



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA TOLEDO GALVÃO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS E
AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE PARA APLICAÇÕES EM
ALIMENTOS**

BRASÍLIA-DF
2023

NATÁLIA TOLEDO GALVÃO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS E
AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE PARA APLICAÇÕES EM
ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para a obtenção do título de
bacharelado em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga
Coorientadora: Dra. Lilian Rodrigues Braga

BRASÍLIA-DF
2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha gratidão a Deus por me conceder sabedoria, paciência e determinação ao longo de todo o processo. Agradeço por todas as pessoas e oportunidades que foram providenciadas em meu caminho e enriqueceram minha jornada.

À minha família, por compreenderem todos os dias e noites dedicadas aos estudos e por serem uma fonte constante de motivação.

À minha mãe, Laylla Pereira de Toledo, fonte de apoio e inspiração ao longo desta trajetória através do seu exemplo. Seu amor, encorajamento constante e sacrifícios silenciosos foram a força motriz por trás de cada conquista. Este trabalho é dedicado a você, como uma demonstração do impacto que você tem em minha vida.

Aos meus irmãos, Luiz Eduardo e Renato que sempre deram um toque de leveza e alívio nos momentos desafiadores, seja por meio de risadas ou gestos de amor. Agradeço sinceramente pela alegria e apoio que sempre trouxeram à minha vida.

Aos meus queridos sogros, Nuerpia e André Leal, que se tornaram ao longo do tempo, verdadeiros segundos pais para mim. Sou imensamente grata de tê-los em minha vida, proporcionando suporte e amor que transcende os laços familiares sanguíneos.

À pessoa extraordinária que ilumina cada dia da minha vida, Thiago Leal, meu amor e melhor amigo, expresso minha eterna gratidão. Ao longo desses anos, sua presença constante foi meu maior apoio e inspiração. Juntos, enfrentamos desafios, celebramos vitórias e compartilhamos risadas que tornaram os dias mais leves. Agradeço por ser não apenas meu parceiro, mas também por ser o alicerce sólido e o companheiro Leal que tornou esta caminhada inesquecível.

Aos meus amigos, os de longa data e os que fiz recentemente no laboratório AQQUA, Anne Almeida, Antonio Pedro e Yasmin Vitória. Obrigada pelos risos nos momentos difíceis e as celebrações nos triunfos. Agradeço em especial à minha melhor amiga, Vitória Bagolin, que mesmo com a distância sempre senti sua presença.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga e Dra. Lilian Rodrigues Braga, expresso minha profunda gratidão por terem sido os melhores mentores que eu poderia ter, fundamentais para o sucesso deste trabalho. Suas orientações sábias moldaram não apenas o desenvolvimento deste projeto, mas também meu crescimento como estudante e profissional. Agradeço por investirem tempo, paciência e conhecimento em minha formação, e por me darem a oportunidade de mostrar meu potencial.

À Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) e ao LIAMA pelo apoio técnico

erecursos para a realização deste trabalho

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsa de Iniciação Científica e ao INCTBio (grant no. CNPq/INCT 465389/2014-7) pelo auxílio financeiro para a realização do projeto.

RESUMO

Considerando a necessidade de buscar alternativas para embalar alimentos minimamente processados com menor impacto na poluição do planeta, esse trabalho de conclusão de curso teve como objetivo estudar a possibilidade da incorporação de matrizes poliméricas naturais em uma matriz polimérica sintética de origem petroquímica para acelerar a degradação de plásticos filmes. Para tanto, procedeu-se com a síntese de filmes a partir do método de casting, compostos por Álcool Polivinílico (PVA), Quitosana e Amido, realizando ensaios de degradação, utilizando o Planejamento Experimental de Doehlert, empregando lâmpadas com diferentes potências e variações de tempo. Observou-se que a partir dos testes de caracterização, analisando espectros FTIR e UV-Vis, espessuras e ensaios colorimétricos, foi possível distinguir os filmes de acordo com suas composições, mas não a partir de seus níveis de degradação. Esses resultados foram reflexo principalmente da heterogeneidade causada pelo método casting. Além disso, os filmes contendo amido e quitosana apresentaram boa resistência, mas menor transparência. Os resultados indicam necessidade de continuidade do estudo empregando outro método de síntese e aprimoração da composição dos filmes.

Palavras-chave: filmes, polímero, embalagens, PCA, quimiometria, degradação.

ABSTRACT

In view of the need for alternatives for packaging minimally processed foods to reduce pollution, this research aimed to evaluate the possibility of incorporating natural polymeric matrices into a synthetic polymeric matrix to accelerate the degradation of plastic films. For this purpose, films were synthesized using the casting method, composed of Polyvinyl Alcohol (PVA), Chitosan and Starch, performing degradation tests, applying Doehlert's Experimental Planning, using lamps with different voltages and time variations. The characterization analysis by FTIR, UV-Vis, thicknesses and RGB components enabled to distinguish the films according to their compositions, but not based on their degradation levels. These results were mainly due to the heterogeneity caused by the casting method. Furthermore, films containing starch and chitosan showed good resistance, but lower transparency. The results indicate the need to continue the study using another method of synthesis and the improvement of the film composition.

Keywords: films, polymers, packaging, PCA, chemometrics, degradation.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	8
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
Embalagens de alimentos	11
Filmes poliméricos	11
Filmes Biodegradáveis	14
Filmes ativos.....	16
Quimiometria.....	17
Planejamento Doehlert	17
Análise de Componentes Principais	18
MATERIAIS E MÉTODOS	20
Materiais	20
Produção dos filmes.....	20
Degradação	21
Testes de caracterizações	22
Aspecto visual e homogeneidade:	22
Transparência:	23
Espessura	24
Análise de dados.....	24
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
Avaliação visual dos filmes antes e após a degradação.....	25
Homogeneidade	26
Espessura	30
Transparência.....	31
CONCLUSÕES:	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
APÊNDICE A	37
APÊNDICE B.....	38
APÊNDICE C	39

INTRODUÇÃO

As transformações nos paradigmas da sociedade nas últimas décadas, as demandas dos consumidores por alimentos mais naturais e a crescente preocupação ambiental têm exercido impacto significativo no processamento e na embalagem de alimentos (Campos et al., 2011). Dentre estes fatores, destacam-se a crescente tendência de pessoas que vivem sozinhas, a participação igualitária de ambos os sexos em longas jornadas de trabalho e as considerações sobre acessibilidade para pessoas com deficiência física que exigem praticidades no dia a dia.

E ainda há o aumento da necessidade de prolongar a vida útil dos alimentos naturais, mantendo seu frescor, aparência e outras características sensoriais. No entanto, é importante reconhecer que reações químicas e processos físicos começam a ocorrer assim que esses alimentos são colhidos, afetando sua qualidade e aparência, muitas vezes levando ao desperdício por parte dos consumidores.

Portanto, surge a necessidade de implementar embalagens e sistemas de transporte específicos para cada tipo de alimento, com uma crescente ênfase na tentativa de minimizar o processamento dos alimentos. Segundo Nascimento (2014) a categoria de alimentos minimamente processados é definida por produtos naturais que tenham passado por etapas simples de limpeza, lavagem, seleção, descascamento ou corte, mas que não tiveram adição de outras substâncias e ainda preservam as características do alimento fresco.

Há também discussões sobre não embalar ou cortar alimentos que já possuem cascas, já que provoca um aumento significativo do uso e conseqüentemente descarte de plásticos variados. Porém, a prática de processar minimamente os alimentos naturais visa não apenas a praticidade no momento de preparar e consumir os alimentos, mas também contribui significativamente para a independência e autonomia de pessoas com deficiência, além de diminuir o desperdício de produtos que seriam descartados por não estarem tão atraentes para o consumidor, mas que não estão deteriorados e podem ser consumidos com segurança (Venus, 2021).

É inegável que essa abordagem gera mais resíduos de embalagens plásticas, portanto destaca-se a importância do desenvolvimento de itens biodegradáveis e sustentáveis que não persistam no meio ambiente por centenas de anos após o descarte. Nesse contexto, a escolha do polímero utilizado desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de tais embalagens.

Krochta e Baldwin (1994) observam que os filmes de materiais biodegradáveis têm despertado grande interesse na comunidade científica, uma vez que são derivados de macromoléculas biológicas, como polissacarídeos, proteínas e lipídeos, e que podem possuir a

capacidade de formar uma matriz coesa e contínua, conferindo maior resistência mecânica às embalagens. Dentro desse grupo de polissacarídeos, o amido é particularmente notável devido à sua abundância, baixo custo e fácil manipulação, mas apresenta desafios relacionados à sua alta hidrofilicidade e baixa resistência à difusão de vapor de água (Lawton, 1996).

Para melhorar as propriedades dos filmes de amido, o poli (álcool vinílico), conhecido como PVA, tem sido empregado em suas sínteses. O PVA é um polímero biodegradável incolor, não tóxico e amplamente disponível, com excelente capacidade para a formação de filmes (Wang et al., 2018) e oferece adesividade excepcional, resistência a solventes, óleos e gorduras, bem como barreira ao oxigênio (Aranha & Lucas, 2001). As misturas de PVA com amido possuem grandes potenciais para aplicações em embalagens de alimentos devido ao seu excelente desempenho e custo relativamente baixo (Wang et al., 2018).

A quitosana é um polímero que resulta da desacetilação da quitina, que por sua vez é o segundo maior carboidrato encontrado no planeta, sendo encontrado abundantemente em carapaças de crustáceos, como caranguejos, lagostas e camarões, bem como em insetos (Galindo et al., 2019). A quitina é inerte e insolúvel enquanto a quitosana é reativa e solúvel em ácidos fracos (Assis & Valmir L. da, 2003). Sua estrutura (Figura 1) é formada pela repetição de unidades beta-(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glucose e a fórmula molecular genérica pode ser expressa como $(C_6H_{11}O_4N)_n$.

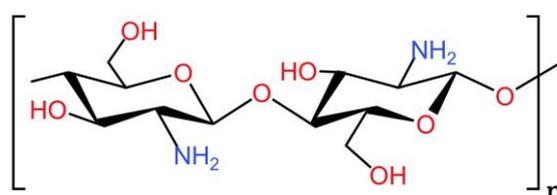


Figura 1 - Estrutura molecular da quitosana.

A quitosana desperta interesse devido ao seu amplo espectro antimicrobiano contra bactérias, fungos e vírus, pelas suas diversas aplicações e sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornando-a particularmente atraente para o uso em embalagens ativas. Os filmes de quitosana, quando secos, apresentam baixa permeabilidade a gases, sendo ainda mais eficazes nesse aspecto do que materiais como PET ou PVC. Além disso, estudos demonstram que filmes com quitosana permitem uma maior permeação de dióxido de carbono (CO₂) em relação ao oxigênio (O₂), o que pode ser vantajoso na fabricação de embalagens com atmosferas controladas para alimentos Assis, 2010).

No entanto, há uma limitação para aplicação total dos filmes de quitosana devido a sua hidrofilicidade. A quitosana contém grupos aminos e a eletronegatividade dessas ligações cria

sítios de alta polaridade, favorecendo a reorganização de moléculas de água ao redor desses sítios, conferindo ao material uma afinidade e capacidade de retenção de água significativamente elevadas (Assis & Valmir L. da, 2003).

Os plastificantes desempenham o papel de conferir maior flexibilidade e ductilidade aos compostos poliméricos (Banegas, 2011). O glicerol sendo o mais prevalente, escolhido devido à sua notável estabilidade e compatibilidade com cadeias biopoliméricas hidrofílicas, superando alternativas como sorbitol, polietilenoglicol (PEG) e açúcares (Campos et al., 2011).

Considerando todos esses contextos, este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo a síntese e avaliação da degradação acelerada de filmes biodegradáveis ativos potencialmente utilizados para embalar alimentos minimamente processados, observando como cada composição responderia às mudanças de condições de degradação em função da temperatura/luz e o tempo. Buscou-se avaliar se a introdução de polímeros naturais (amido e quitosana) na matriz polimérica do poli (álcool vinílico) contribuiria para acelerar de alguma forma a degradação dos filmes, gerando expectativas que podem contribuir para o desenvolvimento de embalagens no futuro, que favoreçam a redução do acúmulo de lixo, a preservação da natureza e uma sociedade mais sustentável.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Embalagens de alimentos

A embalagem desempenha um papel essencial na manutenção da qualidade, segurança e no prolongamento da vida útil dos alimentos, já que ocorrem mudanças durante o armazenamento, distribuição e transporte desses até chegarem à mesa do consumidor (Roy & Rhim, 2021). Uma embalagem contribui para a segurança alimentar por meio de mecanismos que incluem a criação de barreiras contra contaminações e a prevenção da migração de seus próprios componentes para o alimento (Azeredo et al., 2000).

Os consumidores geralmente avaliam a qualidade e o frescor dos alimentos embalados através do prazo de validade impresso na embalagem. Ainda assim, para alguns produtos como os alimentos minimamente processados, o prazo de validade não é sempre suficiente para avaliar a qualidade e o frescor dos alimentos, destacando-se a vantagem de embalar esses produtos com filmes transparentes que permitam a visualização dos alimentos.

Estabelece-se algumas características essenciais para os filmes de embalagens de alimentos como: barreiras de gás, de aroma e de vapor d'água; propriedades mecânicas, ópticas e térmicas; e resistências a gorduras e a água. E ainda podem possuir funções adicionais como atividades antimicrobianas, antioxidantes, proteção UV e biodegradabilidade (Roy & Rhim, 2021).

Filmes poliméricos

Segundo Flores et al., (2010) a extrusão representa uma das tecnologias mais utilizadas na produção de filmes para embalagens de alimentos, destacando-se por sua versatilidade na criação de uma variedade de produtos, eficiência produtiva elevada a custos reduzidos, rápida velocidade e automação na linha de produção.

De maneira geral, nesse procedimento, o material polimérico é impulsionado ou pressionado por uma rosca contra uma matriz que facilita a criação do perfil contínuo, que então poderá ser moldado de acordo com sua necessidade. Existem fundamentalmente dois métodos empregados: a extrusão de filmes planos e a extrusão de filmes tubulares, bem distintos entre si e quando aplicados em larga escala de produção, resultam em variações significativas no produto final (Souza & Almeida, 2015).

A extrusão de filmes planos é um processo que, devido à sua notável produtividade, oferece uma excelente relação custo-benefício, otimizando os custos associados à fabricação em relação ao volume de produção. No entanto, essa elevada eficiência só é possível quando a qualidade do produto atinge um nível excelente, alcançado pela notável uniformidade na

espessura, característica distintiva desse processo, permitindo a viabilidade da produção de filmes muito finos (Souza & Almeida, 2015).

No processo de extrusão de filmes planos, a máquina é responsável por extrudar a matriz polimérica e resfriá-la em um rolo de alta velocidade e altamente polido, ilustrado na Figura 2. O fundido é preso à superfície do rolo de resfriamento pela pressão de uma faca de ar ou de uma caixa de vácuo localizada próxima ao rolo, fazendo com que o filme fino seja rapidamente resfriado, melhorando suas propriedades mecânicas e transparência. O filme então passa por uma série adicional de rolos de polimento e pressão, que ajudam a puxá-lo até a espessura correta, então aparando suas bordas e enrolando em um tambor para armazenamento (Crawford & Martin, 2020).

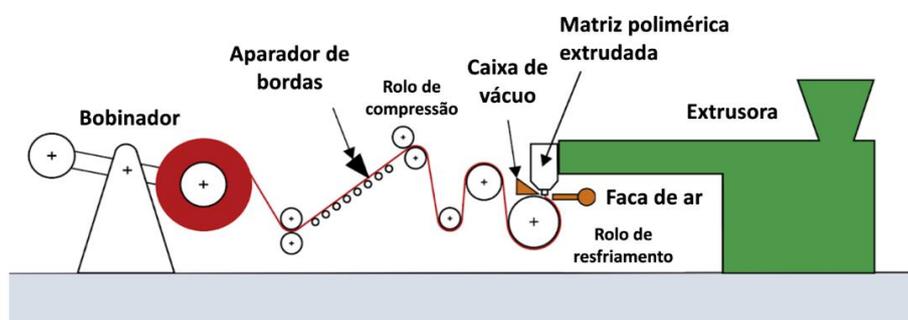


Figura 2 - Ilustração de uma máquina extrusora de filmes planos. *Fonte: Crawford & Martin (2020).*

Já o procedimento de extrusão de filmes tubulares ilustrado na Figura 3 é o mais comum para produção em larga escala de filmes plásticos e consiste essencialmente em direcionar o fluxo do polímero ainda em estado fundido através de uma matriz anelar, que induz a formação de um tipo de tubo plástico. O tubo, ainda flexível, é estirado na direção do fluxo do material pelos rolos puxadores e inflado radialmente para atingir o diâmetro final do balão (Souza & Almeida, 2015).

Eventualmente, o filme resfriado passa através de guias e rolos de pressão antes de ser levado para tambores de armazenamento ou, por exemplo, reforçado e cortado no comprimento certo para sacos plásticos (Crawford & Martin, 2020). O material pode ter suas cadeias orientadas de acordo com as condições de processamento, facilitando a obtenção da biorientação do filme em comparação com o processo de extrusão plana de filmes (Souza & Almeida, 2015).

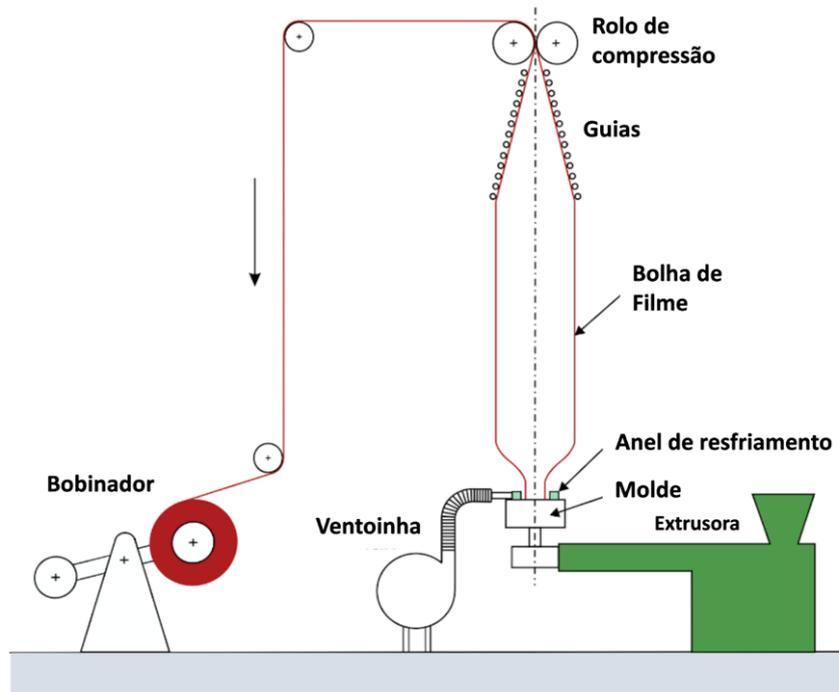


Figura 3 - Ilustração de uma máquina extrusora de filmes planos. *Fonte: Crawford & Martin (2020).*

Os filmes planos e tubulares apresentam características específicas, sendo recomendados para distintas aplicações, diferenciando-se por suas propriedades e usos distintos. Enquanto o filme plano exibe uma variação de espessura maior em comparação ao processo tubular, a produtividade do equipamento para filmes planos é superior. Além disso, a extrusora de filmes planos possui a capacidade de produzir filmes específicos mediante a simples troca de alguns componentes da máquina, como o cilindro de resfriamento (Crawford & Martin, 2020).

No entanto, a extrusora tubular apresenta vantagens significativas no que diz respeito ao espaço ocupado, pois não demanda uma área extensa no chão de fábrica. Embora seja extremamente alta, atingindo alturas entre 5 a 10 metros, existe uma opção de variação horizontal para empresas que não dispõem de pavilhões de altura considerável. Uma das principais vantagens do processo de extrusão tubular é a produção de filmes sem cortes ou rebarbas, otimizando sua utilização em diversas aplicações (Crawford & Martin, 2020).

Ao comparar os filmes, aqueles produzidos pelo processo tubular podem exibir espessuras mais reduzidas em comparação aos filmes planos. Além disso, possuem um equilíbrio favorável de propriedades, sendo mais isotrópicos do que os filmes planos. Devido a essa característica, os filmes tubulares podem oferecer uma flexibilidade superior (Crawford & Martin, 2020).

Já o método de casting que foi empregado para a síntese dos filmes estudados nesse projeto, é especialmente popular para os filmes à base de biopolímeros no meio acadêmico, devido à sua facilidade de execução em ambientes laboratoriais por exigirem ferramentas simples e baratas (Braga et al., 2018; Roy & Rhim, 2021).

A técnica de casting (Figura 4) envolve a dissolução de um polímero em um solvente adequado com a adição de um plastificante e sua homogeneização, seguido de um derramamento controlado sobre uma superfície plana, para que o solvente possa evaporar e levar à formação da película sólida de polímero (De Azeredo et al., 2014):

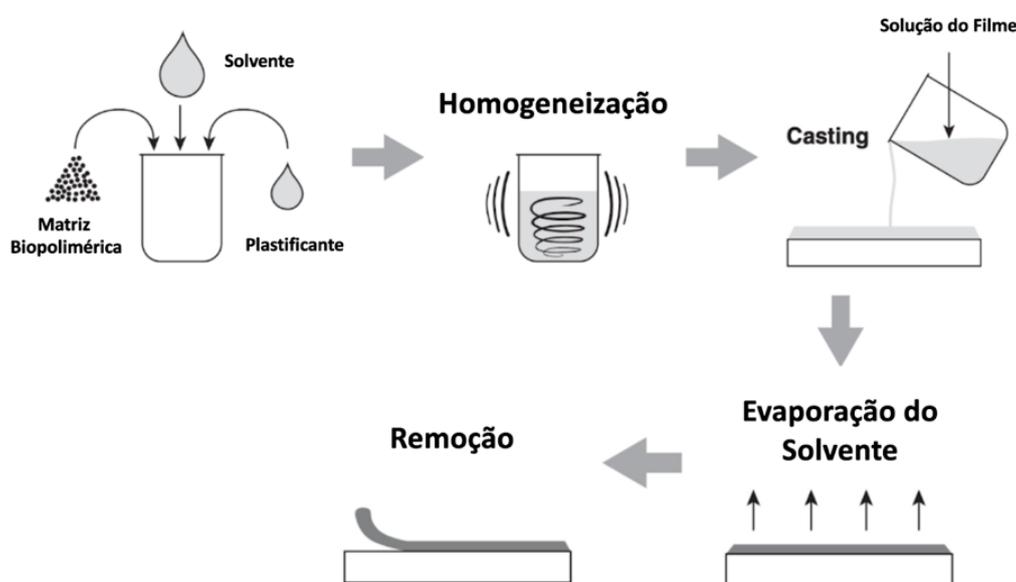


Figura 4 - Técnica de casting para produção de filmes em escala laboratorial. *Fonte: De Azeredo et al. (2014).*

Filmes Biodegradáveis

Reconhece-se que os materiais poliméricos sintéticos têm sido amplamente utilizados em todos os campos da atividade humana durante as últimas décadas. Essas substâncias macromoleculares artificiais são geralmente originárias do petróleo, a maioria são consideradas não degradáveis e consomem muita energia para serem produzidas desde a extração até a sua última etapa de produção (Pawar & Purwar, 2013). No entanto, os recursos petrolíferos são limitados e o uso crescente de polímeros não biodegradáveis tem causado sérios problemas ambientais como emissões de gases do efeito de estufa, contribuindo também para o aquecimento global.

Os principais fatores que impulsionam o desenvolvimento do mercado de embalagens biodegradáveis incluem o encarecimento do petróleo bruto, a demanda de consumidores

conscientes, o aumento da viabilidade econômica e o desenvolvimento da infraestrutura de compostagem para uma eliminação de produtos bioplásticos (Pawar & Purwar, 2013). Portanto, recentemente os bioplásticos surgiram como uma alternativa para conter os danos causados pelos plásticos não biodegradáveis.

A Organização Europeia de Bioplásticos (European Bioplastics - EUBP) afirma que um material plástico é definido como bioplástico se for de base biológica, biodegradável ou apresentar ambas as propriedades. A necessidade de substituição do plástico à base de petróleo por polímeros de base biológica é uma alternativa válida já que a produção de plásticos convencionais consome 65% mais energia e emite 30-80% mais gases de efeito estufa do que os bioplásticos (Mangaraj et al., 2019).

Assim como a biomassa, os biopolímeros são degradados em carbono e água após degradação pela ação de enzimas e micróbios, como é mostrada na Figura 5.

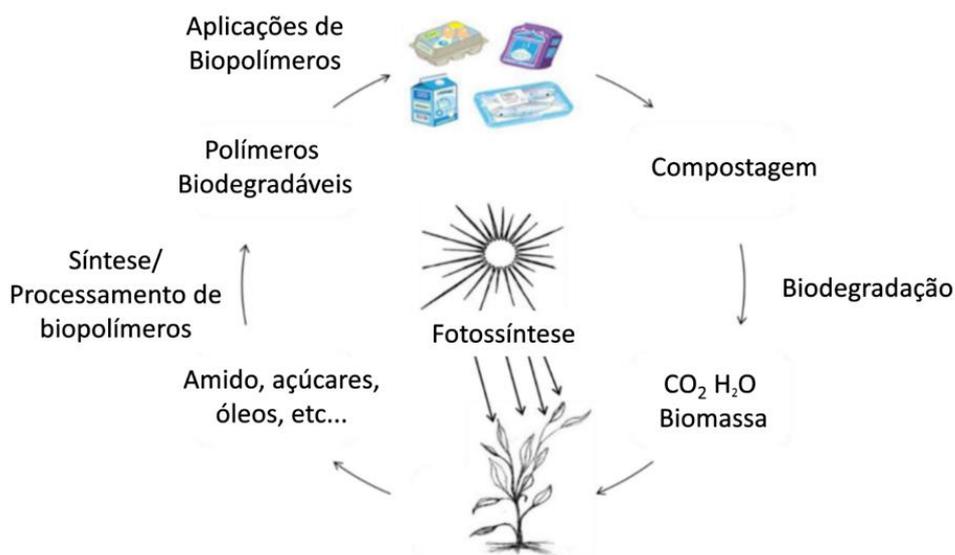


Figura 5 - Ciclo de vida de biopolímeros. *Fonte: Mangaraj et al. (2019).*

Além da biodegradabilidade, os biopolímeros apresentam outras características como permeabilidade ao ar, selabilidade em baixas temperaturas, disponibilidade e baixo preço. Diversos biopolímeros como amido, celulose, quitosana, PLA, PCL, PHB etc. são utilizados para fins de embalagem (Mangaraj et al., 2019).

A tendência atual em embalagens de alimentos é a utilização de misturas de diferentes biopolímeros, como misturas (Pawar & Purwar, 2013) que são produzidos a partir de fontes renováveis, são biodegradáveis e imitam as propriedades de polímeros convencionais como polietileno (PE), polipropileno (PP) e tereftalato de polietileno (PET). Assim, os biopolímeros na forma de materiais de embalagem são inovações fundamentais que podem ajudar a reduzir o impacto ambiental da produção de plástico.

Filmes ativos

O avanço na produção de alimentos convenientes com prazo de validade mais prolongado, associado com as transformações nas práticas de varejo e estilos de vida, impulsionou o desenvolvimento de materiais de embalagem aprimorados, inovadores e inteligentes.

Entendem-se como embalagens inteligentes as que indicam o estado dos produtos alimentares, permitindo que os consumidores possam avaliar a qualidade e o frescor dos alimentos embalados em tempo real (Roy & Rhim, 2021). Existem vários tipos de indicadores, classificados principalmente como diretos e indiretos; o primeiro inclui indicadores de frescor, danos, temperatura, tempo, umidade e biossensores, o último inclui rastreamento de produtos (Huang et al., 2019).

Os indicadores de frescor desempenham um papel crucial ao avaliar a qualidade do produto, uma vez que estão diretamente associados à sua condição. Sua principal finalidade é identificar a presença de metabólitos microbianos, como dióxido de enxofre, amônia, amina, ácidos orgânicos, etanol, toxinas ou enzimas, revelando possíveis alterações no produto. Normalmente, esses indicadores assumem a forma de etiquetas posicionadas no espaço livre da embalagem, rótulos, dispositivos eletrônicos ou ópticos (Barbosa De Souza et al., 2017).

Estabelece-se a embalagem ativa como um tipo de embalagem estrategicamente projetada para exercer uma influência sobre os alimentos, incorporando agentes aditivos que interagem de maneira desejável com o produto, com o propósito de proteger, prolongar a vida útil, preservar as propriedades sensoriais (aparência, aroma, consistência, textura e sabor) e assegurar a qualidade e a segurança do alimento (Braga & Silva, 2017).

As embalagens ativas podem ser classificadas em sistemas absorvedores e emissores (Figura 6), que visam remover os compostos indesejáveis do espaço livre da embalagem e que incorporam substâncias ao material da embalagem e são liberados ao alimento, respectivamente (Braga & Silva, 2017).



Figura 6 - Exemplos de propriedades de embalagens ativas.

Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos e estatísticos no planejamento ou otimização de procedimentos, bem como na obtenção do máximo de informações químicas relevantes por meio da análise de resultados (Vogel, 2002). Destaca-se a utilidade dessa disciplina quando lidamos com conjuntos de dados multivariados, oferecendo ferramentas para lidar com a complexidade e alto volume de dados químicos, melhorando a precisão e a interpretação dos resultados obtidos em experimentos.

Planejamento Doehlert

Tendo em vista o grande número de variáveis que podem ser estudadas para o desenvolvimento e otimização da composição de filmes, o uso de planejamentos experimentais é uma estratégia que alia a necessidade de um menor número de experimentos à capacidade de fornecer mais informações sobre o sistema.

Em um planejamento fatorial, define-se um fator como uma variável que afeta o resultado experimental e cada fator tem dois ou mais níveis, e a resposta é o resultado observado para cada combinação (Vogel, 2002). Nesse sentido, o planejamento experimental que emprega a Matriz de Doehlert é particularmente interessante para otimizar e avaliar um sistema porque permite que fatores possam ser estudados com diferentes números de níveis (Teófilo & Ferreira, 2006).

Para um estudo de k fatores, o número de pontos experimentais no planejamento será de k^2+k+pc , sendo pc o número de experimentos realizados no ponto central (Teófilo & Ferreira, 2006). Considerando dois fatores, os pontos da matriz Doehlert correspondem aos vértices de um hexágono regular e um ponto central, como ilustra Figura 7.

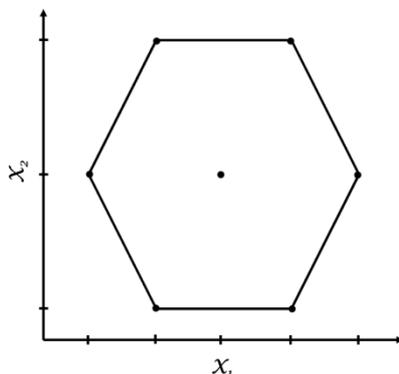


Figura 7 - Planejamento Doehlert com duas variáveis. *Fonte: Teófilo & Ferreira (2006).*

Análise de Componentes Principais

O método de Análise de Componentes principais (PCA) fundamenta-se na transformação das variáveis originais de uma matriz de dados, em que as linhas representam as amostras e as colunas as variáveis, em novas variáveis não correlacionadas denominadas componentes principais (PC, do inglês Principal Components). Essas componentes principais são combinações lineares das variáveis originais, ilustrado na Figura 8 (XV ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, 2010).

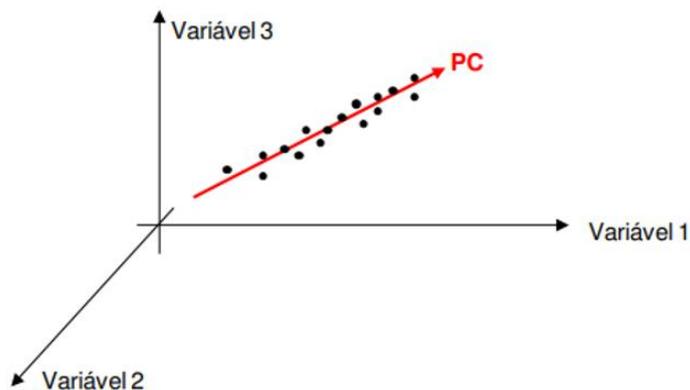


Figura 8 - Exemplificação da redução de um espaço de três dimensões para um de uma dimensão através da utilização de PCA. Fonte: XV ENEQ (2010).

O cálculo utilizado na Análise de Componentes Principais (PCA) baseia-se na decomposição de uma matriz qualquer X em um produto de duas matrizes menores, geralmente representadas como T e P . Essa decomposição é fundamental para expressar a variação nos dados originais em termos de Componentes Principais (PCs), permitindo uma representação mais eficiente e simplificada do conjunto de dados. O resultado dessa decomposição é frequentemente expresso como $X = TP^T$, onde T contém os escores (representando a disposição das amostras nas PCs) e P contém os pesos (indicando a relevância das variáveis originais em cada PC).

Estabelece-se que a decomposição utilizada na PCA, a matriz original X (ilustrada na Figura 9) com n linhas e m colunas é aproximadamente decomposta em três componentes principais,

1. T é a matriz de escores, com n linhas e d colunas (onde d é o número de PCs escolhido).
2. P^T é a transposta da matriz de pesos, com m colunas e d linhas.
3. E é a matriz de resíduos, que contém a fração da informação não modelada ou não explicada pelas PCs.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} m \\ n \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} d \\ n \end{array}
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline P^T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} m \\ d \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} m \\ n \end{array}
 \end{array}$$

Figura 9 - Representação esquemática da decomposição de uma matriz X em PCA. *Fonte: XV ENEQ (2010).*

Na análise de componentes principais, a matriz de pesos é crucial para determinar a relevância das variáveis originais em cada PC. Cada elemento da matriz de pesos é calculado como o cosseno do ângulo entre o eixo de cada variável original e a respectiva PC. Por outro lado, a matriz de escores representa a disposição das amostras no espaço das PC, ou seja, a projeção dos pontos experimentais nos eixos definidos pelas PC. Essas duas matrizes desempenham papéis essenciais na interpretação e compreensão das relações entre as variáveis e amostras no contexto da PCA.

As distâncias entre os escores podem ser calculadas com base na posição espacial destes, permitindo a análise da existência de similaridade ou não entre as amostras. Esse processo resulta na formação de agrupamentos de dados, onde amostras mais similares são visualmente representadas por pontos próximos no espaço. Se uma amostra apresentar características distintas em relação ao grupo, seu ponto correspondente se afastará no espaço, evidenciando a diferença.

Quando o número de PCs é significativamente menor que o número inicial de variáveis, ocorre uma redução substancial de informação, possibilitando uma visualização mais clara do conjunto de dados, facilitando o reconhecimento de padrões, a seleção de amostras e a construção de novos modelos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese dos filmes por casting foram: ácido Acético Glacial P.A. 99,7% (Impex); álcool polivinílico (PVA) Mw: 85.000-124.000, 99% hidrolisado (Sigma-Aldrich); amido solúvel P.A 99,6% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.); glicerol $\geq 99\%$ (GC) (Sigma-Aldrich) e quitosana em pó adquirida da empresa Seletto Grão.

Produção dos filmes

A produção dos filmes foi realizada a partir da técnica de *casting*, descrita anteriormente por Braga et al., 2019. Para a secagem dos filmes, utilizamos placas de vidro de 625 cm² com molduras feitas através de impressões 3D (Figura 10).



Figura 10 - Foto que ilustra a placa de vidro com bordas feitas em impressora 3D empregada para a produção dos filmes pelo método casting. *Fonte: autoria própria (2023).*

Filme de PVA: a produção do filme contendo apenas o poli (álcool vinílico) (PVA) foi feita a partir das seguintes etapas: (1) hidratação de 1,95 g de PVA em 97 mL de água destilada fria por uma hora; (2) seguido de aquecimento desse polímero sob agitação a 90°C até a dissolução; (3) adição de 0,33 mL de glicerol e homogeneização da solução; (4) derramamento a solução polimérica sobre a placa de vidro e esperar o solvente evaporar à temperatura ambiente.

Filme de PVA com quitosana (PVA+Q): a produção do filme contendo o polímero sintético e a quitosana foi feita a partir da homogeneização de duas soluções de acordo com as seguintes etapas: (1) hidratação de 2,64 g de PVA em 132 mL de água destilada fria por uma hora; (2) em seguida a dissolução do polímero sob agitação e aquecimento a 90°C; (3) e adição de 0,891 mL de glicerol; (4) a segunda solução preparada a partir da dissolução de 0,66 g de quitosana em 66 mL de ácido acético (1%); (5) homogeneização das duas soluções; (6) e por fim, derramamento da solução final sobre a placa de vidro e esperar o solvente evaporar à

temperatura ambiente.

Filme de PVA com quitosana e amido (PVA+Q+A): a produção do filme de PVA contendo os polímeros naturais foi feita a partir da combinação de três soluções preparadas separadamente de acordo com as seguintes etapas: (1) a primeira solução composta por 2,64 g de PVA hidratado em 66 mL de água destilada fria por uma hora; (2) dissolvimento sob agitação e aquecimento a 90°C; (3) e adição de 0,891 mL de glicerol; (4) a segunda solução preparada a partir da dissolução de 0,66 g de quitosana em 66 mL de ácido acético (1%); (5) a terceira 0,66 g de amido P.A. dissolvido sob agitação em 66 mL de água destilada a 60°C; (5) após a homogeneização das três soluções; (6) derramamento da solução final sobre a placa de vidro e solvente evaporar à temperatura ambiente.

Degradação

Para realização dos ensaios de degradação foi utilizada uma caixa de madeira (Figura 11) de 23,5 cm de altura por 54 cm de largura e 34,5 cm de profundidade, contendo 4 soquetes de lâmpadas, com distância de 10 cm para os corpos de prova.

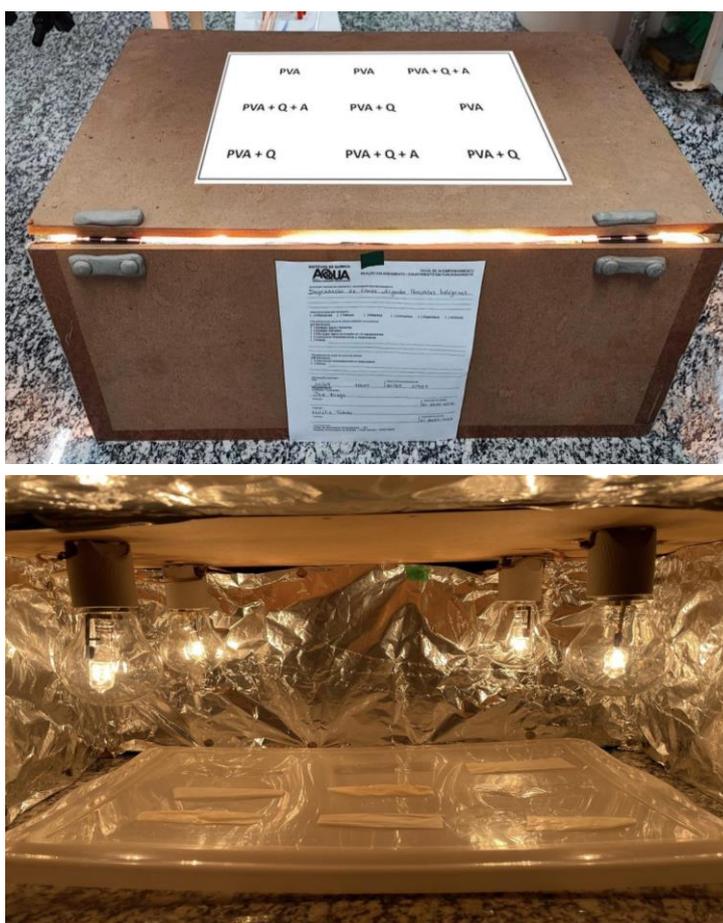


Figura 11 – Fotos do exterior (superior) e interior (inferior) da caixa empregada na degradação dos filmes.
Fonte: autoria própria (2023).

Para a realização das degradações foi empregado o planejamento experimental por Matriz de Doehlert descrito anteriormente. Os fatores consistiram em: (1) tempo de degradação, estudado nos níveis de 4, 9, 14, 19 e 24 h; (2) incidência de luz e temperatura, avaliados conjuntamente em três níveis proporcionados pela potência das lâmpadas halógenas empregadas na degradação 42, 70 e 100 W. A Figura 12 apresenta esquematicamente o planejamento realizado, com triplicatas nos vértices do hexágono e em quintuplicata no ponto central.

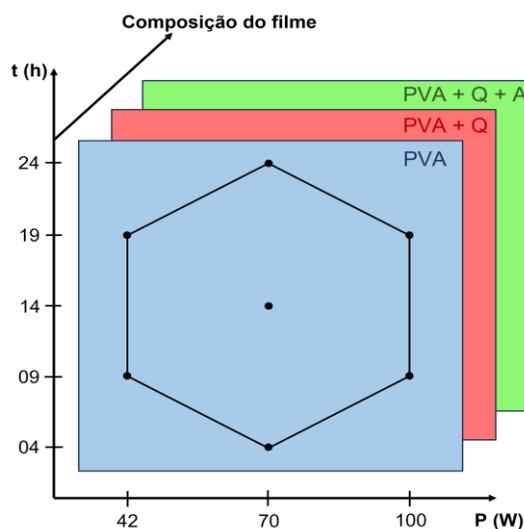


Figura 12 - Ilustração do planejamento realizado para avaliação da degradação dos três filmes produzidos.
Fonte: autoria própria (2023).

Testes de caracterizações

Aspecto visual e homogeneidade:

A homogeneidade foi determinada empregando as técnicas de espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), ilustrada na Figura 13 (equipamento *Varian 640-IR*, 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução) e análise de imagens digitais obtidas de acordo com o esquema da Figura 14, na escala RGB e escala de cinza (*Iphone 12*).

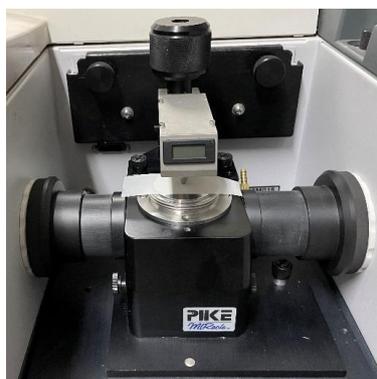


Figura 13 – Foto do equipamento Varian 640-IR com o acessório utilizado para a técnica de ATR. *Fonte: autoria própria (2023).*

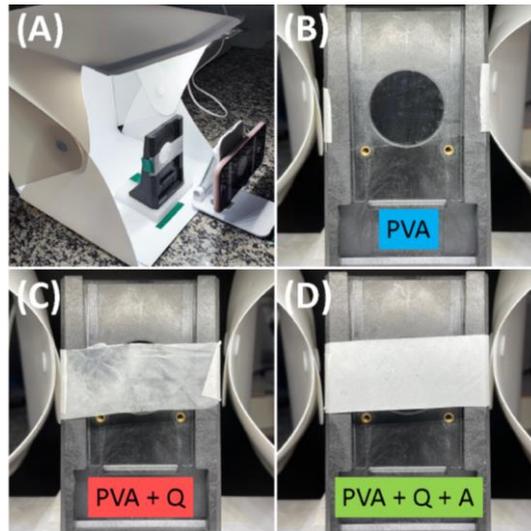


Figura 14 (A) Mecanismo utilizado para aquisição das fotos de maneira equidistante. (B) Filme composto de PVA. (C) Filme composto de PVA e Quitosana. (D) Filme composto de PVA, Quitosana e Amido. *Fonte: autoria própria (2023).*

Transparência:

A Transmissão de luz UV (T) e transparência (T_{600}) dos filmes foram estimados utilizando espectroscopia UV-Vis (espectrofotômetro *Agilent Technologies Cary 8454*) e os valores de espessura dos filmes, conforme a equação 1 a seguir (Braga et al., 2019).

$$T_{600} = \frac{Abs_{600}}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: Abs_{600} é a absorbância em 600 nm e ε a espessura do filme (mm), respectivamente, baseada na norma ASTM D1746-03 (*American Society for testing and Materials*).

As leituras no espectrofotômetro foram realizadas em modo de transmissão, com os corpos de prova fixados no suporte de cubetas do aparelho, permitindo que o feixe de radiação atravessasse o filme (Figura 15). A medida do branco foi realizada utilizando o ar pressupondo que as propriedades do ar na região UV-Vis não interfeririam nos espectros dos filmes.

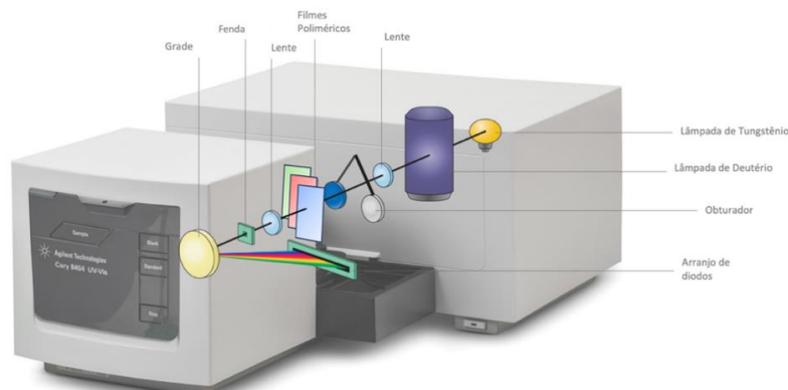


Figura 15 – Ilustração do espectrofotômetro utilizado e seus componentes. *Fonte: Agilent (2014).*

Espessura

As espessuras dos filmes foram medidas utilizando um micrômetro analógico da marca *Kingtools* (0-25 X 0.01 mm) ilustrado na Figura 16, sendo expressa pela média de 3 medidas em diferentes localizações de cada filme antes e após a degradação.

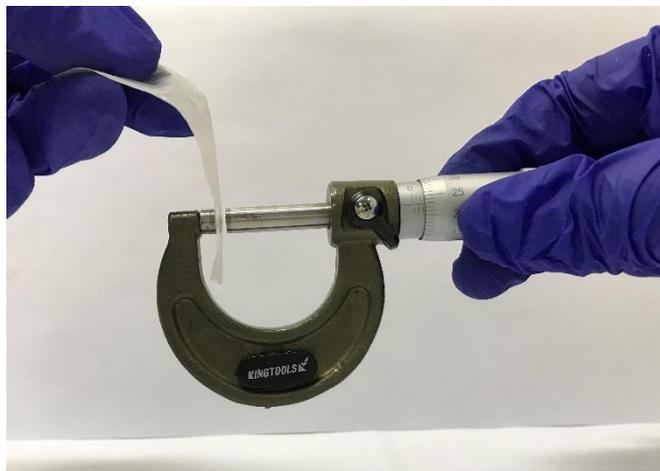


Figura 16 - Foto do micrômetro utilizado para medir as espessuras dos filmes. *Fonte: autoria própria.*

Análise de dados

A análise de dados foi realizada por meio de planilhas eletrônicas e do software Matlab R2017b e PLS-Toolbox (versão 8.8.1, Eigenvector Inc.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação visual dos filmes antes e após a degradação

Os filmes produzidos apresentaram um aspecto visual bastante distinto mesmo antes da degradação (Figura 17). Enquanto o filme de PVA apresentou elasticidade e transparência compatíveis com os filmes de PVC comerciais, os filmes de PVA+Q e PVA+Q+A foram mais opacos devido a diferença de solubilidade, mas também apresentaram boas propriedades mecânicas de elasticidade.

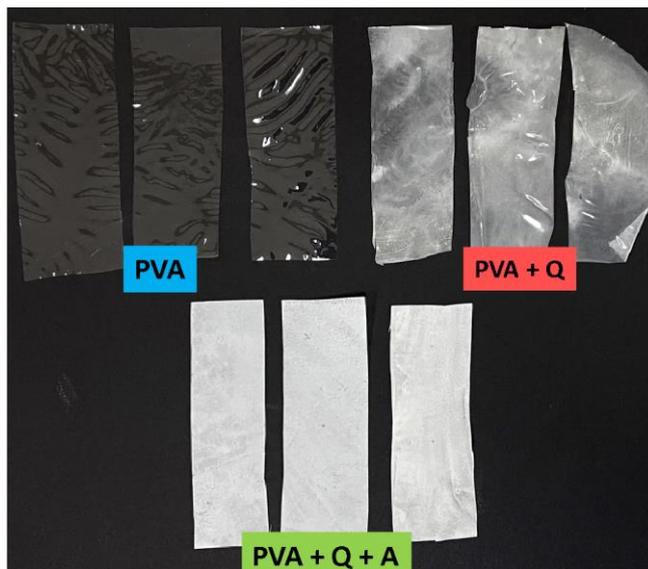


Figura 17 - Foto de triplicatas dos corpos de prova das três composições dos filmes antes das degradações.
Fonte: autoria própria.

Aponta-se na Figura 17 a partir da análise visual que os filmes copoliméricos apresentaram uma maior heterogeneidade, evidenciada pela presença dos polímeros de quitosana e amido na composição. O filme de PVA puro não demonstra tanta heterogeneidade visual por ser transparente, mas como contemplaremos nos próximos resultados, também se sujeita às irregularidades causadas pelo método de *casting*.

Observa-se na Figura 18 que os filmes que estão dispostos na segunda coluna recebem mais incidência de luz das lâmpadas em comparação com as colunas 1 e 3, potencialmente causando maiores alterações visuais.

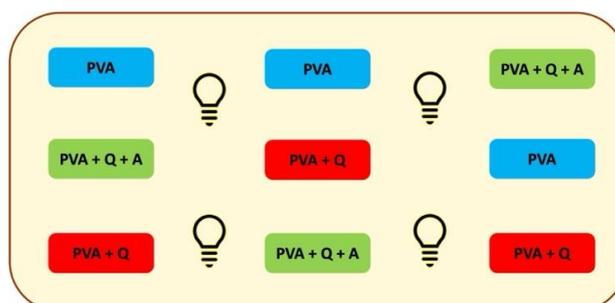


Figura 18 - Disposição dos filmes dentro da caixa de degradação.

Após degradação observou-se uma redução visível da elasticidade e resistência ao manusear os corpos de prova, além de alterações visuais. A foto da Figura 19 evidencia que as replicatas também apresentaram diferenças visuais nítidas entre si, que possivelmente devem-se às distintas incidências de luz das lâmpadas, graças as variações de acordo com a disposição dos filmes dentro da caixa em cada ensaio de degradação (Figura 18).

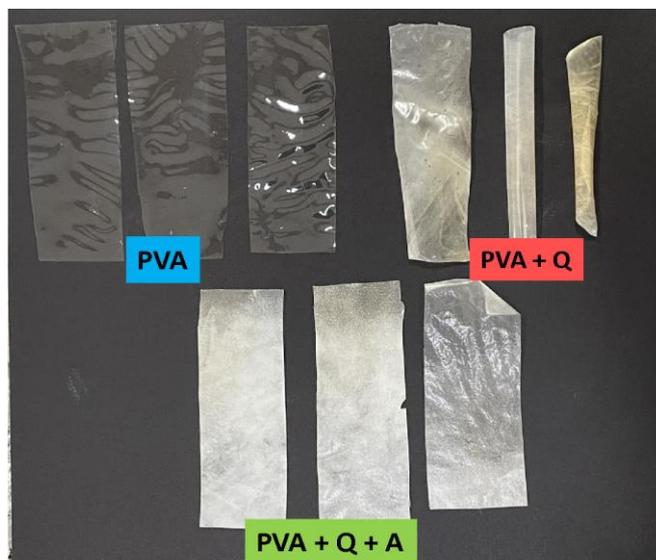


Figura 19 - Fotos de triplicatas dos corpos de prova de cada um dos filmes produzidos após o ensaio de degradação de 19 horas e lâmpada de 100 W. *Fonte: autoria própria.*

Homogeneidade

A análise dos espectros de ATR-FTIR dos três tipos de filme apresentou sinais distintos e característicos da composição empregada na síntese (Figura 20). Aponta-se a alta intensidade das bandas relacionadas a alcanos nos espectros de infravermelho presentes em polímeros (dobramento C-H entre 1300 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}).

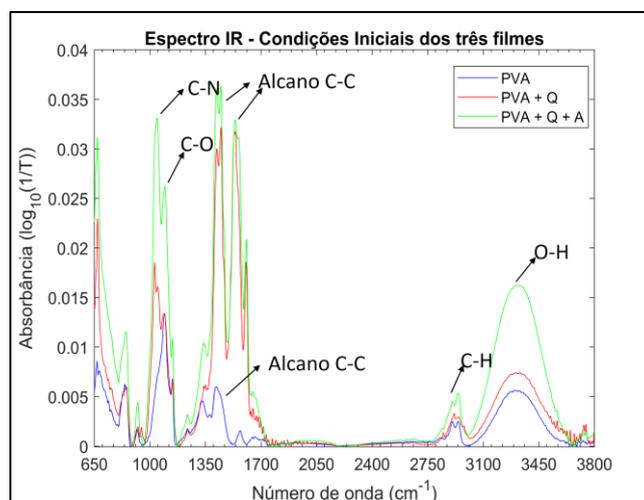


Figura 20 - Espectros médios dos três filmes produzidos na condição inicial.

A partir dos espectros de FTIR foi possível distinguir os três filmes de acordo com suas composições, devido a banda característica de estiramento C-O em 1080 cm^{-1} presente em álcoois primários combinada com a banda de estiramento C-N em 1050 cm^{-1} presente apenas na molécula de quitosana, que estão em maiores intensidades no filme de PVA + Q + A, em menor intensidade no PVA + Q e que não aparece no espectro do filme que contém apenas o polímero de PVA.

Destaca-se conjuntamente a banda larga na região de 3310 cm^{-1} com maior intensidade no filme que contém amido e diminuindo nos filmes que contém apenas a quitosana como polímero natural e no filme de PVA puro, graças a menor presença das ligações de estiramento O-H. O pico intenso da banda em 1140 cm^{-1} característico da ligação de estiramento C-O de éteres alifáticos, também contribui para a discriminação entre os filmes.

Na Figura 21 também pode ser observada a variação dos espectros de ATR-FTIR realizados em triplicata, de 5 corpos de prova de filmes PVA+Q+A na condição inicial, evidenciando a dificuldade de homogeneidade de produção do filme ao longo da placa de vidro.

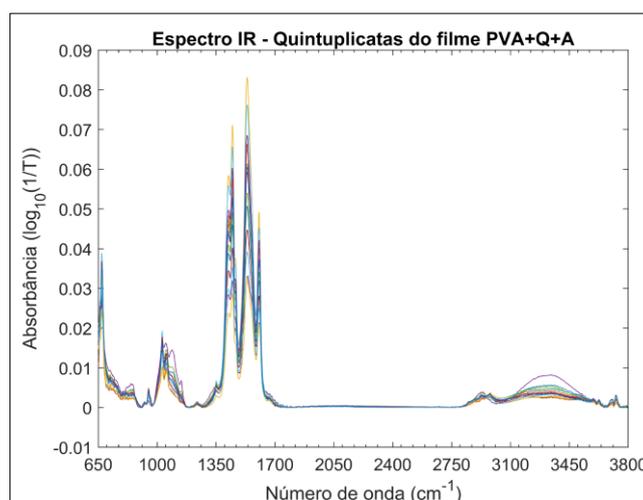


Figura 21 - Espectros de cinco corpos de prova do filme PVA+Q+A antes da degradação.

Para as bandas mais intensas, região entre 1350 e 1700 cm^{-1} , foram observadas variações de intensidade de aproximadamente $0,02$ a $0,08$ unidades de absorbância, o que representa uma elevada variação para corpos de prova que são replicatas. As principais justificativas para essa variação são apontadas como: a variação inerente do método de *casting* e a pequena área de amostragem do acessório do equipamento de ATR (um círculo de cerca de 2 mm de diâmetro).

Outro resultado que destaca essa variação significativa entre os resultados pode ser estudado a partir do dendrograma do filme de PVA + Q + A (Figura 22), no qual não se observou uma ordem lógica nos grupos formados, em que os filmes estariam separados por

tempos de degradação ou potências das lâmpadas empregadas. Esses dois grupos distintos no dendrograma, são causadas pelas variações das intensidades em 1050 cm^{-1} (absorção de estiramento C-N) e em 1100 cm^{-1} (absorção de estiramento C-O).

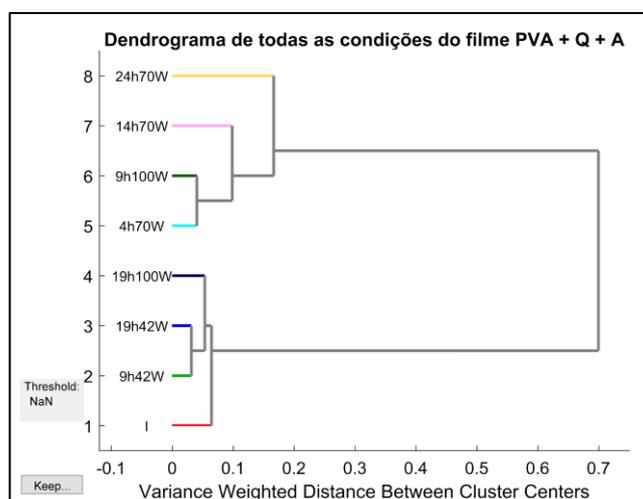


Figura 22 - Dendrograma obtido para os espectros da Figura 21.

Ao se analisar os espectros do filme PVA + Q + A de todas as condições de degradação (Figura 23) com Análise de Componentes Principais, pode-se confirmar nos gráficos de escores e pesos de PC1xPC2 das Figuras 24 e 25, respectivamente, que o ATR-FTIR não foi uma técnica representativa o suficiente para avaliar a variação dos filmes em função das condições iniciais e diferentes degradações. Possivelmente influenciado pela área de amostragem restrita do ATR e pela variação do método de síntese empregado, de modo que as próprias variações na composição do filme em um mesmo corpo de prova atrapalham a interpretação dos resultados.

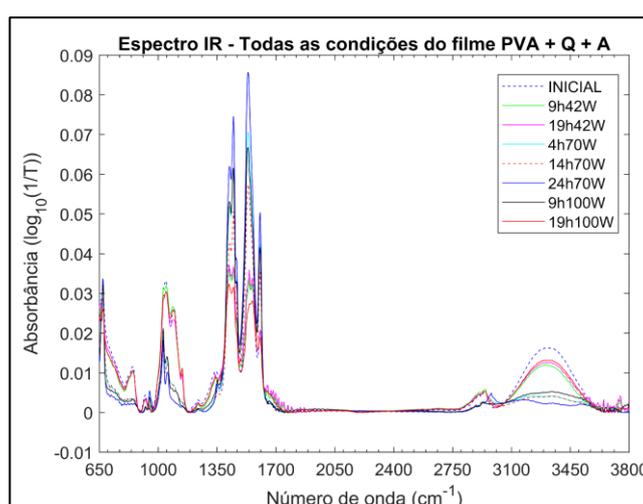


Figura 23 - Espectros de ATR-FTIR obtidos para o filme PVA+Q+A na condição inicial e sete condições de degradação.

Mesmo com essas variações, a partir da PCA verifica-se que a PC1 consegue discriminar o filme de PVA dos outros filmes e que a PC2 apenas evidencia o comportamento

atípico de quatro amostras do filme PVA + Q + A. É interessante destacar na Figura 24 a proximidade dos pontos iniciais (*I*) com os de maior degradação e que as amostras não mostraram dispersão em função do tempo ou da potência da lâmpada empregada.

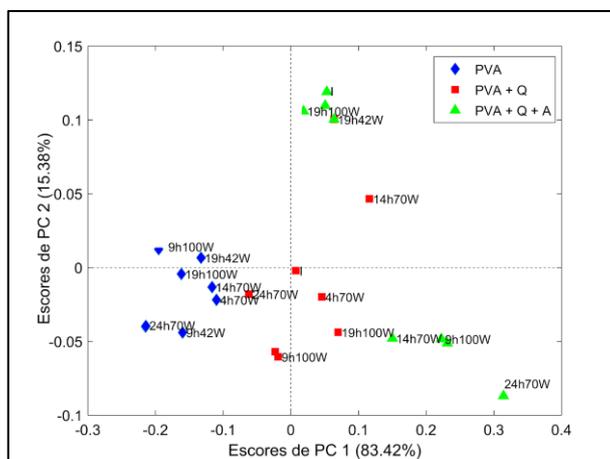


Figura 24 - Gráfico de escores da PCA calculada com os espectros ATR-FTIR médio dos três filmes na condição inicial e diferentes degradações.

Observando o gráfico de pesos da Figura 25 pode-se perceber que os pesos mais positivos em PC1 estão na região entre 1400 a 1600 cm^{-1} , denota que são os números mais responsáveis por discriminar os filmes de PVA+Q e PVA+Q+A do filme de PVA puro.

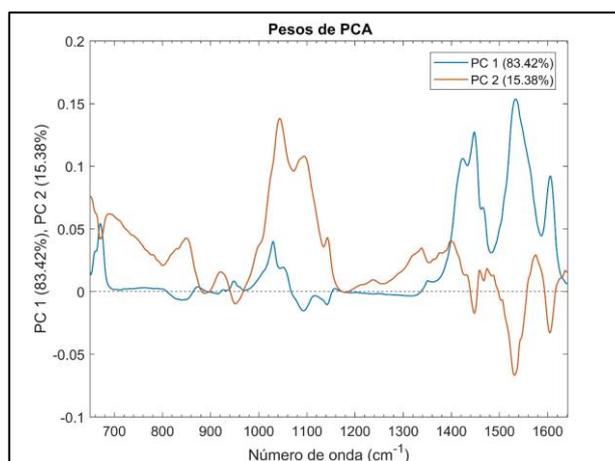


Figura 25 - Gráfico de pesos da PCA calculada com os espectros de ATR-FTIR médios dos três filmes na condição inicial e diferentes degradações.

A fim de corroborar o estudo da homogeneidade e caracterização feito por ATR-FTIR, também foi feita uma análise das cores RGB a partir de fotos digitais obtidas por um suporte e imagens de um celular iPhone 12, conforme ilustrado na Figura 14. Utilizou-se a escala de cinza (*grayscale*), que deriva do sistema RGB, em que as intensidades de cores são codificadas como tons de cinza e demonstra como a sensibilidade à cor é afetada pela faixa de comprimento de onda de absorção, devido aos diferentes pesos atribuídos aos canais R, G e B na representação dessa escala (Soares et al., 2023). Usando o MATLAB, uma área de 0,76 cm^2

das imagens digitais foi selecionada e as intensidades dos canais vermelho (R), verde (G) e azul (B) e escala de cinza foram utilizadas para determinar o percentual de variação em cada canal.

A Tabela 1 mostra os resultados das componentes RGB para as três composições. Os filmes de PVA apresentaram maior variação dos valores de intensidade dos índices de cor dos canais RGB. Essa maior variação é atribuída à presença de cristais do polímero PVA que não dissolveram propriamente durante a síntese do filme pelo método de *casting*, evidenciados pelas imagens no Apêndice A.

Tabela 1. Resultados de coeficientes de variação (%) dos índices de cor dos canais RGB (%) para os três filmes em cada condição.

Condições	PVA			PVA + Q			PVA + Q + A		
	Red	Green	Blue	Red	Green	Blue	Red.	Green	Blue
Inicial	42,2	40,2	37,4	3,7	3,7	3,8	13,9	13,4	13,1
42W 09h	38,7	36,3	32,8	14,6	14,0	13,5	16,2	16,1	16,4
42W 19h	19,5	18,1	16,6	7,8	7,7	7,6	5,4	5,3	5,4
70W 04h	30,5	29,4	28,5	15,6	15,2	15,2	5,1	5,1	5,1
70W 14h	26,6	25,6	24,2	13,4	13,0	12,9	10,0	10,0	10,1
70W 24h	35,8	34,2	31,1	4,9	5,0	5,5	6,1	6,1	6,1
100W 09h	45,7	47,5	48,2	8,1	8,2	8,9	4,8	4,7	4,8
100w 19h	29,0	27,8	26,3	8,8	8,8	9,1	9,1	9,1	9,4

Deve-se destacar que no filme de PVA a variação ocorreu sem uma tendência clara entre as degradações ou canais de cor, com CV% entre 20 a ~50%. Por outro lado, os outros dois filmes apresentaram uma homogeneidade de cor cerca de 3 vezes menor. Novamente, não foi observada uma tendência entre as condições de degradação e a homogeneidade dos filmes.

Outra informação obtida pela análise das imagens dos três filmes na componente azul foi que constatou-se (Apêndices A, B e C) a presença de irregularidades nos filmes, provocadas pelas imperfeições das placas de vidro utilizadas para secagem, mas que não eram visíveis a princípio.

Espessura

Os resultados da Tabela 2 mostram que os filmes contendo PVA+Q e PVA+Q+A apresentaram espessuras levemente superior que a dos filmes de PVA. Além disso, os desvios padrões obtidos para os copolímeros foram em média duas vezes maior que para PVA. Esse resultado corrobora com a baixa reprodutibilidade do método casting, pois ao se ter filmes com espessura variável tem-se conseqüentemente uma variação nas propriedades mecânicas e nas absorções observadas por FTIR.

Tabela 2. Resultados e espessura (n=5) para os três tipos de filmes e condições testadas.

Condições	Espessuras (mm)		
	PVA	PVA + Q	PVA + Q + A
Inicial	0,06 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,12 ± 0,04
42W 09h	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,04	0,07 ± 0,01
42W 19h	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,03	0,08 ± 0,00
70W 04h	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,04	0,09 ± 0,02
70W 14h	0,04 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,08 ± 0,02
70W 24h	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,09 ± 0,01
100W 09h	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,01
100w 19h	0,03 ± 0,01	0,08 ± 0,02	0,09 ± 0,02

Transparência

Para a análise de transparência foram obtidos espectros na região UV-Vis de cada um dos filmes e condições de degradação e avaliada a transmitância nos comprimentos de onda de 250, 300, 350 e 400 nm. Ademais, o parâmetro T_{600} foi calculado com a absorbância em 600 nm dividido pela espessura dos filmes (Braga et al., 2019). Os resultados são apresentados na Figura 26 e Tabela 3.

Observa-se na Figura 26 que a ordem de transparência segue a sequência de PVA > (PVA+Q) > PVA+Q+A) estando em concordância com a impressão visual dos filmes, sendo o PVA bastante transparente, apresentando valores de transmitância quase sempre superiores a 80%, e os demais tendo maior opacidade devido a presença da quitosana e amido (transmitâncias <40%).

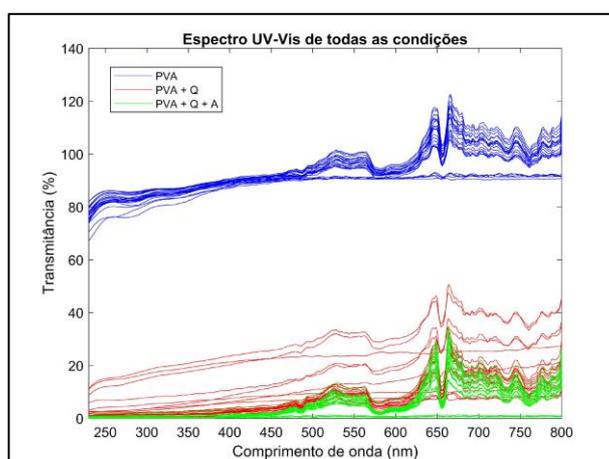


Figura 26 - Espectros de T% na região UV-Vis de 220-800 nm dos filmes nas diferentes degradações.

A Tabela 3 mostra que o filme de PVA é mais de 8 vezes mais transparente que o de PVA+Q e cerca de 40 vezes mais transparente que PVA+Q+V. Também, observa-se que a

degradação não modificou a transparência dos filmes, considerando a variação observada para esses resultados.

Tabela 3. Resultados de transmitância (%) UV-Vis e Transparência (Abs_{600nm} dividido pela espessura em mm). Desvios padrões das medidas em triplicata entre parênteses.

PVA	Comprimento de onda (nm)				
	250	300	350	400	T_{600}
Inicial	85,97 ($\pm 0,07$)	86,37 ($\pm 0,20$)	87,58 ($\pm 0,22$)	89,85 ($\pm 0,24$)	0,66 ($\pm 0,01$)
42W 09h	81,80 ($\pm 0,61$)	83,78 ($\pm 0,43$)	86,13 ($\pm 0,32$)	88,93 ($\pm 0,29$)	1,33 ($\pm 0,01$)
42W 19h	81,98 ($\pm 0,46$)	84,23 ($\pm 0,48$)	86,49 ($\pm 0,28$)	89,22 ($\pm 0,39$)	1,07 ($\pm 0,02$)
70W 04h	84,21 ($\pm 1,57$)	84,69 ($\pm 1,27$)	86,38 ($\pm 0,98$)	88,82 ($\pm 0,71$)	0,84 ($\pm 0,02$)
70W 14h	84,85 ($\pm 0,57$)	85,37 ($\pm 0,55$)	87,43 ($\pm 0,12$)	90,28 ($\pm 0,36$)	0,64 ($\pm 0,02$)
70W 24h	82,47 ($\pm 2,90$)	83,52 ($\pm 2,14$)	85,75 ($\pm 1,57$)	88,52 ($\pm 1,23$)	0,73 ($\pm 0,02$)
100W 09h	83,28 ($\pm 1,59$)	84,11 ($\pm 1,79$)	86,41 ($\pm 1,05$)	89,53 ($\pm 0,22$)	0,60 ($\pm 0,01$)
100w 19h	77,51 ($\pm 3,30$)	81,06 ($\pm 2,25$)	84,10 ($\pm 1,67$)	88,09 ($\pm 1,09$)	0,80 ($\pm 0,10$)
PVA + Q	250	300	350	400	T_{600}
Inicial	6,97 ($\pm 6,33$)	8,48 ($\pm 7,21$)	9,96 ($\pm 7,94$)	11,44 ($\pm 8,50$)	7,03 ($\pm 0,49$)
42W 09h	1,86 ($\pm 0,56$)	2,24 ($\pm 0,56$)	3,00 ($\pm 1,12$)	4,22 ($\pm 1,65$)	11,52 ($\pm 1,04$)
42W 19h	1,47 ($\pm 0,93$)	2,15 ($\pm 1,29$)	3,24 ($\pm 2,13$)	4,81 ($\pm 3,30$)	17,61 ($\pm 2,66$)
70W 04h	5,85 ($\pm 7,87$)	7,19 ($\pm 9,49$)	8,3 ($\pm 10,78$)	9,64 ($\pm 11,92$)	14,38 ($\pm 3,44$)
70W 14h	2,88 ($\pm 3,50$)	3,19 ($\pm 3,91$)	3,84 ($\pm 4,37$)	4,90 ($\pm 4,90$)	12,64 ($\pm 1,11$)
70W 24h	4,60 ($\pm 6,33$)	5,79 ($\pm 7,97$)	6,81 ($\pm 9,35$)	8,03 ($\pm 10,41$)	17,37 ($\pm 2,35$)
100W 09h	0,64 ($\pm 0,38$)	0,86 ($\pm 0,44$)	1,29 ($\pm 0,51$)	2,10 ($\pm 0,73$)	12,42 ($\pm 0,21$)
100w 19h	0,58 ($\pm 0,40$)	0,72 ($\pm 0,37$)	1,12 ($\pm 0,40$)	1,96 ($\pm 0,63$)	15,69 ($\pm 0,53$)
PVA + Q + A	250	300	350	400	T_{600}
Inicial	0,16 ($\pm 0,10$)	0,10 ($\pm 0,13$)	0,27 ($\pm 0,16$)	0,38 ($\pm 0,16$)	19,7 ($\pm 0,53$)
42W 09h	0,62 ($\pm 0,18$)	0,18 ($\pm 0,22$)	1,00 ($\pm 0,26$)	1,44 ($\pm 0,28$)	22,04 ($\pm 0,08$)
42W 19h	0,05 ($\pm 0,03$)	0,03 ($\pm 0,03$)	0,10 ($\pm 0,04$)	0,43 ($\pm 0,01$)	20,42 ($\pm 0,00$)
70W 04h	0,08 ($\pm 0,02$)	0,02 ($\pm 0,04$)	0,23 ($\pm 0,16$)	0,62 ($\pm 0,04$)	17,43 ($\pm 0,01$)
70W 14h	0,06 ($\pm 0,01$)	0,01 ($\pm 0,08$)	0,12 ($\pm 0,07$)	0,60 ($\pm 0,16$)	19,00 ($\pm 0,03$)
70W 24h	0,05 ($\pm 0,03$)	0,03 ($\pm 0,02$)	0,18 ($\pm 0,11$)	0,63 ($\pm 0,14$)	16,47 ($\pm 0,02$)
100W 09h	0,05 ($\pm 0,01$)	0,01 ($\pm 0,04$)	0,16 ($\pm 0,03$)	0,53 ($\pm 0,18$)	14,49 ($\pm 0,01$)
100w 19h	0,60 ($\pm 0,87$)	0,87 ($\pm 1,06$)	1,01 ($\pm 1,29$)	1,65 ($\pm 1,41$)	14,65 ($\pm 0,38$)

CONCLUSÕES:

A análise dos espectros de ATR-FTIR permitiu uma distinção entre os três filmes com base em suas composições, graças à presença de bandas de estiramento características como C-N em 1050 cm^{-1} , C-O em 1080 cm^{-1} e 1140 cm^{-1} e O-H em 3310 cm^{-1} , identificadas com maior intensidade no filme que contém a quitosana e amido, em menor intensidade no que tem apenas quitosana e ausentes no espectro do filme contendo apenas o polímero PVA.

Os resultados de homogeneidade medidos pelos espectros FTIR do filme PVA + Quitosana + Amido para as cinco replicatas de degradação da mesma condição evidenciaram variações inesperadas, sugerindo a influência da baixa homogeneidade do método de *casting*, corroboradas pelo dendrograma. Além disso, a pequena área de amostragem do acessório de ATR pode ter influenciado a variação dos dados.

A análise dos coeficientes de variação das componentes RGB revelou uma notável variação no filme de PVA puro, sugerindo a possível presença de cristais de PVA do reagente não dissolvidos. Os outros dois filmes apresentaram uma notável homogeneidade de cor, com um CV% cerca de três vezes menor. Contudo, é relevante notar que não foi possível identificar uma tendência significativa entre as condições de degradação e a homogeneidade dos filmes.

Compreende-se analisando a espessura que os filmes que contêm quitosana e amido apresentaram maiores espessuras e desvios padrões em comparação com os filmes de PVA, concordando com os resultados de baixa reprodutibilidade do método de casting e a heterogeneidade observada nos ensaios de FTIR.

Reflete-se no estudo da transparência que o parâmetro T_{600} , possui resultados coerentes com a impressão visual dos filmes e que a degradação não demonstrou impacto significativo na transparência dos filmes. A análise da transparência é um fator importante a ser considerado em aplicações para embalagens de alimentos, pois está atrelado ao fato de o consumidor conseguir ver ou não o alimento. Adicionalmente, os filmes compostos por amido e quitosana demonstraram uma elevada resistência, porém exibiram uma menor transparência.

Os resultados apontam para a necessidade de prosseguir com a pesquisa utilizando um método de síntese alternativo que forneça filmes mais homogêneos, otimizando assim a composição dos filmes para obter filmes biodegradáveis com melhor transparência.

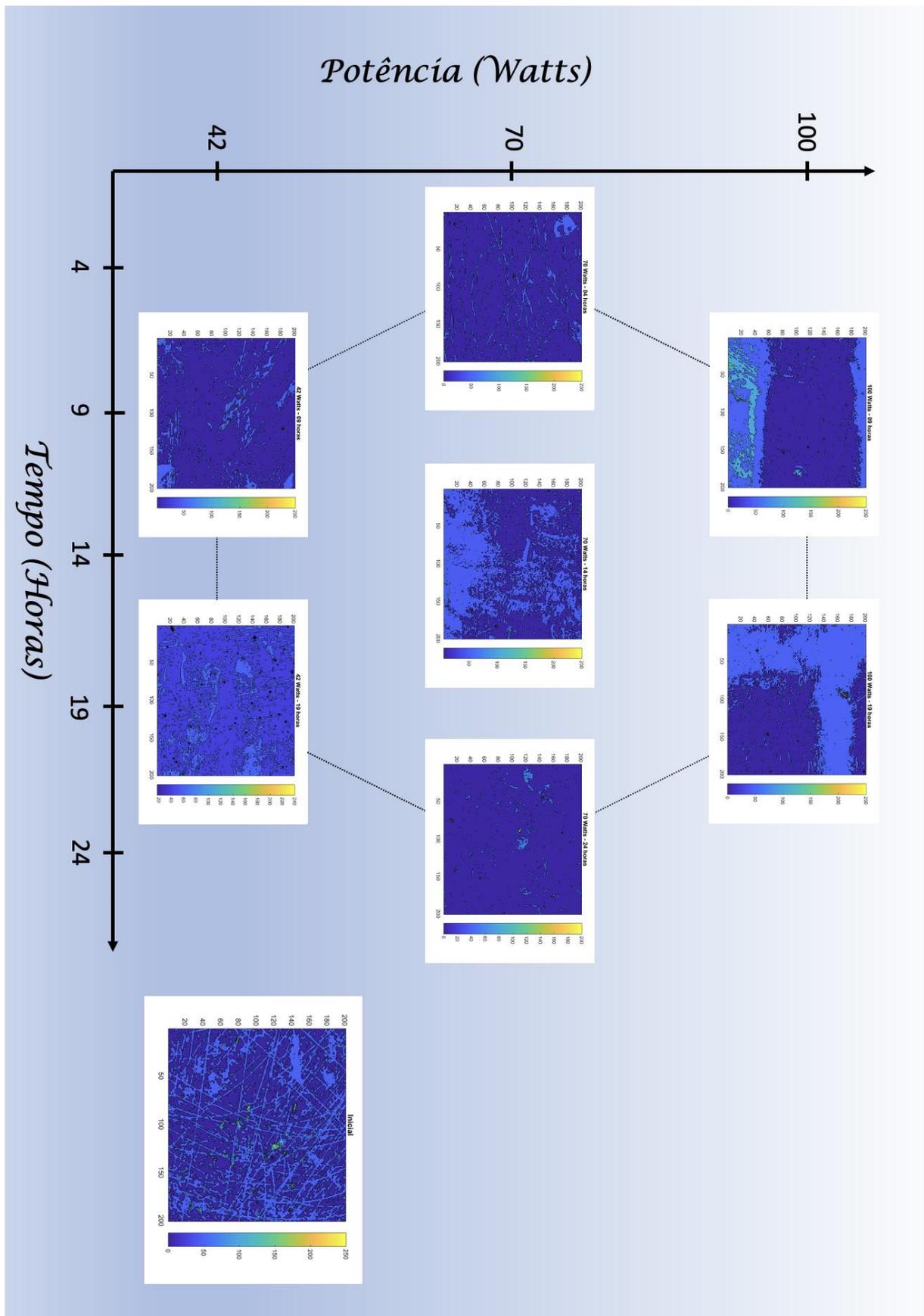
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- XV ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA (XV ENEQ), 2010, Brasília, DF, Brasil. **Aplicação da Análise por Componentes Principais (PCA) na identificação de marcas de canetas esferográficas – uma introdução à quimiometria**. Anais [S. l.]: ED/SBQ, 2010. 11 p. Disponível em: <http://www.s bq.org.br/eneq/xv/resumos/R1108-1.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2022.
- Agilent Cary 8454 Spectrophotometer: **ULTIMATE IN PERFORMANCE, RELIABILITY AND COMPLIANCE**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5991-4304EN_Cary8454_Brochure.pdf. Acesso em: 14 nov. 2023.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). **D1746-03: standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting**. West Conshohocken, PA, USA. 2003.
- Aranha, I. B., & Lucas, E. F. (2001). **Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo**. *Polímeros*, 11(4). <https://doi.org/10.1590/s0104-14282001000400007>
- Assis, O. B. G. (2010). **Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS**. *Química Nova*, 33(3). <https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000300022>
- Assis, O. B. G., & Valmir L. da, S. (2003). **Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações**. *Polímeros*, 13(4). <https://doi.org/10.1590/s0104-14282003000400006>
- Azeredo, H. M. C. de, FARIA, J. de A. F., & AZEREDO, A. M. C. de. (2000). **Embalagens ativas para alimentos**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 20(3). <https://doi.org/10.1590/s0101-20612000000300010>
- Banegas, Rodrigo Souza. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. 2011. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis.
- Barbosa De Souza, L., Assis, A., Moura, C., Berg, J., & Da Silva, A. (2017). **Embalagens para alimentos: Tendências e inovações**. *Higiene Alimentar*, 31.
- Bégin, A., & Van Calsteren, M. R. (1999). **Antimicrobial films produced from chitosan**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26(1). [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00064-1)
- Braga, L. R., Pérez, L. M., Soazo, M. del V., & Machado, F. (2019). **Evaluation of the antimicrobial, antioxidant and physicochemical properties of Poly(Vinyl chloride) films containing quercetin and silver nanoparticles**. *LWT*, 101. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.082>

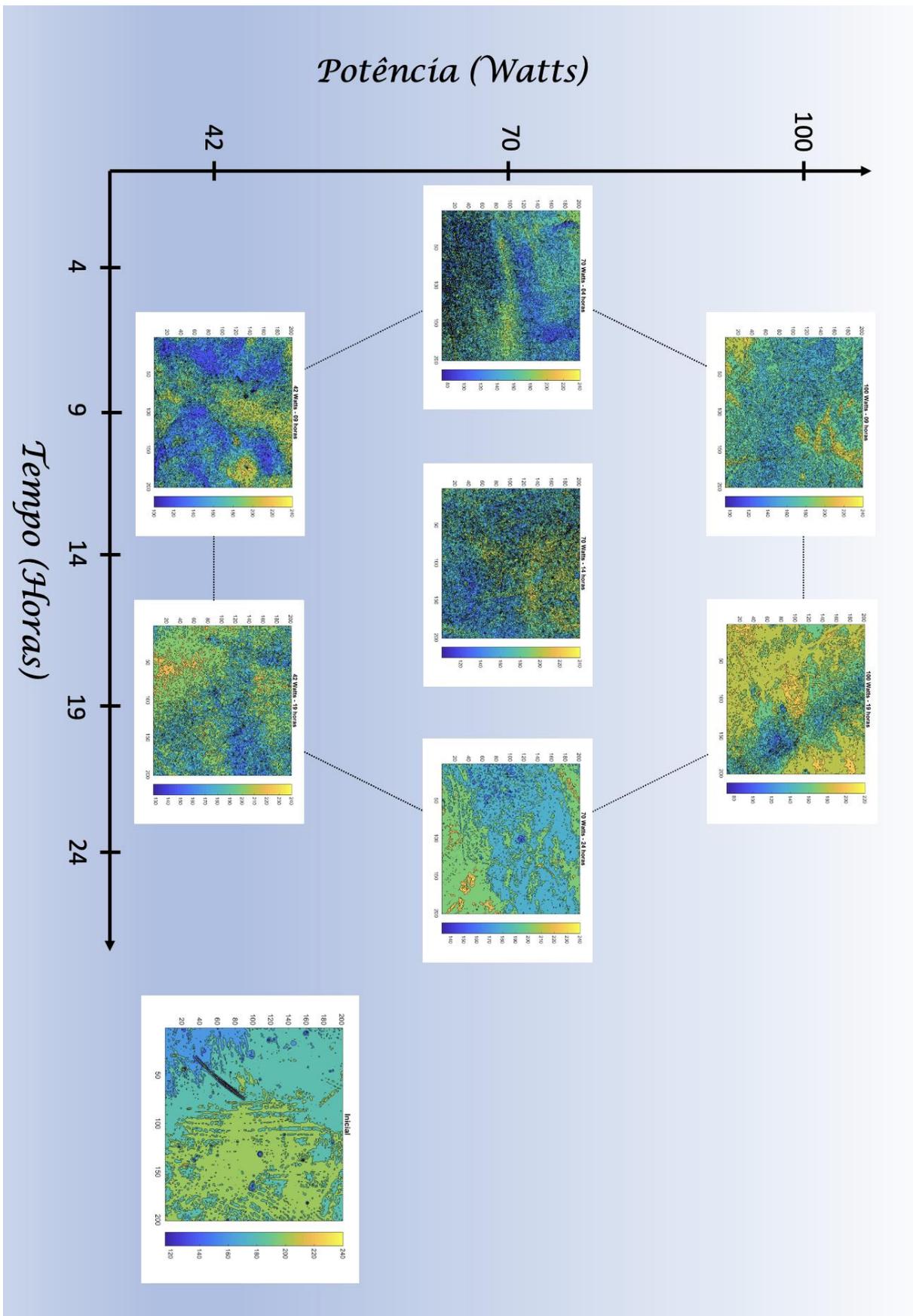
- Braga, L. R., Rangel, E. T., Suarez, P. A. Z., & Machado, F. (2018). **Simple synthesis of active films based on PVC incorporated with silver nanoparticles: Evaluation of the thermal, structural and antimicrobial properties.** *Food Packaging and Shelf Life*, 15. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.12.005>
- Braga, L. R., & Silva, F. M. (2017). **Embalagens ativas: uma nova abordagem para embalagens alimentícias.** *Brazilian Journal of Food Research*, 8(4). <https://doi.org/10.3895/rebrapa.v8n4.4602>
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N., & Flores, S. K. (2011). **Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity.** In *Food and Bioprocess Technology* (Vol. 4, Issue 6). <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0434-1>
- Crawford, R. J., & Martin, P. J. (2020). **Plastics Engineering**, fourth edition. In *Plastics Engineering, Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00550-0>
- De Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., De Sá, M., Souza Filho, M., & Waldron, K. (2014). **The use of biomass for packaging films and coatings.** In *Advances in Biorefineries: Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*. <https://doi.org/10.1533/9780857097385.2.819>
- Flores, S. K., Costa, D., Yamashita, F., Gerschenson, L. N., & Grossmann, M. V. (2010). **Mixture design for evaluation of potassium sorbate and xanthan gum effect on properties of tapioca starch films obtained by extrusion.** *Materials Science and Engineering C*, 30(1). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.10.001>
- Galindo, M. V., Paglione, I. dos S., Balan, G. C., Sakanaka, L. S., & Shirai, M. A. (2019). **Atividade antimicrobiana e antioxidante de filmes comestíveis de gelatina e quitosana adicionados de óleos essenciais.** *Segurança Alimentar e Nutricional*, 26. <https://doi.org/10.20396/san.v26i0.8653865>
- Huang, S., Xiong, Y., Zou, Y., Dong, Q., Ding, F., Liu, X., & Li, H. (2019). **A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness.** *Food Hydrocolloids*, 90. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.009>
- Krochta, J. M.; Baldwin, E. A.; Nisperos-Carriedo, M. **Edible coatings and films to improve food quality.** V. 1, Lancaster: CRC Press, 1994. 379 p.
- Lawton, J. W. (1996). **Effect of starch type on the properties of starch containing films.** *Carbohydrate Polymers*, 29(3). [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(96\)00028-8](https://doi.org/10.1016/0144-8617(96)00028-8)
- Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019). **Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review.** *Journal of Packaging Technology and Research*, 3(1). <https://doi.org/10.1007/s41783-018-0049-y>
- Nascimento, K. de O. do, Augusta, I. M., Rodrigues, N. da R., Pires, T., Batista, E., Barbosa Júnior, J. L., & Barbosa, M. I. M. J. (2014). **ALIMENTOS MINIMAMENTE PROCESSADOS: UMA TENDÊNCIA DE MERCADO.** *Acta Tecnológica*, 9(1). <https://doi.org/10.35818/acta.v9i1.195>

- Pawar, P. a, & Purwar, A. H. (2013). **Biodegradable Polymers in Food Packaging**. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 05.
- Roy, S., & Rhim, J. W. (2021). **Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films**. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 61, Issue 14). <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1776211>
- Soares, S., Fernandes, G. M., & Rocha, F. R. P. (2023). **Smartphone-based digital images in analytical chemistry: Why, when, and how to use**. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117284>
- Souza, Wander Burielo de; Almeida, Gustavo Spina Gaudêncio de. **Processamento de Polímeros por Extrusão e Injeção - Conceitos, Equipamentos e Aplicações**. Editora Saraiva, 2015. E-book. ISBN 9788536520513. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520513/>. Acesso em: 27 out. 2023.
- Teófilo, R. F., & Ferreira, M. M. C. (2006). **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial**. *Química Nova*, 29(2). <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000200026>
- Venus, G. **Frutas sem casca em embalagens plásticas: existem bons motivos**: Além da questão com o plástico, a medida visa diminuir desperdício e ajudar PCDs. 26 jul. 2021. Disponível em: <https://www.almanaquesos.com/frutas-sem-casca-em-embalagens-plasticas/>. Acesso em: 7 abr.2022.
- Vogel, Arthur I. **Análise Química Quantitativa**. Grupo GEN, 2002. E-book. ISBN 978-85-216-2580-3. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2580-3/>. Acesso em: 17 set. 2023.
- Wang, W., Zhang, H., Jia, R., Dai, Y., Dong, H., Hou, H., & Guo, Q. (2018). **High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol/clay nanocomposite films**. *Food Hydrocolloids*, 79. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.013>

APÊNDICE A – Imagens dos filmes de PVA no canal azul na condição inicial e em todas as condições de degradação.



APÊNDICE B – Imagens dos filmes de PVA com quitosana no canal azul na condição inicial e em todas as condições de degradação.



APÊNDICE C – Imagens dos filmes de PVA com quitosana e amido no canal azul na condição inicial e em todas as condições de degradação.

