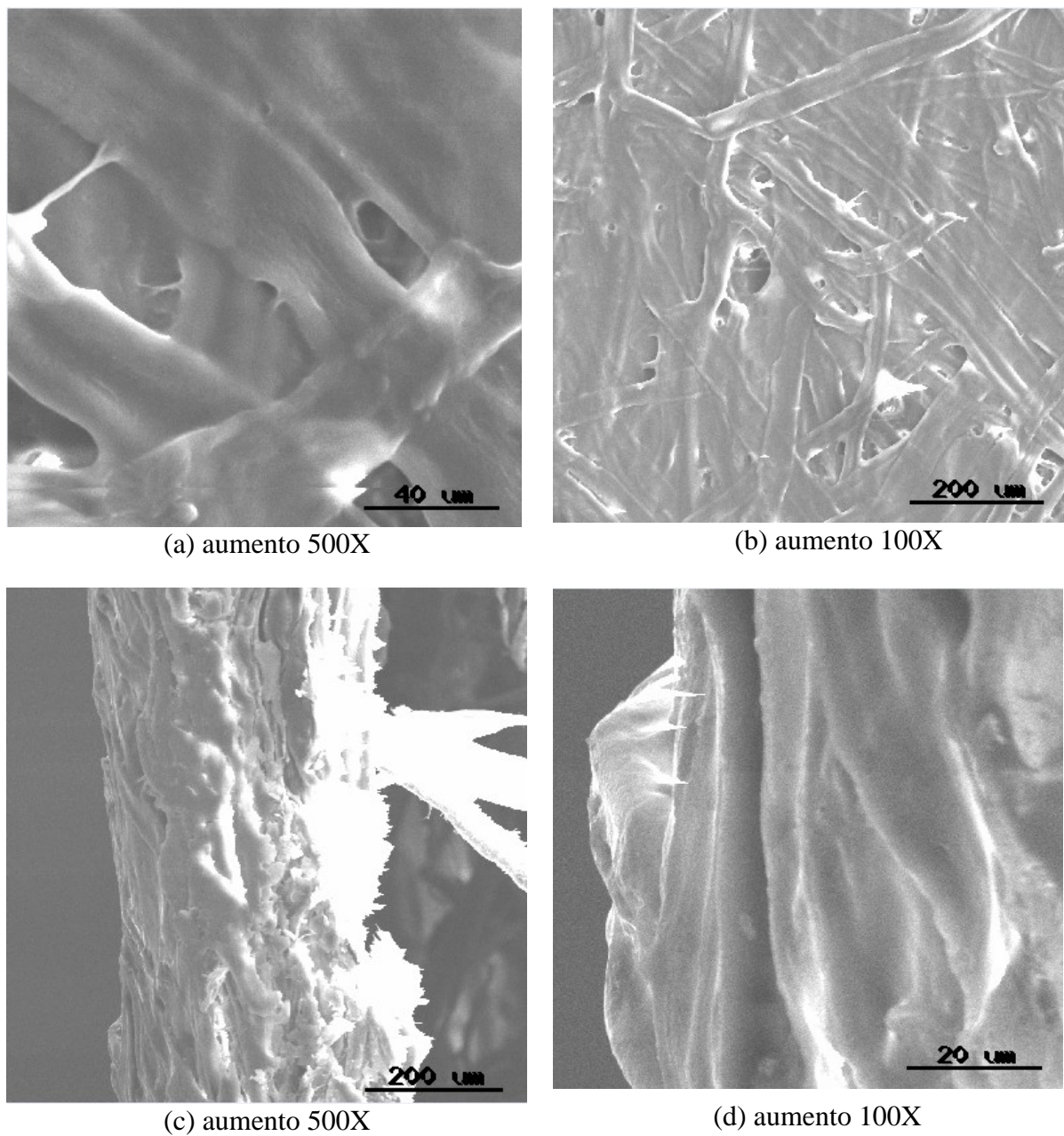


Figura 5.19 – Medição da espessura do filme (E05)



**Figura 5.20 – MEV do papelão com aplicação do polímero industrial Konilon.
Vista da superfície, com aumento de 500X (a) e 100X (b).
Vista transversal, com aumento de 500X (c) e 100X (d)**

5.7 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia na região do infravermelho foi uma técnica utilizada para identificar nas amostras em estudo a presença de grupos funcionais.

A Figura 5.21 mostra o espectro completo obtido para o papelão ondulado. O espectro apresenta as bandas de vibração usualmente verificadas para o papel obtido pelo processo Kraft.

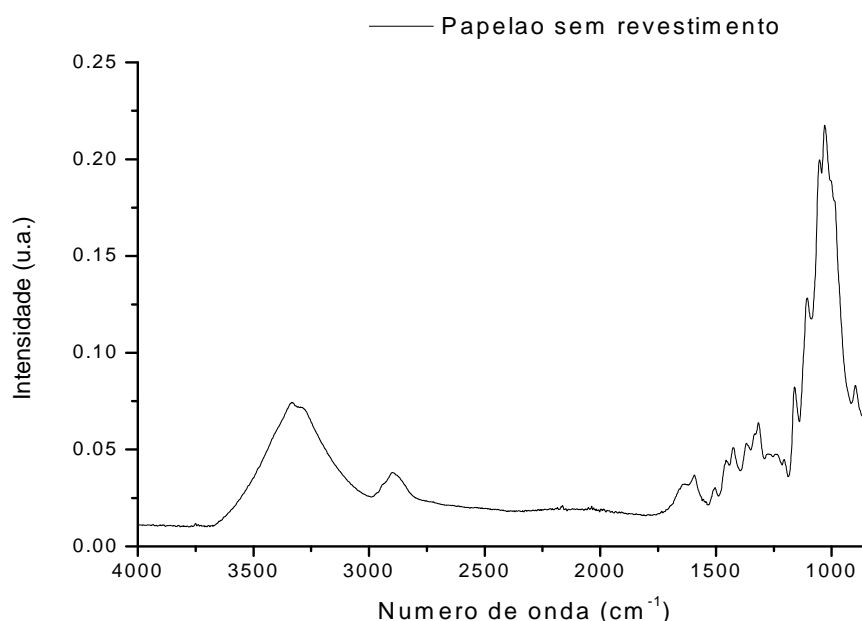


Figura 5.21 – Espectro de infravermelho obtido para o papelão sem revestimento

O principal componente do papelão é a celulose (figura 5.22). A celulose é um homopolissacarídeo linear de β -D-Glicose ligadas por ligações β -glicosídicas. Ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares também estão presentes garantindo coesão e a formação das fibras. Além da celulose o papel isolante Kraft também contém 5-6% de hemicelulose (misturas complexas de diferentes açúcares), cerca de 1% de lignina (composto aromático), bem como outros componentes menores.

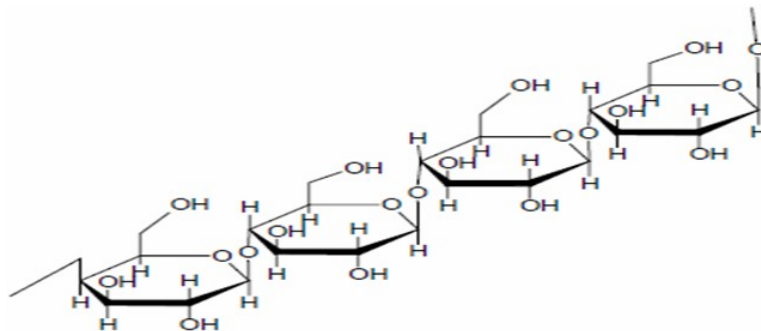


Figura 5.22 – Estrutura química da celulose

Esta composição do papel Kraft implica nas bandas de vibração presentes no espectro da Figura 5.21 que estão listadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Principais bandas vibracionais no infravermelho associadas com os componentes do papel Kraft (celulose, hemicelulose e lignina) (YANG et al. 2007)

| Banda de vibração (cm^{-1}) | Grupo funcional |
|---|-------------------|
| 3600-3000 | OH |
| 2970-2860 | C-H _n |
| 1700-1730 | C=O |
| 1632 | C=C |
| 1470-1430 | O-CH ₃ |
| 1440-1400 | OH |
| 1402 | CH |
| 1232 | C-O-C |
| 1215 | C-O |
| 1170-1082 | C-O-C |
| 1108 | C-OH |
| 900-700 | C-H |

A banda que abrange os números de onda entre 4000 e 3000cm^{-1} está relacionada com o estiramento da ligação OH (LU, 2005; MORAN, 2008; SILVA, 2008) (figura 5.23) e apresenta também um pico de maior intensidade, situado, geralmente, a 3400cm^{-1} (ZHANG, 2002; MORAN, 2008; ZAKARIA, 2001). O segundo valor de pico de absorção surge aos 2900cm^{-1} e está relacionado ao estiramento CH (LU, 2005; PANDEY, 1999). A presença de um pico de absorção a 1637cm^{-1} representa a absorção de água e caracteriza-se pela deformação dos grupos OH. O pico a 1430cm^{-1} é característico da celulose e traduz a deformação assimétrica das ligações CH de grupos CH_2 . O pico de absorção cujo valor de número de onda aparece em seguida surge aos 1373cm^{-1} , estando relacionado com a deformação simétrica da ligação. Para os comprimentos de onda 1059cm^{-1} e 1032cm^{-1} surge a vibração do anel da glicose envolvendo o estiramento da ligação C-O de 688 a 610cm^{-1} (LU, 2005; SILVA, 2008; PANDEY, 1999). A banda de absorção corresponde à deformação da ligação C-OH (L.Y. MWAIKAMBO).

Como mostrado na figura 5.23, o espectro de infravermelho da quitosana com $\text{GD}=75,6\%$, que relaciona as bandas e a posição dos picos dos grupos químicos associados à estrutura química do polissacarídeo parcialmente desacetilado, evidenciando a ocorrência de estruturas glicosamina e acetamido.

A quitosana é uma amino glicose caracterizada por uma pequena porção de acetatos ligada à amida. O pico de absorção apresentado no espectro de infravermelho na posição de 3435cm^{-1} está associado ao N-H, à ligação hidrogênio e ao estiramento do O-H. Na banda do estiramento do C-H o pico de 2922cm^{-1} (com menor intensidade) corresponde à vibração assimétrica e o pico 2879cm^{-1} (com maior intensidade) à vibração simétrica. Aparece ainda a banda característica da deformação angular do CH_2 com o pico de 1423cm^{-1} . Devido ao grau de desacetilação da quitosana aparecem picos da ligação amida e o estiramento da ligação C=O em 1658cm^{-1} . Os picos de absorção na posição de 1321cm^{-1} , 1260cm^{-1} e 1379cm^{-1} correspondem às fortes vibrações de dobramento da ligação N-H primária, secundária e terciária respectivamente. As vibrações fora do plano de ligação C-H correspondem à estrutura sacarídea e aparecem em 1154cm^{-1} e 896cm^{-1} (figura 5.23).

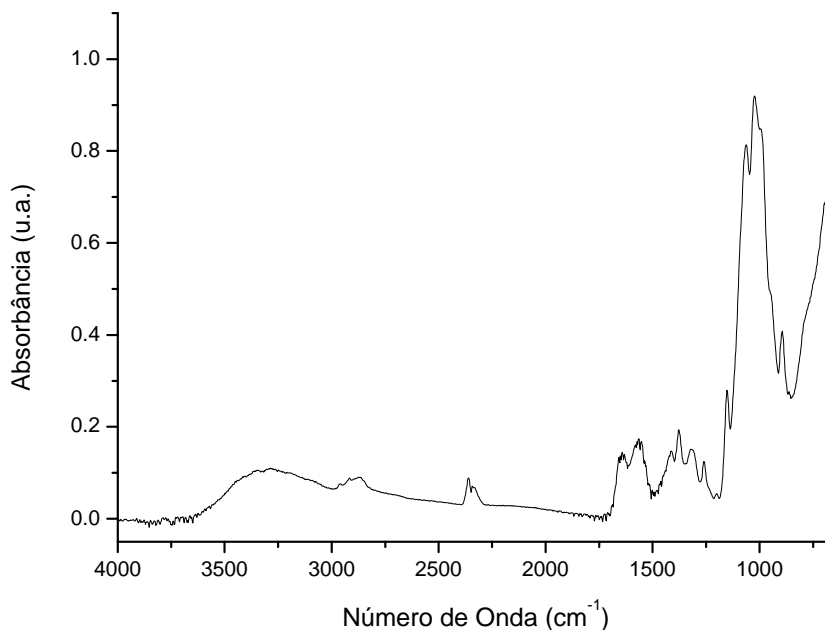


Figura 5.23 – Espectro de infravermelho da quitosana

BRUGNEROTTO e outros colaboradores (2001) apresentam um resumo sobre os métodos utilizados recentemente para avaliar o grau de desacetilação de quitina e quitosana a partir de espectro de infravermelho no qual se verifica a utilização de bandas de referência como sendo as de: 3450cm^{-1} , 2878cm^{-1} , 1430cm^{-1} , 1070cm^{-1} , e 1030cm^{-1} e as bandas características como as de: 1655cm^{-1} , 1630cm^{-1} , 1560cm^{-1} , além de sugerir que para qualquer GD de quitina ou quitosana, as bandas de 1420cm^{-1} e 1320cm^{-1} , sendo de referência e característica são mais estáveis independentemente da técnica, do estado ou da estrutura secundária (tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Principais bandas vibracionais no infravermelho associadas com a quitosana

| Bandas (cm⁻¹) | Grupos químicos associados | Bandas (cm⁻¹) | Grupos químicos associados |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---|
| 3570-3200 3450 | v OH ligado v N-H ₂ | 1321 | v C-N (primária) |
| 2955-2845 2922 | v C-H (assimétrico) | 1260 | v C-N (secundária) |
| 2878 | v C-H (simétrico) | 1154 e 896 | v COC (estrutura sacarídea – β-1-4) |
| 1900-1500 1658 | Amida I: v C=O | 1160 1154 | v – ponte de oxigênio |
| 1650-1550 1658-1630 | d N-H (I) | 1300-1000 1070 | v C-O (cíclico) |
| 1570-1515 1560 | d N-H (II) | 1030 | v C-O (cíclico) |
| 1465 1423 | d OH e CH ₂ (tesoura) | 897 | v C-O |
| 1340-1250 1379 | d C-N (terciária) | 1640-1690 | v C=N (fraco) (Base Schiff) |

v = estiramento; d = dobramento (deformação) WANG, 2004; BRUGNEROTTO, 2001

Quando comparamos o espectro das amostras com aplicação da solução, figura 5.24, podemos ver a semelhança entre eles justificada nas estruturas químicas bem parecidas, figura 5.25. A diferenciação dos espectros está caracterizada nas vibrações associadas ao grupo NH₂ mostrado na figura 5.25.

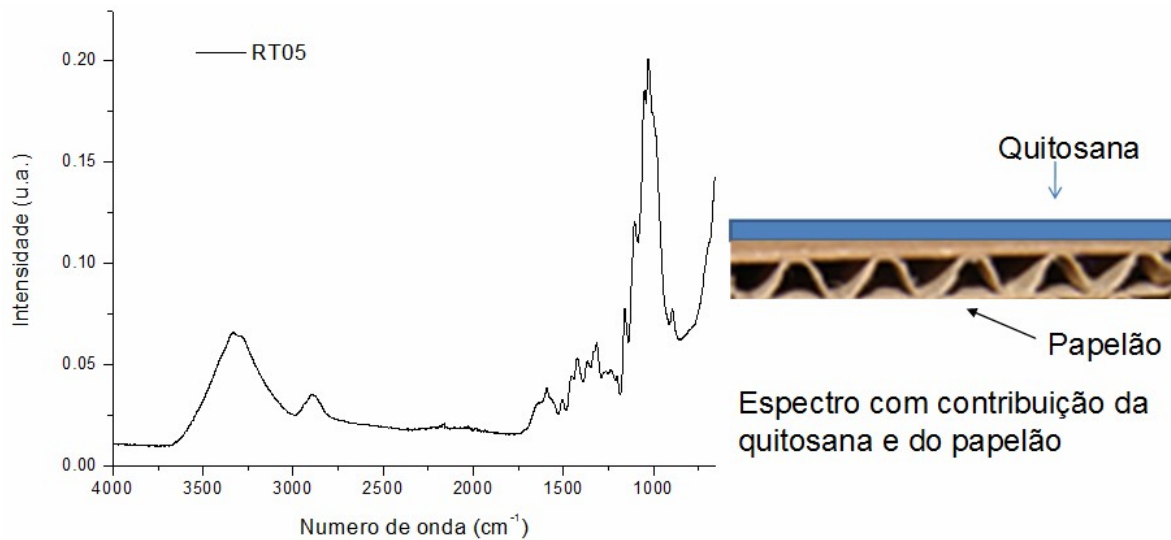


Figura 5.24 – Espectro de infravermelho do sistema papelão+filme

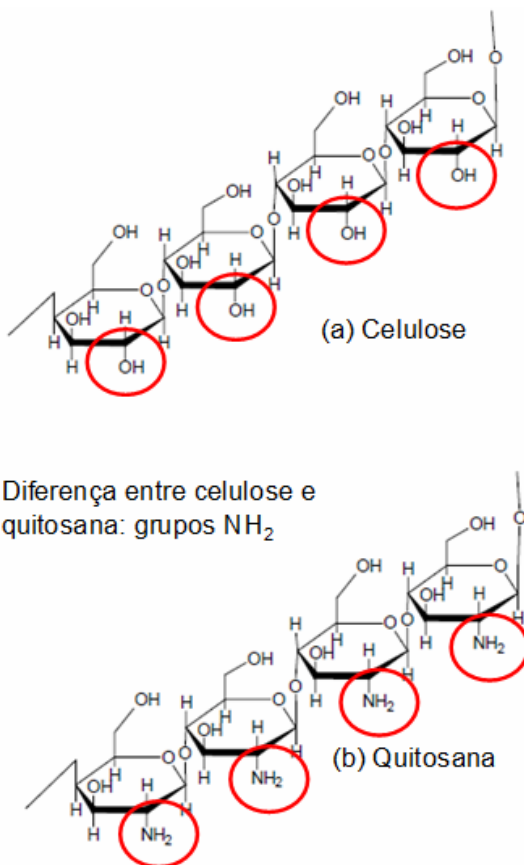


Figura 5.25 – Estrutura química da celulose (a) e da quitosana (b), indicando a principal diferença composicional entre esses dois materiais

Como mostrado na figura 5.26, a diferença nos espectros está ligada às vibrações do grupo NH_2 presente na estrutura química da quitosana.

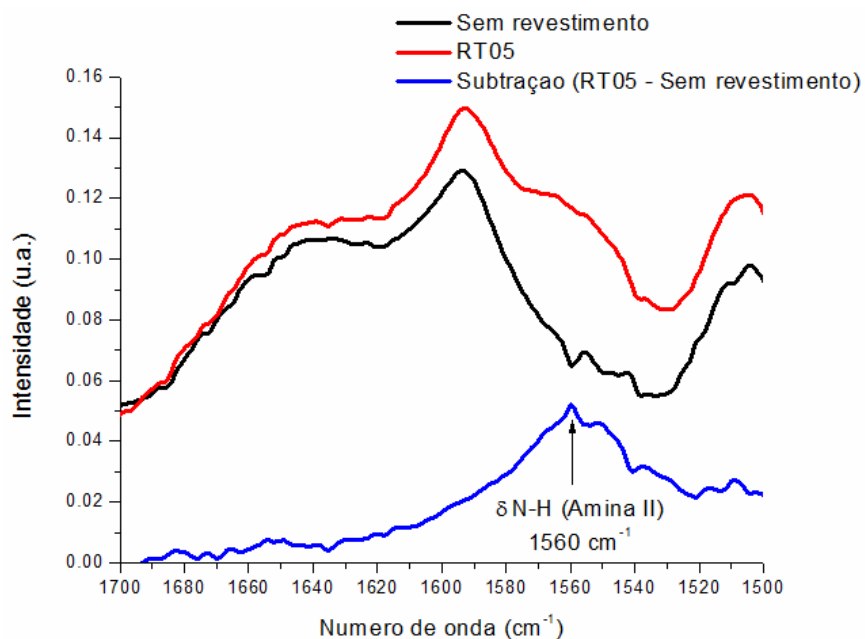


Figura 5.26 – Detalhe na região dos espectros e infravermelho do papelão sem revestimento e do papelão revestido com quitosana, mostrando a região característica das vibrações associadas ao grupo NH_2 . A subtração as curvas indica a presença do filme de quitosana aplicado sobre o papelão

Foi realizado também o FTIR na amostra com aplicação do Konilon, apresentado na figura 5.27.

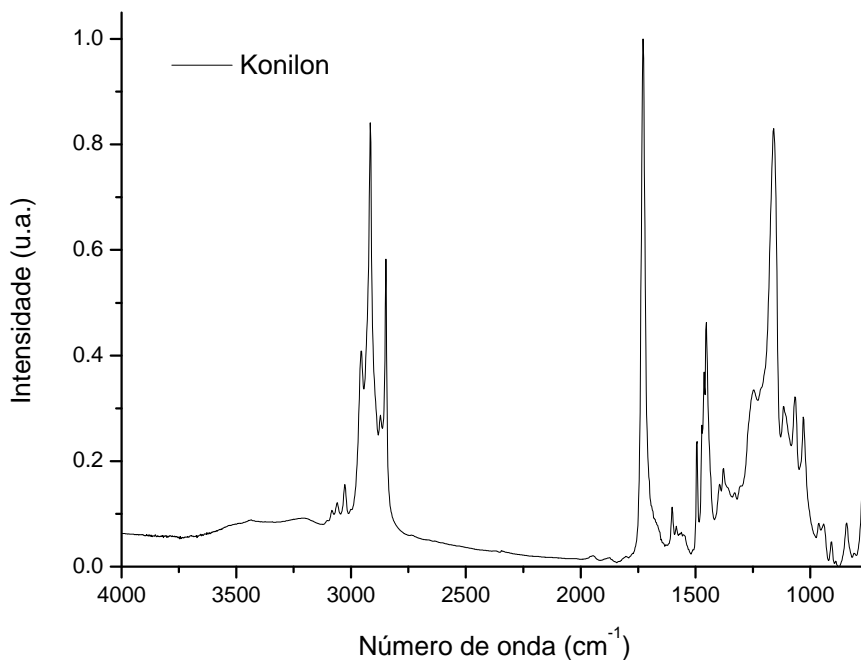


Figura 5.27 – Espectro obtido para o Konilon P-413

O espectro obtido para o Konilon P-413 está mostrado na Figura 5.29 e apresenta grupos característicos dos acrílicos e do estireno (tabela 5.5). Desta forma, acredita-se que o Konilon P-413 seja um copolímero (acrilato-co-estireno e poli(estireno)); esse mostrado na figura 5.28. O estireno é muito utilizado como copolímero na formulação de resinas acrílicas emulsionadas em água. Isto se deve ao fato do estireno, além de diminuir o custo final do produto, proporcionar à resina mais brilho e uma maior resistência à água (TAVARES et al, 2009).

Tabela 5.5 – Bandas de vibração e grupos químicos associados (Zaha et al, 2010; Tavares et al, 2009; Masson et al, 2001; van der Marel e Beutelspacher, 1976)

| Grupo Químico | Número de onda (cm ⁻¹) | Copolímero |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------|
| v C-H aromático | 3000-3100 | Estireno |
| v C-H alifático | 3000-2800 | Acrilato e estireno |
| Carbonila: v C=O | 1724-1729 | Acrilato |
| Anel aromático: v C=C | 1495-1500 | Estireno |
| Éster: C=O-OR | 1445-1455 | Acrilato |
| Éter: C-O-C | 1150-1160 | Acrilato |
| d C-C aromático | 966 | Estireno |
| d C-H aromático | 757 | Estireno |

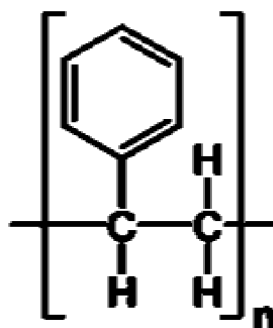


Figura 5.28 – Fórmula do poli(estireno)

A figura 5.29 mostra um detalhe dos espectros do papelão sem revestimento e revestido com Konilon. No papelão revestido, pode-se observar a banda característica do dobramento da ligação C=O no número de onda de 1726 cm⁻¹, típico do copolímero acrílico.

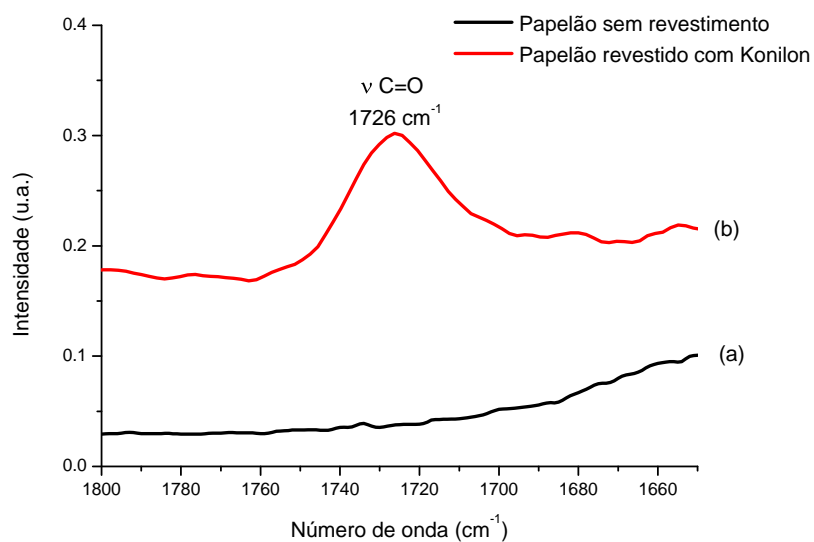


Figura 5.29 – Detalhe dos espectros de FTIR do papelão sem revestimento (a) e revestido com Konilon (b), mostrando a presença de grupos químicos característicos dos acrilatos no material revestido

6 – CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos pode-se afirmar que a quitosana pode ser utilizada como material de recobrimento para embalagens de papelão pelas características de molhabilidade, microestrutura e aderência determinadas, especialmente em comparação com o polímero sintético atualmente utilizado como revestimento.

As análises realizadas permitem afirmar que:

- . As diferentes condições de aplicação e cura resultaram em propriedades diferenciadas para o sistema papelão+revestimento;
- . As medidas de ângulo de contato e permeabilidade indicam que o recobrimento em quitosana curado em estufa foi capaz de criar uma barreira à umidade, similar à propiciada pelo revestimento de referência;
- . A análise microestrutural dos filmes resultou em filmes homogêneos e com espessura compatível com o valor teórico previsto;
- . As avaliações através da espectroscopia de infravermelho permitiram identificar os grupos químicos característicos do papelão, da quitosana e do Konilon;
- . A aderência do filme de quitosana foi eficiente para a utilização como revestimento de embalagens, em comparação com a aderência verificada para o produto comercial (Konilon);
- . Filmes de quitosana com gramatura entre 5 e 10 g/m² e secos em estufa podem ser utilizados, em projeto piloto de substituição do polímero sintético para revestimento do papelão, para a obtenção de um recobrimento potencialmente biodegradável, o que irá favorecer o ciclo de reciclagem das embalagens de papelão ondulado;
- . Comparando os testes de absorção de água com (REIS, 2007) podemos acreditar que a quantidade de solução aplicada sobre o papelão foi insuficiente para criar o filme sobre a sua superfície, o que aconteceu quando aplicamos quantidade menor que 5 g/m² nos testes de aplicação do filme de quitosana.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABPO-Associação Brasileira de Papelão Ondulado, **Anuário Estatístico**, 2003

A logística na cadeia de hortifrutícolas: a oportunidade da embalagem de papelão ondulado. Valinhos: Rigesa Papel, Celulose e Embalagens Ltda, 2001. p. 49.

ARVANITTOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A. E.; ALBA, S. **Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties**, *Carbohydrate Polymers*. 1998. v. 37, p. 371-382.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. São Paulo. NBR 5985. Papelão ondulado e caixas de papelão ondulado – Terminologia, 1983. 12p.

BALLOU, R. H. **Gerenciamento da cadeia de suprimentos: planejamento, organização e logística empresarial** / Ronald H. Ballou; trad. Elias Pereira. Porto Alegre: Bookman, 4ª ed., 2001.

BANZATO, J. M; MOURA, R. A. **Embalagens, unitização e containerização.** Ed. São Paulo: IMAN, 1997. v. 3, p. 354.

BENZI, L. D. Papelão garante posição no mercado. **Revista Tecnológica**, fev. 1998. v. 3, n. 27, p.20-25.

BISPO, V. M.; PISCITELLI, A. A. ; STANCIOLI, B.; FIGUEIREDO, E.; MANSUR, H. S. V. Biocompatibility of Nanostructured Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Blends Chemically Crosslinked with Genipin for Biomedical Applications. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, 2010, v. 6, p. 166-175.

BOWERSOX, D. J.; CLOSS, D. J. **Logistical Management**. 3rd edition, New York: McGraw-Hill, 2001.

BROTERO, P. Casca de Camarão vira Xampu e Pele Artificial. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 08 mar. 1991.

BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; MONAL, W. A.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. **An Infrared Investigation in Relation with Chitin and Chitosan Characterization Polymer**. 2001. v. 42, p. 3569-3580.

BUTLER, B. L.; VERGANO, P. J. ; TESTIN, R. F. ; BUNN, J. M. E ;WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and Storage. **Journal of Food Science**, Chicago, 1996. v. 61, n. 5, p. 953-955.

BYRD, V. L. **Effect of relative humidity changes on compressive creep response of paper**. TAPPI, Atlanta, nov. 1972, n. 101, v. 55, p. 1612-1613.

CABRAL, A. C. D.; MADI, L. F. C; SOLER, R. M; ORTIZ, S. A. **Embalagens de produtos alimentícios**. Campinas: ITAL, CETEA, 1998. p. 338.

CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente, **Química Nova** 24 (1), 2001, p.13-17.

CHEN, M-C.; YEH, G. H-C; CHIANG, B-H. Antimicrobial and physicochemical. Properties of methyl cellulose and chitosan films containing a preservative. **Journal of Food Processing and Preservation**, Trumbull, 1996, v. 20, p. 379-390.

CHITARRA, M. I. F. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990. p. 320.

COSTA JUNIOR, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova** (Impresso), 2008, v. 31, p. 1460-1466.

COSTA JUNIOR, E. S.; PISCITELLI, A. A.; STANCIOLI, B.; FIGUEIREDO, E.; VASCONCELOS, W. L.; MANSUR, H. S. **Preparation and Characterization of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Chemically Crosslinked Blends for Biomedical Applications. Carbohydrate Polymers.** 2009, v. 76, p. 472-481.

COSTA JUNIOR, E. S.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PVA and chemically crosslinked. Journal of Materials Science. Materials in Medicine,** 2010, v. 20. p. 553-561.

DESPOND, S.; DOMARD, A.; ESPUCHE, E. Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and reactive humidity. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,** 2001, v. 39, p. 3114-3127.

DESPOND, S.; ESPUCHE, E.; CARTIER, N.; DOMARD, A. Barrier properties of paper-chitosan and paper-chitosan-carnauba wax films. **Journal of Applied Polymer Science,** 2005, v. 98, p. 704-710.

EMSLEY, A. M.; HEYWOOD, R. J. **On the kinetics of degradation of cellulose,** 1997.

Euroamerican. **Catálogo de Emulsões.** Disponível em:

<<http://www.euroamerican.com.br/downloads/respapel.pdf>>. Acesso em: 07/03/2011.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 43-54, 2006.

HAMILTON, V. et al. Characterization of chitosan films and effects on fibroblast cell Attachment and proliferation. **J. Mater. Sci.: Mater; Med.**, 2006. p. 1373-1381.

HEPPE, A. **Chitosan usage in the European textile industry**. Mellin English, 2002. n. 1-2, p. 16.

HEYWOOD, R. J. **Computer Modeling on the degradation of linear polymers**, 1995.

HSU, et al. Chitosan as scaffold materials: effects of molecular weight and degree of deacetylation. **Journal of Polymer Research**, v.11, p. 141-147, 2004.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites, **Carbohydrate Polymers**, 2008. v. 71, p. 343-464.

JOHNSON JR.; URBANIK, M. W. T. J. **Buckling of axially loaded, long rectangular paperboard plates**. Wood and Fiber Science, abr. 1987, v. 19, n. 2, p. 135-146.

JÖNSON, G. **Corrugated board packaging**. A Pira International Packaging Guide, 2^a ed., Pira International. Leatherhead, 1999. p. 264.

KAMEL, S.; EL-SAKHAWY, M.; NADA, A. M. A. Mechanical properties of the paper sheets treated with with different polymers. **Thermochimica Acta**. v. 421, p. 81-85, 2004.

KONDO, T.; KOSCHELLA, A.; HEUBLEIN, B.; KLEMM, D.; HEINZE, T. Hydrogen bond formation in regioselectively functionalized 3- mono-O-methyl cellulose. **Carbohydrate Research**, 2008. v. 343, p. 2600-2604.

KRAJEWSKA, B. **Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review**. *Enzyme and Microbial Technology*, 2004. v. 35, p. 126-139.

KUMAR, M. N. V. R.; MUZZARELLI, R. A. A.; MUZZARELLI, C.; SASHIWA, H.; DOMB, A. J. Chitosan chemistry and pharmaceutical, **Chemical Reviews**, 2004, v. 104, n. 12, p. 6017-6084.

KUMAR, M. N. V. R.; SRIDHARI, T. R.; BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. **Trends in color removal from textile mill effluents**. *Colorage*, 1998. n. 40, p. 25–34.

KUO, P. C.; SAHU, D.; YU, H. H. **Properties and biodegradability of Chitosan /nylon 11 blending films**. *Polymers Degradation and Stability*, 2006, v. 91. p. 3097-3102.

KURITA, K. Chemistry and application of chitin and Chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 117-120, 1998.

KURITA, K.; KAMIYA, M.; NISHIMURA, S. I. **Carbohydr. Polym.** 16, 1991, p. 83.

LANG, G.. Chitosan derivatives – preparation and potential uses, In: M. B. Zakaria, Wan Md, Wan Muda, Md, P. Abdullah(Eds.) *Chitin and Chitosan: the versatile environmentally fiendly modem materals*. **Collection of Working Paper 28**, Penrbit University Kebangsaan, Malaysia, Anpang Press And. Bhd., 1995.

LI, J. DU, Y., LIANG, H. Infuence of molecular parameters on the degradation of chitosan by a commercial enzyme. **Polymer degradation and Stability**, v. 92, p. 515-524, 2007.

LU, J.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. T. **Surface modification of microfibrillated cellulose for epex composite applications**. *Polymers*, mar. 2005, v. 49, p. 1285-1296.

MANSUR, A. A. P.; OLIVEIRA, F.; MANSUR, H. **Influência do grau de hidrólise e da massa molar na cristalinidade do PVAL**. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia 2005, São Paulo: Associação Brasileira de Polímeros, 2005b. p.307-308.

MANSUR, H. S. **Técnicas de caracterização de materiais**. In: ORÉFICE , R. L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S.,: Biomateriais: Fundamenos e aplicações . Rio de Janeiro; Cultura Medica, 2006, cap. 6, p. 187-235.

MANSUR, H. S.; COSTA, H. S. Nanostructures Poly (vinil alcohol) / Bioactive glass and Poly (vinil alcohol) Chitosan/ Bioactive glass hibryd scaffelds for Biomedical Aplications, **Chemical Engineering Journal**, 2008, v. 137, p. 72-83.

MANSUR, H. S.; COSTA JUNIOR, E. S.; PISCITELLI, A. A.; STANCIOLI, B.; FIGUEIREDO, E. Cytocompatibility evaluation in cell-culture systems of chemically crosslinked chitosan/PVA hydrogels. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, 2009, v. 29, p. 1574-1583.

MARCONDES, J. **An introduction to fibreboard packaging**. Melbourne: Victoria University of Technology, 1994, p. 164.

MASSADIER-NAGEOTTE, V.; PESTRE, C.; CRUARD-PRADET, T.; BAYARD, R. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. **Polymer degradation and stability**, 2006, v. 91, p. 620-627.

MASSON, J-F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymer in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, 2001, v. 79 (5), p. 1034-1041.

McKEE, R. C.; GANDER, J. W.; WACHUTA, J. R. **Compression strength formula for corrugated boxes**. Appleton: Institute of Paper, Chemistry, 1963, 12p. (Project nr. 1108-4 Report 79).

MEHTA, R. D.; COMBS, R. Coverage of Immature Cotton Neps in Dyed Fabric Using Chitosan Aftertreatment. **American Dyestuff Reporter**, 1997, v. 86, n. 7, p. 43-45.

MELO I. C. Microbiologia Ambiental. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna/SP, 2008, 2ª ed.

MORAN, J. I.; ALVARES, V. A.; CYRAS, V. P.; VAZQUES, A. **Extraction of cellulose and preparation de nanocellulose from sisal fibers, cellulose**. 2008. v. 15, p. 149-159.

MOURA, R. A. **Sistemas e técnicas de movimentação e armazenagem de materiais: materials handling**. IMAN: São Paulo, 1993.

MOURA, R. A. **Sistemas e técnicas de movimentação e armazenagem de materiais**. 4ª ed. São Paulo: IMAN, 1998. v.1, p. 452.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitin In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. eds. **Encyclopedia of polymers science engineering**. New York, John Wiley, 1985, 2ª ed., p. 430-441.

MUZZARELLI, R. A. A.; BIAGINI, A.; MENGUCCI, P.; MAJNI, G.; TOSI, G. **Chitosan-oxychitin coating for prosthetic materials**, *Carbohydrate Polymers*, 2001. v. 45, p. 34-41.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitosan-based dietary foods. **Carbohydrate Polymers**, 1996. v.29, p. 309-316.

MUZZARELLI, R. A. A.; VINCENZI, M. Chitosans as dietary food additives. In: GOOSEN, M. F. A. Applications of chitin and chitosan. Maryland; **Tecomic Publishing Company**, 1997, p. 1152-1280.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of applied polymer science**, 2002. v. 84, p. 2222-2234.

NADAL, R. **Competitividade da Indústria de Celulose e Papel brasileira**. Boletim Pensa, jul. 2005.

NIJMEIJER, M. J. P.; BRUIN, C.; BAKKER, A. F. **Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation**. Phys. Rev. A, 42, 1990, p. 60-52.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by applied polymer by FTIR spectroscopy. **Journal of applied polymer science**, mar. 1999, v. 71, p. 1969-1975.

PETER, S. J.; LU.; KIM, D. J.; MIKES, A. G. Marrow stromal osteoblast function on a poly(oxyethylene fumarate)/ β -tricalcium phosphate biodegradable orthopaedic composite. *Biomaterials*, 21, 2000, p. 1207-1213.

PICHLER, E. F. **Embalagem: desenvolvimento, especificação, controle de qualidade e custos**. São Paulo: IPT/LEA, 2000. p. 24.

PINOTTI, A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. **Food Hydrocolloids**, 2007, v. 21, n. 1, p. 66-72.

REIS, A. B. Processo de Revestimento à base de quitosana em papel kraft: propriedades mecânicas de barreira e biodegradabilidade. Campinas, 2007, p. 11-19, 35-41, 49-56

RINALDO, M. **Chitin and Chitosan**: Prog. Polym. Sci., 2006, v. 31, p. 603-632.

RINALDO, M.; DOMARD A. **Solution Properties of Chitosan**. In: SKJAK-BRACK G.; ANTHONSON T.; SANDFORD P.; Editors, Chitin and Chitosan.Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical, Properties and Applications. London And New York: Elsevier, 1989, p. 71-86.

SANTOS, C. et al. Acetylation and molecular mass effects on barrier and mechanical properties of shortfin squid Chitosan membranes. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 3277-3285, 2006.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAPANA, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2003. v. 13, p. 242.

SARAZIN, P.; VALECCE, L.; BENEVENTI, D.; CHAUSSY, D.; VURTH, L.; STEPHAN, O. Photoluminescent paper based ond poly (fluorine-co-fluorenone). **Advanced Materials**, out. 2007. v. 19, p. 3291.

SCHUUR, X. C. M. **Packaging For Fruits, Vegetabls and Root crops**. Bridgetown, FAO, set. 1998. p. 1.

SIKKENK, J. H.; INDEKEU, J. O.; VAN LEEUWEN, J. M. J. **Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-fluid interfaces**. *Phys. Rev. Lett.*, 1987. p. 59-98.

SILVA, M. C.; LOPES, O. R.; COLODETTE, J. L.; PORTO, A. O.; RIEUMONT, J.; CHAUSSY, A.; BELGACEM, M. N.; SILVA, G. G. **Characterization of three non-**

product materials from a bleached eucalyptus kraft pulpmill, in view of valorizing them a source of cellulose fibers. *Industrial crops and products*, mai. 2008. v. 27, p. 288-295.

STRUSZCZYK, M. H.; LOTH, F.; PETER, M. G. **Advances in chitin science**, v. IV. Preparation of paper sheets containing microcrystalline Chitosan. Germany, 2000.

SUH, J. K. F.; MATTHEW, H. W. T. Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. **Biomaterials**, v. 21, p. 2589-2598. 2009.

Symposium – Cyclic Humidity Effects on Paperboard Packaging. Madison. Proceeding. Madison: Forest Products Laboratory, 1992. p. 171.

SYNOWIECKI, J.; NAA, Al-Khatteb. **Critical Rev. Food Sci. Nut.**, 43(2), 144(2003).

TAKAHASHI, T.; IMAI, M.; SUZUKI, I. Water permeability of chitosan membrane involved in deacetylation degree control. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, p. 43-48, 2007.

TAN, S. C. et al. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV –spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, p. 713-719, 1998.

TAVARES, P. H. C. P.; NUNES, E. H. M.; SOUZA, A. L.; LAMEIRAS, F. S. **Deteção de estireno em resinas acrílicas por FTIR.** In: Anais da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

TOLAIMATE, A. et al. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, v. 41, p. 2463-2469, 2000.

TORRES, M. A. et al. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 306-312, 2005.

TRUNG, T. S. Functional characteristics of shrimp chitosan and its membranes as affected by the degree of deacetylation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 659-663, 2006.

TSORKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E. F.; PARAYOTON, C. **An study of the effect of acetylation and propoionylation surface treatments on natural fibres**. Composites part A – Applied Science and Manufacturing, 2005. v. 36, p. 1110 -1118.

VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER, H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. **Elsevier Scientific Publishing Company**. Amsterdam, 1976.

WANG, T. et al. **Selected properties of pH-sensitive, biodegradable quitosana-poly (vinyl alcohol) hydrogel**. Polymer International, 2004. v. 53, p. 911-918.

WELTROWSKI, M.; MASRI, M.S. U. S. patent 5; 501, 711, 1996.

WENLING, et al. Effects of the degree of deacetylation on the physicochemical properties and schwann cell affinity of chitosan films. **Journal of Biomaterials Applications**. v. 20. p. 157-177, 2005.

WIECZOREK, A.; MUCHA, M. **Application of chitin derivatives and their composites to biodegradable paper coatings**. Faculty of process and environmental engineering, technical University of Wolezanska, Poland, 1997. p. 890-896.

WONG, D. W. S.; GASTINEAU, F. A.; GREGORSKI, K.S.; TILLIN, S. J.; PAULATH, A. E. Chitosan lipid films: microstructure and surface energy. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, 1992, v. 40, n. 4, p. 540-544.

WU, T.; ZIVANOVIC, S. Determination of the degree of acetylation (DA) of chitin and chitosan by an improved first derivative UV method. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 248-253, 2008.

XU, J. et al. **Chitosan Films Acylation and Effects on Biodegradability**. *Macromolecules*, 1996. v. 29, p. 3436-3440.

YANG, H et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 (2007) 1781-1788.

YOSHIDA, H.; NISHIHARA, H.; KATAOKA, T. **Adsorption of BSA on Strongly Basic Chitosan: Equilibria**. *Biotechnology and Bioengineering*, 1994. v. 43, n. 11, p. 1087-1093.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOKA, T. *Chem. Eng. Sci.* 1993, 48, 2267.

ZAHA, C.; DUMITRESCU, L.; SAUCIUC, A. **Recycled biomass waste as copolymerization partners**. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, 2010. v. 3(52), p. 215-220.

ZAKARIA, S.; HAMZAH, H.; MURSHIDI, J. A.; DERAMAN, M. **Chemical modification on lignocellulosic polymeric oil palm empty fruit bunch for advanced material**. *Advanced in Polymer Technology*, 2001. v. 20, p. 289-295.

ZHANG, L. N.; RUAN, D.; GAO, S. J. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution. *Journal of Polymers Science*, part B – polymer Physics, jul. 2002. v. 40, p. 1520-1529.