



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS



**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÁLCOOL
POLIVINÍLICO MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE SURFACTANTE
E ÁCIDOS GRAXOS DA CASCA DAS AMÊNDOAS DE CACAU
(*Theobroma cacao L.*)**

MARCEL MARK DA SILVA PASSOS

Orientador: D.Sc. Simone Andrade Gualberto

Co-orientadora: D.Sc. Cristiane Patrícia de Oliveira

ITAPETINGA-BA
DEZEMBRO/ 2020

MARCEL MARK DA SILVA PASSOS

**FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÁLCOOL
POLIVINÍLICO MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE SURFACTANTE
E ÁCIDOS GRAXOS DA CASCA DAS AMÊNDOAS DE CACAU
(*Theobroma cacao L.*)**

Orientador: Dsc. Simone Andrade Gualberto

Co-orientadora: Dsc. Cristiane Patrícia de Oliveira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais. Área de concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento.

ITAPETINGA-BA
DEZEMBRO/2020

DEDICATÓRIA

A Meu Deus pela tão grandiosa chance.
Especialmente, a minha mãe Celidalva Ferreira da Silva e ao meu pai Antonio Mario Dantas Passos (*in memoriam*) e minha irmã Viviane Natalliee (*in memoriam*), que proporcionaram todos os meios, com muito amor e afeto, para eu chegar até aqui.
A minha Orientadora Profa. Dra. Simone Gualberto, por acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me proporcionar essa chance de trilhar um caminho de buscas, me dando forças para vencer as dificuldades e continuar no decorrer de cada fase.

À minha mãe, Prof^a. Celidalva, que sempre me apoiou e me incentivou dando-me carinho e atenção com todo seu amor e esforço, permitindo que eu iniciasse e continuasse nesta caminhada, sempre sendo minha maior torcedora e fiel incentivadora.

Ao meu pai, Mario Dantas (*in memoriam*), pelo seu cuidado e amor, que durante essa jornada foste chamado a estar junto à Deus e deixou saudade imensa, sei que está ao meu lado sempre.

Aos meus irmãos, que são muitos, em especial à Cassiana, Gerson, Mariana e Viviane (*in memoriam*), pela compreensão e auxílio nesta caminhada.

A Profa. Dra. Simone, por todos os momentos de orientação. Por ter me permitido fazer parte da equipe de pesquisa, por ter sempre exigido de mim o meu melhor. Sinto-me orgulhoso por termos trabalhado juntos.

Aos colegas e colaboradores do laboratório pelas conversas, pelas risadas, pelos consolos e pelos conselhos. Em especial, Daniel Lobo, Cleia Teixeira, Lavínia, Luana, Ana Shara, Rafaela, Thaimara, Pablo, Erlon, Esaul Lucas, Mateus Porto, Cláudia, Dian, Yane, Poly que me ajudaram e, em determinados momentos, compartilharam a realização das atividades do presente trabalho.

Às professoras Cristiane Patrícia, Larissa Cavalcante, Renata Bonomo, Fabiany Cruz, Débora Cardoso e aos professores Leandro Soares e Danilo Junqueira, que me auxiliaram em inúmeras dúvidas, além do acolhimento na realização dos experimentos.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia- UESB, pela oportunidade de um excelente ensino.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelos recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento do projeto realizado.

A toda minha família, a Maçonaria e a Ordem DeMolay, além de todos os que participaram da construção deste trabalho de forma direta ou indireta.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	12
2- OBJETIVOS	14
2.1. OBJETIVO GERAL:	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	14
CAPÍTULO 1	15
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
REFERENCIAL TEÓRICO	16
1. Propriedades do álcool polivinílico	16
2. Agentes plastificantes	18
3. Surfactante - Tween 80	20
4. Aspectos gerais da cultura do cacau	23
5. Resíduo de cacau	25
6. Utilização de polímeros plásticos	27
7. Processo de Elaboração	30
8. Características e propriedades de filmes	31
8.1 Propriedades mecânicas	31
8.2 Elongação	33
8.3 Resistência à tração	34
8.4 Solubilidade	35
9. Propriedades óticas dos biopolímeros	35
10. Propriedades de barreira dos biopolímeros	35
14. Referências bibliográficas	37
CAPÍTULO 2	48
RESUMO	49
1-INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	52
2.1. Materiais.....	52
2.2 Caracterização da casca das amêndoas do cacau.....	53

2.3 Obtenção, identificação e quantificação dos ácidos graxos da casca das amêndoas de cacau	53
2.4 Preparação de filme	54
2.5 Delineamento experimental.....	55
2.6 Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes.....	56
2.7 Caracterização dos biopolímeros produzidos: espessura e análise visual	57
2.8 Avaliação da permeabilidade dos filmes	57
2.9 Solubilidade	58
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1 Caracterização da casca das amêndoas de cacau.....	59
3.2 Identificação e quantificação dos ácidos graxos da fração lipídica.....	60
3.3 Avaliação visual e espessura dos filmes.....	62
4. CONCLUSÕES.....	76
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FÓRMULA ESTRUTURAL DO PVOH.....	17
FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO GLICEROL	20
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE TWEEN 80	21
FIGURA 4: CACAU- <i>THEOBROMA CACAO</i> . FONTE: (CEPLAC, 2011).....	23
FIGURA 5: PARTES DA AMÊNDOA DE CACAU.....	25
FIGURA 6: EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS TESTES DE TRAÇÃO DOS FILMES	34
FIGURA 7: TESTE DE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA.....	36
FIGURA 8: CROMATOGRAMA GC/FID DA MISTURA PADRÃO DE FAMES DE 37 COMPONENTES HP-FAP:DI:0,20MM, COMPRIMENTO:22 METROS; FILME ATIVO DE POLIOL:0,33 MICRÔMETROS; T. MÁXIMA=250 GRAUS.....	62
FIGURA 9: CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE ÉSTERES APÓS ELIMINAÇÃO DA FASE AQUOSA.....	62
FIGURA 10: ASPECTO VISUAL DOS FILMES PRODUZIDOS NESTE TRABALHO	63
FIGURA 11A: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DA ESPESSURA.....	64
FIGURA 11B: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DA TENSÃO MÁXIMA.....	67
FIGURA 11C: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DO ALONGAMENTO.....	67
FIGURA 11D: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DO MÓDULO DE YOUNG.....	68
FIGURA 11E: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DA SOLUBILIDADE.....	68
FIGURA 11F: GRÁFICO DE PARETO - ANÁLISE DAS VARIÁVEIS E DE SUAS INTERAÇÕES PARA A ANÁLISE DA PERMEABILIDADE VAPOR DE ÁGUA.....	69
FIGURA 12: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA ALONGAMENTO DOS FILMES	71
FIGURA 13: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O MÓDULO DE YOUNG DOS FILMES..	73
FIGURA 14: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA SOLUBILIDADE DOS FILMES.....	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO TWEEN 80	22
TABELA 2. COMPOSIÇÃO QUÍMICO-BROMATOLÓGICA DA CASCA DAS AMÊNDOAS DE CACAU DETERMINADOS POR CARVALHO ET AL. (2004).	27
TABELA 3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL-MATRIZ DE DOEHLERT- VALORES REAIS E CODIFICADOS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE TWEEN 80, GLICEROL E FRAÇÃO LIPÍDICA UTILIZADOS NO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA ELABORAÇÃO DOS FILMES.....	55
TABELA 4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DAS AMENDÔAS DO CACAU..	59
TABELA 5. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DA FRAÇÃO EXTRAÍDA	61
TABELA 6. RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ESPESSURA, PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA, SOLUBILIDADE E MECÂNICA (TENSÃO MÁXIMA, MÓDULO DE YOUNG E ALONGAMENTO PERCENTUAL) DOS FILMES COMPOSTOS DE PVOH, FRAÇÃO LIPÍDICA DA CASCA DA AMÊNDOA DE CACAU, GLICEROL E TWEEN 80.	65

RESUMO

Diversos problemas ambientais são causados pelo descarte inadequado de polímeros sintéticos, o que desperta o interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, que possam ser uma alternativa viável para substituição dos plásticos convencionais. O álcool polivinílico (PVOH) é um dos compostos mais estudados para esse fim, contudo, os filmes de PVOH são hidrofílicos, característica que torna o seu aproveitamento limitado. Para melhorar essa característica, aditivos como os lipídios têm sido incluídos na formulação dos filmes. Esse trabalho teve por objetivo elaborar e caracterizar filmes de PVOH com adição de lipídios extraídos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.), glicerol e Tween 80. Inicialmente, foi feita a caracterização da matéria-prima e a determinação das características físico-químicas dos lipídios dela extraídos. Executou-se um planejamento de Matriz de Doehlert com quinze ensaios (3 deles sendo ponto-central), em que as variáveis dependentes foram permeabilidade ao vapor de água (PVA), tensão máxima (T) alongamento (E), módulo de Young (MY) e solubilidade (S) e as variáveis independentes foram as concentrações do plastificante, do surfactante e da fração lipídica. Os resultados demonstram que, através dos gráficos de Pareto, a tensão máxima e a permeabilidade não tiveram efeito em nenhuma das funções quadráticas, lineares ou da interação das variáveis, enquanto o alongamento apenas o efeito do glicerol (linear) foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%, no Módulo de Young foi demonstrado que apenas a adição de glicerol e Tween 80 foram significativos, com a interação entre o glicerol e o Tween 80. Quanto à solubilidade, todos os aditivos provocam um efeito significativo de aumento dessa propriedade, observando-se também um efeito de interação entre o Tween 80 com a fração lipídica e fração lipídica com o glicerol. Esperava-se que a fração lipídica contribuísse para redução da solubilidade devido ao seu caráter hidrofóbico, entretanto, isso não aconteceu, possivelmente devido à interação dos compostos e da sua distribuição na matriz. A utilização do gráfico de Pareto aplicado a filmes de relativo baixo custo, oferece um trabalho de relevância no âmbito científico e tecnológico, na medida em que emprega ferramentas quimiométricas, desde a produção até a análise dos materiais produzidos. Entretanto, os resultados obtidos sugerem que a metodologia de superfície de respostas associada à matriz de planejamento Doehlert não permitiu a otimização rápida e eficiente de variáveis envolvidas na produção dos filmes deste trabalho.

Palavras-chave: ácido graxo; filme biopolimérico; permeabilidade ao vapor de água; álcool polivinílico.

ABSTRACT

Several environmental problems are caused by the improper disposal of synthetic polymers, which arouses interest in the development of biodegradable films, which can be a viable alternative to replace conventional plastics. Polyvinyl alcohol (PVOH) is one of the most studied compounds for this purpose, however, PVOH films are hydrophilic, a characteristic that makes its use limited. To improve this feature, additives such as lipids have been included in the formulation of the films. This work aimed to elaborate and characterize PVOH films with the addition of lipids extracted from the shell of cocoa almonds (*Theobroma cacao* L.), glycerol and Tween 80. Initially, the characterization of the raw material and the determination of the physical characteristics of the lipids extracted from it. A Doehlert Matrix design was carried out with fifteen tests (3 of them being central point), in which the dependent variables were water vapor permeability (PVA), maximum stress (T) elongation (E), Young's modulus (MY) and solubility (S) and the independent variables were the concentrations of the plasticizer, the surfactant and the lipid fraction. The results show that, through the Pareto graphs, the maximum tension and permeability had no effect on any of the quadratic, linear functions or the interaction of the variables, while stretching only the effect of glycerol (linear) was statistically significant at a level 95% confidence interval, in Young's Module it was demonstrated that only the addition of glycerol and Tween 80 were significant, with the interaction between glycerol and Tween 80. As for solubility, all additives have a significant effect on increasing this property, also observing an interaction effect between Tween 80 with the lipid fraction and lipid fraction with glycerol. The lipid fraction was expected to contribute to reduced solubility due to its hydrophobic character, however, this did not happen, possibly due to the interaction of the compounds and their distribution in the matrix. The use of the Pareto graph applied to films of relatively low cost, offers a work of relevance in the scientific and technological scope, insofar as it employs chemometric tools, from the production to the analysis of the materials produced. However, the results obtained suggest that the response surface methodology associated with the Doehlert planning matrix did not allow the rapid and efficient optimization of variables involved in the production of the films in this work.

Keywords: fatty acid; biopolymer film; water vapor permeability; polyvinyl alcohol.

1. INTRODUÇÃO

Durante os anos, os plásticos sintéticos foram sendo produzidos a partir de fontes não renováveis derivadas do petróleo com um vasto universo de propriedades interessantes, tais como leveza, inércia química e boa resistência mecânica, entre outras, e vêm sendo cada vez mais utilizados no mundo. Estes plásticos, embora possuam incontáveis vantagens no seu uso, carregam uma desvantagem de não serem biodegradáveis, levando cerca de 100 a 400 anos para se decomporem no meio ambiente, provocando um acúmulo de resíduos na natureza, e, portanto, novas alternativas devem ser estudadas para minimizar o descarte desses materiais de forma inadequada (DEBIAGI et al., 2014; MELLO; MALI, 2014; MERCI; MALI; CARVALHO, 2019; VERCELHEZE et al., 2019).

Vários polímeros quer sejam eles naturais ou sintéticos, são usados para incorporar lipídios. Lipídios melhoram as propriedades dos polímeros, reduz a permeabilidade ao vapor d'água de filmes ou revestimentos, mas pode afetar sua transparência e propriedades mecânicas.

Um desses polímeros biodegradáveis com grande capacidade de formar filmes é o poli (vinil álcool), PVOH, um polímero que apresenta boas propriedades mecânicas, além de alta estabilidade. O álcool polivinílico (PVOH) é um biopolímero sintético solúvel em água, que possui boas propriedades mecânicas e térmicas, bem como boa transparência e resistência à permeação de oxigênio.

Vários estudos já foram realizados a fim de encontrar aditivos, que dê mais flexibilidade e aumentem a hidrofobicidade. Foi demonstrado, por exemplo, no caso do amido termoplástico que é um polímero natural que possui uma natureza dura e quebradiça e quando incorporado em ácidos graxos, melhora sua dureza.

Assim é possível perceber que os lipídios têm propriedades muito úteis, mas também têm algumas desvantagens que limitam suas aplicações e essas limitações são superadas incorporando-as em outros materiais como polímeros. É incorporado em material polimérico como amido, celulose, fibroína de seda e polietileno sendo utilizados assim para embalagens de alimentos, fabricação de papel, curativos e como combustível sólido e melhora assim sua hidrofobicidade, flexibilidade, resistência à tração. Da mesma forma os ácidos graxos insaturados

são hidrofóbicos e flexíveis e incorporados em termoplásticos com características hidrofílicas- que um cadeia de ácido graxo mais longa leva a maior hidrofobicidade (SCHMID et al., 2014) e altamente quebradiços por natureza limita sua aplicação, para torná-los flexíveis e hidrofóbicos caso destinado para embalagens de alimentos. Esses ácidos graxos modificaram o poliuretano à base de água, que é altamente solúvel em água, a um material hidrofóbico usado para aplicações de revestimento (WINKLER, 2014) (CHARLON, et.al 2014).

Dentro desta perspectiva, aditivo de grande destaque é a utilização dos resíduos agroindustriais, um deles que vem ganhado muita atenção é o farelo de cacau. Dos produtos e subprodutos obtidos do cacau, o cotilédone que circunda a amêndoa de cacau (*Theobroma cacao L.*) é o que mais tem sido descartado pelas indústrias de moagem, o farelo de cacau se destaca por possuir uma grande quantidade de compostos fenólicos e por ser uma fonte boa para extrair lipídios e compostos com um efeito antioxidante significativo (LESSA et al., 2018). Os lipídios extraídos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) oriundos de uma fonte vegetal com limitado números de estudos que abordem sua aplicação especificamente em formulações de filmes o tornam um objeto estudo interessante e inovador no âmbito da aplicação em filmes, além disso, retirando os resíduos, diminuirá a problemática ambiental, em especial a geração e disposição de resíduos (subprodutos), sem contar os benefícios agregados por ser um material de caráter renovável, abundante e de baixo custo.

A incorporação de lipídeo a formulações de embalagens formadas majoritariamente por componentes hidrofílicos, como o PVOH, requer a introdução de agentes surfactantes com o objetivo de promover a mistura dos agentes da solução filmogênica. Dentre os surfactantes utilizados o Tween 80 é comumente utilizado em razão do seu caráter anfifílico, com estrutura hidrofílica que tende a ligar-se a parte polar e outra hidrofóbica capaz de ligar-se com a parte apolar da molécula. Dessa maneira a presença de moléculas de Tween 80 (surfactante) reduz a tensão interfacial entre as fases de óleo e água (ARAÚJO, 2015).

Assim, buscando elevar ao máximo o potencial do farelo de cacau, este estudo teve como objetivo produzir filmes de álcool polivinílico (PVOH), com adição da fração lipídica da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) e do surfactante Tween 80, e avaliar as propriedades mecânicas, de espessura, de permeabilidade ao vapor de água e de solubilidade dos polímeros obtidos. Esses parâmetros são de fundamental importância para se obter novos

materiais com diferentes propriedades comerciais e tecnológicas, que produzam menos resíduos para o meio ambiente e diminuam a dependência do uso dos plásticos convencionais.

2- OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL:

Desenvolver e caracterizar filmes de álcool polivinílico (PVOH), usando como plastificante o glicerol, como surfactante o Tween 80, com a adição da fração lipídica das cascas das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao*) e, também, avaliar os filmes obtidos quanto às suas características de permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência a tração (RT), alongamento (%A) e solubilidade (%S).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Extrair a fração lipídica das cascas das amêndoas de cacau por métodos físico-químicos;
- Caracterizar os ácidos graxos presentes na fração lipídica obtida das cascas das amêndoas de cacau, por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas;
- Formular filmes com matriz de PVOH pelo método *casting*, utilizando diferentes concentrações da fração lipídica obtida, usando o planejamento da matriz Doehlert;
- Avaliar a influência da incorporação da fração lipídica na formulação dos filmes;
- Caracterizar os filmes quanto as suas propriedades de permeabilidade (ao vapor de água), mecânicas (resistência à tração e alongação no ponto de ruptura);

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

REFERENCIAL TEÓRICO

1. Propriedades do álcool polivinílico

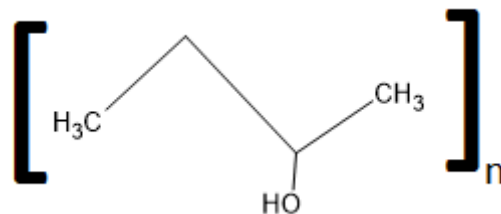
O Álcool polivinílico (PVOH) é o polímero sintético biodegradável, hidrofílico, composto, sobretudo por ligações C-C, produzido em maior volume no mundo, devido à sua excelente capacidade física, resistência química e biodegradabilidade completa (GUIRGUIS, et al., 2012). Possui fórmula molecular $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$ e fórmula estrutural representada na figura 5, apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) de 85°C e temperatura de fusão de 220°C . É sintetizado a partir da polimerização do acetato de vinila em acetato polivinílico (PVAc). Não existindo na sua forma estável, é produzido pela hidrólise do acetato polivinílico.

Por possuir uma estrutura altamente porosa, alta elasticidade, biocompatibilidade e propriedades tribológicas (atrito, lubrificação e desgaste) se torna um atraente objeto de estudo.

As propriedades químicas e físicas do PVOH podem variar com base na sua porcentagem de hidrólise, que determina o grau do PVOH e seu peso molecular (DEMERLIS et al. 2003). A sua solubilidade em água está relacionada com seu grau de hidrólise, massa molar e modificação.

Segundo Limpan et al. (2012), o PVOH possui características notavelmente superiores quando comparado com qualquer outro polímero conhecido, como resistência à tração, grande flexibilidade, características de dureza, barreira ao oxigênio e aroma. No entanto, para evitar sua degradação e aumento da sua permeabilidade ao gás, ele deve ser protegido da umidade.

Segundo Matsumura et al. (1999), o PVOH é biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias. Russo et al. (2009) também confirmou a degradação biológica do PVOH, no entanto, segundo os autores, a ação é mais demorada sob condições anaeróbicas.

Figura 1: Fórmula Estrutural do PVOH

Fonte: Próprio Autor (2020)

O PVOH é um polímero de estrutura linear, solúvel em água, assim como as proteínas, não tóxico e não carcinogênico. Tem uma boa compatibilidade com outros materiais, com primorosa capacidade de formação de filme e alta emulsificação e propriedades adesivas, apresentando extensos usos industriais (CHAI, et al., 2009). A combinação de PVOH com outros tipos de polímeros permite obter materiais com excelente resistência mecânica e desempenho a um custo menor do que se o PVOH fosse usado sozinho.

Ainda apresenta-se parcialmente cristalino após a formação e é caracterizado por propriedades como resistência química, solubilidade em água e biodegradabilidade (YANG et al. 2004). O PVOH pode ser quimicamente ligado ou fisicamente emaranhado com uma superfície de nano partículas (GUO, et.al., 2010). Os PVOHs são polímeros muito comuns, amplamente utilizados como materiais, que devem ser retidos na superfície da água (KENAWY, et al.,2014 e ZHAO, et al.,2003), usado em uma variedade de aplicações, como filmes (MUGGLI, et al., 1999 e HYON, et al., 1994), devido às suas propriedades químicas e físicas excepcionais como: biocompatibilidade, estabilidade à variação de temperatura e não toxicidade.

O PVOH pode ser aplicado na produção de filmes biodegradáveis à base de misturas de amido/ polivinil álcool /glicerol, com adição de nanoargilas e caracterizou estes materiais quanto às suas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira e microestruturais (FARIA et al.,2012), no desenvolvimento de bandejas biodegradáveis incorporadas com óleos essenciais de cravo (CEO) ou orégano (OEO), para estudar sua atividade antimicrobiana e investigar os efeitos da incorporação desses óleos essenciais nas propriedades mecânicas, capacidade de absorção de água e isothermas de sorção da bandeja(DEBIAGI et al., 2014), também no desenvolvimento de

filmes ativos com base em misturas de carboximetil celulose (CMC) e óleo de cravo em diferentes proporções para caracterizar suas propriedades físicas, funcionais e para demonstrar a sua eficácia na preservação da carne (MUPPALLA et al., 2014). Ainda podemos citar alguns experimentos como o de Wang et al. (2015) que desenvolveram filmes antibacterianos de nisina - quitosana / polivinil álcool. A adição do PVA na matriz do filme interferiu nas propriedades do filme obtido. Lian et al. (2016) que prepararam um biopolímero usando PVA e quitosana, como materiais de base e nanoTiO₂ como um material de enchimento para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira, assim como as propriedades antimicrobianas do filme. O biopolímero apresentou boas características de barreira ao vapor de água e gás e também boas propriedades mecânicas e antimicrobianas.

2. Agentes plastificantes

Polímeros biodegradáveis preparados apenas com a matriz formadora de filme sem qualquer aditivo tendem a ser quebradiços e complicados de manipular. Como alternativa são adicionados plastificantes para aumentar sua flexibilidade.

Um plastificante é um componente essencial que afeta as propriedades físico-químicas dos filmes, melhorando a sua flexibilidade e funcionalidade, reduzindo a tensão de deformação, dureza e viscosidade, ao mesmo tempo em que aumenta a flexibilidade da cadeia do polímero e a sua resistência a fratura. Os plastificantes são, comumente, substâncias de moléculas pequenas, de baixa volatilidade e de natureza química similar à do polímero usado na constituição do filme (AMALINI, 2018; SANTACRUZ, 2015). Eles aprimoram as propriedades mecânicas dos filmes ao romper as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero, aumentando o espaço intermolecular (TONG; XIAO; LIM, 2013). Assim, as moléculas ganham maior cinesia, o que diminui possíveis descontinuidades e zonas quebradiças.

Os plastificantes são adicionados com a intenção de reduzir as forças intermoleculares das cadeias poliméricas, aumentando a mobilidade da cadeia polimérica, diminuindo algumas descontinuidades e zonas quebradiças.

Cabe ressaltar também que o agente plastificante pode influenciar de maneira negativa na permeabilidade ao vapor de água, fator indesejável para materiais que serão destinados para embalagens de alimentos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

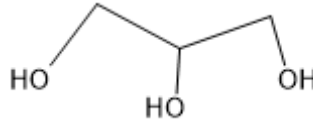
Diversos materiais plastificantes podem ser adicionados aos filmes, como os mono e oligossacarídeos (glicose, sacarose), lipídios (ácidos graxos saturados, monoglicerídeos e surfactantes) e os polióis (glicerol, sorbitol, eritritol).

Os polióis, tais como glicerol, sorbitol, xilitol, frutose, sacarose e polietilenoglicol são os plastificantes mais utilizados para a produção de filmes biodegradáveis (TONG; XIAO; LIM, 2013).

Em especial, o glicerol, tem se mostrado como o agente plastificante mais efetivo, devido a sua menor massa molecular e maior hidrofiliçidade, resultando na formação de filmes mais flexíveis (SHIMAZU; MALI; GROSSMAN, 2007). É um tri-álcool (Figura 1) com três carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, caracterizada como uma substância hidrofílica, devido a presença de grupos hidroxila na cadeia, permitindo uma boa interação com as matérias-primas do filme. Apesar de melhorar a flexibilidade e promover um melhor manuseio, o seu emprego pode diminuir as propriedades de barreira e aumentar a permeabilidade aos vapores de água e a solubilidade dos filmes (LIN; CHEN; RUN-CHU, 2000; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012). A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica, sendo uma molécula altamente flexível que forma ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

O glicerol é obtido como coproduto em grande quantidade durante a produção de biodiesel, a partir da transesterificação de lipídeos, o que o torna uma matéria prima barata para utilização na indústria. Por isso, é muito aplicado como agente plastificante para obtenção de biopolímeros.

Figura 2: Representação da Estrutura do Glicerol



Fonte: Próprio autor (2019).

3. Surfactante - Tween 80

Para as formulações dos filmes existe uma seleção de componentes que normalmente é fundamentada na compatibilidade, quantidade necessária para plastificação e características esperadas para o produto final. A compatibilidade entre plastificante e polímero é de grande importância para a plastificação efetiva (VIEIRA et al., 2011). Em filmes formados a partir de emulsões lipídicas, os surfactantes, emulsificantes e tensoativos são aditivos essenciais para garantir a compatibilidade e a miscibilidade, para evitar a migração de componentes lipídicos (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Os surfactantes (do inglês surface active) são compostos que, como o nome indica, possuem atividade na superfície da interface entre duas fases, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos. Também são conhecidos como agentes tensoativos. Tais compostos caracterizam-se por possuir duas regiões distintas na mesma molécula: uma região polar (hidrofílica) e outra região não-polar (hidrofóbica). (MINATTI, 2005)

Os surfactantes são substâncias anfífilas que possuem em sua estrutura uma parte hidrofílica que tende a ligar-se à parte polar e outra hidrofóbica capaz de ligar-se à parte apolar da molécula. O sistema água/óleo é imiscível e instável devido à energia de superfície (energia livre de Gibbs) da interface óleo/água. A presença de moléculas de surfactante reduz essa tensão interfacial entre as fases de óleo e água, reduzindo também a força motriz para a coalescência, o que impede a formação de camadas de separação (ARAÚJO, 2015).

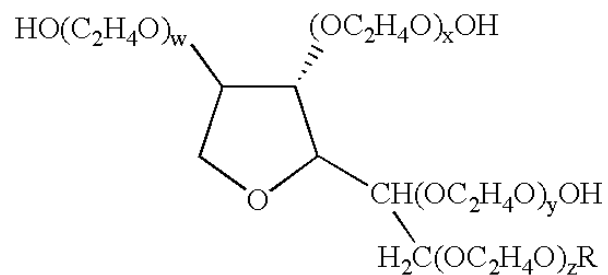
O Tween, o Span e a lecitina de soja são os surfactantes mais utilizados em filmes (VIEIRA et al., 2011). O polissorbato 80, polioxietileno sorbitano monooleato, também conhecido como Tween 80 (Tw80) faz parte da classe dos tweens, tais como Tween 20, Tween 40 e Tween 60, que contêm monolaurato, monopalmitato, monoestearato e monooleato, respectivamente, e é um surfactante hidrofílico, não iônico, com estrutura formada a partir de

ácido graxo monoinsaturado (oleico). Esse surfactante é geralmente utilizado em alimentos contendo amido, pois ele pode interagir com a amilose formando um complexo que retarda a retrogradação do amido (TAOKA et al., 2011). Em filmes, essa característica garante a estabilidade da embalagem no armazenamento, além disso, os acréscimos dos surfactantes em filmes tornam a matriz mais coesa, contribuindo para as propriedades mecânicas e de barreira (SOUZA et al., 2013; SONG et al., 2018).

O Tween é composto por ésteres de sorbitan etoxilados derivados da reação de sorbitol com ácidos graxos e óxido de eteno, sendo representado pela seguinte fórmula geral:

Figura 3: Representação da Molécula de TWEEN 80

(Fonte: Imagem do Google)



Onde r representa o radical do ácido graxo e x, y e z representam o número de moles de óxido de eteno.

Tabela 1. Características físico-químicas do Tween 80

Características	Tween 80
Aparência	Líquido amarelado
Peso molecular, mol/g	1309
Índice de acidez, mgKOH/g, máx.	2,0
Índice de hidroxila, mgKOH/g	65-80
Índice de saponificação, mgKOH/g	45-55
Água, %p, máx.	3,0
Densidade, 25/4°C	1,08
Viscosidade, 25°C, cP, aprox.	425
Ponto de fulgor, °C, aprox.	>149
Solubilidade	
água	solúvel
etanol	solúvel
propilenoglicol	dispersível
Óleo mineral	insolúvel
HLB calculado	15,0

Fonte: Oxiteno, 2003

Emulsificantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem porções hidrofílicas e hidrofóbicas de sua molécula, permitindo assim interagir com ambas fases, evitando o processo de separação de fase (MCCLEMENTS et al., 2017). Emulsificantes podem ser classificados segundo sua carga da região hidrofílica em iônicos (catiônicos e aniônicos), não-iônicos e anfóteros. Estes ainda podem ser classificados segundo seu balanço hidrofílico-lipofílico (HLB – Hydrophilic-lipophilic balance) dos surfactantes é enaltecido como relevante para a formação e estabilidade das NE. Valores de HLB maiores que 7 favorecem a formação de emulsões óleo/água, enquanto $HLB < 7$ favorecem a formação de emulsões água/óleo (MAALI & MOSAVIAN, 2013).

4. Aspectos gerais da cultura do cacau

Cacau (*Theobroma cacao L.*) (Figura 4) é o nome dado ao fruto do cacauzeiro. O cacauzeiro é originário de regiões de florestas pluviais da América Tropical, desde o Peru até o México. É uma planta da família Sterculiaceae. Embora por apresentar polpa mucilaginosa com agradável sabor, sirva na fabricação de sucos e geleias, sua principal aplicação é na indústria de alimentos através de suas amêndoas, a partir das quais são fabricados diversos produtos, dentre eles o chocolate.

O cacau tem uma relevância no comércio mundial de produtos agrícolas, tanto em importações quanto exportações, isso se deve pelo fato desta ser uma *commodity* (EFRAIM, 2004).

Figura 4: Cacau- *Theobroma cacao*. Fonte: (Ceplac, 2011)



As primeiras sementes de cacau foram plantadas no Brasil no Estado da Bahia, no século XVIII. Com o clima quente e úmido da região, rapidamente os cacauzeiros se desenvolveram, transformando o sul do estado no principal produtor de cacau do país. O Brasil é o quinto maior produtor de cacau do mundo, com uma produção de 235,8 mil toneladas anuais e rendimento médio de 399,0 kg/ha (IBGE, 2017).

A produção nas cidades baianas, especialmente Ilhéus e Itabuna, foi reduzida de forma enérgica. A concorrência com outros países, a “vassoura-de-bruxa”, praga que assolou as plantações, a falta de investimentos e concorrência com outros países, fez com que o Brasil deixasse de ocupar tal posição de destaque no mercado (PEREIRA, 2012).

No Estado da Bahia, a produção cacauera compõe uma importante atividade agrícola brasileira. Em 2016, o país produziu 146.998 toneladas de cacau e, desse total, 68,9% foi frutificado no sul da Bahia, o que representa 101.308 toneladas, segundo a Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (Ceploc).

O cacau apresenta um pericarpo carnoso, composto de três partes distintas: o epicarpo que é carnoso e espesso, cujo extrato epidérmico exterior pode estar pigmentado; o mesocarpo, que é delgado e duro, mais ou menos lignificado e o endocarpo, que é carnoso, mais ou menos espesso (ZUGAIB et al., 2004). Esse mesocarpo, que equivale à casca da semente, após torrada na indústria é denominada farelo das amêndoas de cacau. As sementes do cacau são comumente chamadas de amêndoas de cacau após perda do poder germinativo e são compostas por dois cotilédones, um pequeno gérmen e uma casca denominada casca da amêndoa de cacau ou testa de cacau (Figura 5). Fragmentos quebrados do cotilédone são chamados de *nibs*. A casca é considerada um material residual e é usualmente utilizada como combustível para caldeiras ou como composto para uso agrícola.

O farelo das cascas das amêndoas de cacau é um resíduo do processamento do grão do cacau para fabricação do chocolate e outros produtos. As amêndoas chegam às indústrias são fermentadas e secas. Em seguida, ocorre a seleção e, posteriormente, a torrefação, numa temperatura em torno de 150°C, até que a umidade atinja cerca de 2%. Os grãos seguem para o descasque, pois se tornam quebradiços, facilitando a separação do *nibs* (amêndoa sem a casca) e da casca. Nessa etapa, a diferença de densidade entre a casca e o *nibs* faz com que compressores de ar aspirem as cascas (farelo das amêndoas de cacau) para uma área de descarte e os *nibs* são levados para as demais fases do processamento. Na tostagem, os compostos fenólicos, como os taninos presentes nos grãos são oxidados e é eliminado o ácido acético formado no decorrer da fermentação, ésteres e outras substâncias aromáticas não desejáveis, além de ovos de eventuais parasitas. Após o tratamento térmico, o aroma e a cor dos grãos são reforçados. Além da tostagem, outro processo pode ser usado para separar a casca do grão, que consiste em lavá-los após secagem ao ar e, em seguida, submetê-los a vapor em equipamento apropriado. Dessa maneira, o grão incha e a casca se solta. Este processo produz um farelo com 16% de proteína bruta, 2,5% de extrato etéreo, 17% de fibra bruta, 8% de matéria mineral e teor máximo de 1,5%

de teobromina (LESSA, 2012). El-Shekeil, Sapuan e Algrafi (2014), sugeriram que a produção anual estimada de farelo de cacau fica entre 8000 e 12000 toneladas. Já no ano de 2016 a Organização Internacional de Cacau, estimou a geração mundial cerca de 700 mil toneladas de farelo de cacau (OKIYAMA; NAVARRO; RODRIGUES, 2017).

Figura 5: Partes da Amêndoa de cacau



Fonte: (adaptado de Robert (2012))

Segundo cálculos realizados por Sodré (2008), uma tonelada de amêndoa com 7% de umidade, pode originar de 80 a 120 kg de casca das amêndoas de cacau após o processamento. No Estado da Bahia, onde estão abrigadas cinco indústrias de beneficiamento do cacau, são produzidas, por ano, aproximadamente 10.000 toneladas de casca das amêndoas de cacau.

5. Resíduo de cacau

O setor agroindustrial brasileiro gera uma grande quantidade de resíduos, como casca, caroços, sementes e bagaço, obtidos principalmente do processamento de frutas. Estes representam uma fonte significativamente poluidora, pois, sem um emprego viável ou descarte adequado, muitas vezes são depositados diretamente no meio ambiente (VIEIRA et al., 2009). O estado da Bahia se sobressai pela geração de resíduos do cacau, uma vez que a produção cacauzeira compõe uma atividade econômica importante do estado. A casca do cacau é aplicada muitas vezes nas práticas de adubação do cacauzeiro. O farelo de cacau é um subproduto originado no processo de torrefação da amêndoa, na indústria de chocolates, sendo utilizado, na

alimentação animal, depois de passado por processos de purificação devido à presença da teobromina que é uma substância tóxica (PIRES et al., 2004).

No setor agroindustrial o Brasil ganha destaque por sua no grande produção e exportação de suco de frutas, e como saldos disso diversos subprodutos são gerados na forma de rejeitos. Estes são susceptíveis à deterioração microbiana, o que pode causar sérios problemas ambientais e sanitários, quando lixiviados para o solo (JOSHI e ATRI, 2006; LAUFENBERG et al., 2003; VAN DYK et al., 2013). Os rejeitos de cacau (*Theobroma cacao L.*) na região nordeste, mais específico na Bahia, apresenta grandes números de dois principais coprodutos, sendo a casca do fruto e o farelo de cacau.

Por esse motivo é notável a importância de estudar alternativas para o aproveitamento dos resíduos, pois uma tonelada de cacau seco produz oito toneladas de casca fresca que são na maioria das vezes rejeitadas (CEPLAC, 2012). Tendo isso como base de estudos algumas pesquisas vêm sendo realizadas no intuito de investigar esforços no sentido do aproveitamento integral do fruto do cacau e seus rejeitos para uso na produção de bioprodutos de interesse comercial e industrial, tais como biofertilizantes eco-compatíveis, obtenção de biomoléculas (enzimas) ou ainda como matéria-prima para produção de biocombustíveis e de seus insumos (GONZALES, et al., 2013). O farelo do cacau tem uma grande potencialidade de produzir biomoléculas, pois o mesmo possui características bromatológicas ideais para algumas aplicações (Tabela 2).

Tabela 2. Composição químico-bromatológica da casca das amêndoas de cacau determinados por Carvalho et al. (2004).

Item	% na casca de cacau
Matéria Seca	89,8
Matéria Orgânica ^{1%}	92,6
Proteína Bruta ^{1%}	13,5
Extrato Etéreo ^{1%}	9,9
Fibra em Detergente Neutro ^{1%}	48,5
Fibra em Detergente Neutro Isenta de Fibras e Proteínas ^{1%}	43,6
Fibra em Detergente Ácido ^{1%}	40,0
Cinzas ^{1%}	7,4
Lignina ^{1%}	17,9
Celulose ^{1%}	23,1
Hemicelulose ^{1%}	8,5
Nitrogênio Insolúvel em Detergente Neutro ^{1%}	1,1
Nitrogênio Insolúvel em Detergente Ácido ^{1%}	1,0
Nitrogênio Insolúvel em Detergente Neutro ^{2%}	50,5
Nitrogênio Insolúvel em Detergente Ácido ^{2%}	47,7
Carboidratos Totais ^{1%}	69,2
Carboidratos Não Fibrosos ^{1%}	25,7
Digestibilidade <i>in vitro</i> da Matéria Seca ^{1%}	47,0

1% da MS (matéria seca); 2% do NT (Nitrogênio Total).

6. Utilização de polímeros plásticos

Os plásticos sintetizados a partir do petróleo apresentam características adequadas para vários tipos de uso, como por exemplo, a proteção de alimentos contra danos mecânicos e contaminação externa, porém com a sua demanda aparece problemas ambientais (ASHOK et al., 2018). Esse cenário coloca a poluição causada por materiais plásticos como um dos problemas ambientais mais graves no século XXI (THAKUR et al., 2018).

Ultimamente, estão sendo investigados dois tipos de estratégias para contrapor essa situação: impedir que os resíduos plásticos retornem ao meio ambiente através de sistemas de gestão de resíduos; e a substituição do plástico à base de derivados petroquímicos por materiais de base biológica e/ou biodegradável (CALABRÒ & GROSSO, 2018).

Os bioplásticos ou biopolímeros são plásticos que possuem as mesmas propriedades do plástico comum, mas sua matéria-prima pode ser fontes renováveis como resíduos. Hoje os setores de embalagens e tubulações têm dado bastante atenção para os bioplásticos. Mas, nem todos os bioplásticos são biodegradáveis.

Entre os tipos de bioplásticos, os filmes são materiais finos, elaborados com polímeros de base biológica, biopolímero (ou agropolímeros) originários de biomassas ou resíduos agrícolas que podem ser: polissacarídeos, quitosana, celulose, quitina e gomas; proteínas de origem animal como caseína, soro de leite, colágeno/gelatina; proteínas de origem vegetal como a zeína, soja e glúten; e lipídios, como os óleos vegetais e ceras (VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018). Hoje, estes são considerados como uma inovação da indústria da tecnologia, capaz de dissociar o crescimento econômico de recursos esgotáveis e de diminuir os impactos ambientais causados pelo uso desses recursos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Por este pensamento, recentemente as atenções das pesquisas têm sido focadas em materiais capazes de oferecer aos bioplásticos propriedades funcionais competitivas e que atendam às exigências de aplicação do mercado (MOURA et al., 2017; THAKUR et al., 2018; CALABRÒ & GROSSO, 2018). Paralelamente a essas pesquisas também há estudos sobre as possíveis alternativas que possam melhorar essas limitações dos biopolímeros, como a adição de componentes, como proteínas, lipídios ou surfactantes, para modificar as propriedades funcionais dos filmes, em especial as propriedades mecânicas e de barreira que são essências para definir a bom emprego do bioplástico (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018). Os lipídios como os óleos vegetais, ceras e ácidos graxos, têm sido citados como constituintes que podem aperfeiçoar o comportamento mecânico, tornando os filmes mais flexíveis, reduzindo a solubilidade ou alterando suas propriedades de barreira, como a permeabilidade a vapor de água e gases (GALUS & KADZIŃSKA, 2015; BASIAK et al., 2015). No entanto, essas mudanças são dependentes das propriedades químicas, tais como polaridade dos ácidos graxos presentes na amostra, que é influenciada pela distribuição dos grupos químicos, pelo comprimento das cadeias alifáticas e pela presença e grau de instauração (GALUS & KADZIŃSKAR, 2015). Nesse sentido, a baixa polaridade de ácidos graxos saturados beneficiam as propriedades de barreira a vapor de água, e de um modo geral os lipídios proporcionam redução do módulo de elasticidade e

aumento do percentual de alongamento (VALENZUELA, ABUGOCH & TAPIA, 2013; CAETANO et al., 2018). Ao passo que os ácidos graxos insaturados são citados como eficientes barreiras contra oxigênio, e causam menos interferências nas propriedades ópticas dos filmes (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). O PVOH é um polímero com um potencial bom para elaboração de bioplástico com propriedades análogas as do plástico sintético, podendo ser empregado dentro da indústria em diversas aplicações. Além disso, os lipídios parecem atender as perspectivas fundamentais de modificações nas propriedades desse material, expandindo as possibilidades de aplicação.

7. Processo de Elaboração

O processo de desenvolvimento da estrutura dos filmes depende da estrutura dos biopolímeros, de qual solvente será utilizado, da temperatura aplicada no processo e da presença de outras moléculas, como por exemplo, de plastificantes e lipídios. Segundo Tharanathan (2003) as associações inter e intramoleculares e/ou ligações cruzadas das cadeias dos polímeros de regra estão envolvidas na formação desses revestimentos, formando uma rede tridimensional que faz uma espécie de prisão e imobiliza o solvente. Existem vários processos de obtenção dos filmes, dentre os que se destacam como principais estão: *casting*, revestimento por imersão e extrusão.

O processo de *casting* ou evaporação do solvente: consiste em espalhar a solução aquosa formadora de filme sobre uma superfície desde que esta seja lisa e que possa permitir a evaporação do solvente (aquoso e/ou etanólico) em condições ambientes ou em umidade relativa controlada (DANGARAN, TOMASULA e QI, 2009; KROCHTA, 2009). É importante ressaltar que o processo de *casting* é habitualmente usado em escala laboratorial nas etapas iniciais de desenvolvimento das embalagens biodegradáveis (DANGARAN, TOMASULA e QI, 2009).

8. Características e propriedades de filmes

A composição da solução formadora de filme e a estrutura desenvolvida durante a formulação e secagem dos filmes, bem como o armazenamento constituem parâmetros que refletem suas propriedades funcionais, tais como, a espessura, barreira ao vapor de água, atributos mecânicos (tração, alongação e elasticidade), solubilidade em água e óleo, cor e opacidade. Métodos clássicos aplicados aos materiais sintéticos são utilizados para a determinação dessas propriedades, porém, ajustados às características dos filmes biodegradáveis, que são muito sensíveis à temperatura e à umidade relativa (RIGO, 2006).

8.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes são consideradas as mais limitantes, pois esses materiais devem ser resistentes a desgaste e ruptura, mas também devem ser flexíveis, a fim de se adequar a possíveis deformações, sem romper o material quando submetido a esforços de natureza mecânica. Isso significa que essas propriedades determinam a maior ou menor capacidade que o material tem para resistir aos esforços que lhe são aplicados (HIBBELER, 2011). É possível avaliar o desempenho dos materiais quando submetidos a esforços mecânicos, sendo presumível a escolha do melhor material para o acondicionamento, transporte e manuseio do produto (SANTOS; YOSHIDA, 2011). Para isso, devem ser avaliadas as respostas dos materiais às influências mecânicas externas, ou seja, relações entre forças externas aplicadas ao material e sua capacidade de responder a essas forças. Essas influências externas provocam dois tipos de deformação nos materiais: a deformação elástica, que é reversível e consiste na aplicação de uma carga ao material, para que ele seja deformado, de modo que, ao retirar a carga, ele readquire suas dimensões iniciais; e a deformação plástica, iniciada a partir do momento em que o material, quando submetido a uma carga externa, extrapola o seu limite de proporcionalidade, acarretando, assim, uma deformação permanente e irreversível (DUTRA e FREITAS, 2018).

A Lei de Hooke explica que a tensão aplicada ao material varia linearmente com a deformação do mesmo. A razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica obtida pelo material define o módulo da elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) do material (GERE e GOODNO, 2010). O módulo da elasticidade pode ser assimilado como sendo a resistência do material à deformação elástica, ou seja, quanto maior o módulo, maior a rigidez do

material. A deformação elástica, na escala atômica, é compreendida como alterações mínimas na posição dos átomos e na distorção das ligações interatômicas. Como consequência disso, a magnitude do módulo da elasticidade é uma medida da resistência à separação dos átomos adjacentes no volume deformado (ZANOTTO e MIGLIORE JR, 1991). Na escala atômica a metodologia de deformação plástica vai estar sujeita ao grau de ordenamento do material, para materiais poliméricos, por exemplo, a deformação plástica acontece através da quebra das ligações intermoleculares e movimento das cadeias poliméricas (CALLISTER JR, 2012).

Os polímeros possuem um comportamento mecânico característico por apresentar os dois comportamentos descritos acima. Essa particularidade é conhecida como viscoelasticidade e ocorre devido a sua estrutura molecular, que adequa uma combinação do comportamento viscoso como o de um líquido e também um comportamento elástico como dos sólidos elásticos (CALLISTER JR, 2012). Segundo Canevarolo (2006), o comportamento elástico está vinculado às variações do ângulo de ligação entre os átomos da cadeia polimérica principal e grupos laterais, enquanto que o comportamento plástico se dá devido ao atrito entre as cadeias poliméricas.

A propriedade mecânica de maior importância nos materiais é a resistência, ela permite que o material seja capaz de resistir à ação de determinados tipos de tensão, seja capaz de suportar uma carga sem que suceda uma deformação exorbitante ou ruptura como a tração e a compressão, por exemplo. Sendo assim, os ensaios mais utilizados para mensurar essa propriedade são os ensaios de tração ou compressão. (HIBBELER, 2011). A resistência mecânica relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material. Quando as ligações covalentes unem um grande número de átomos, como no caso do carbono, a dureza do material é grande.

Com a finalidade de avaliar a resistência e demais propriedades mecânicas dos bioplásticos utiliza-se o ensaio de tração, através do qual é possível avaliar, além da resistência, a elasticidade, a plasticidade, o alongamento e o módulo de Young. Consiste na aplicação gradativa de carga de tração uniaxial ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova (CALLISTER JR, 2012). O ensaio exige atenção e cuidados programados para que reproduza o mais fielmente possível as condições de trabalho. Desse modo, o corpo de prova é alongado a uma velocidade

constante e a carga instantânea, aplicada com uma célula de carga, é medida pela máquina universal (CT3, Brookfield, USA) através de um software computacional. O resultado do ensaio é então registrado na forma de força em função do alongamento. A fim de tornar mínimos os fatores geométricos dos corpos de prova, a carga e o alongamento são normalizados de acordo com seus respectivos parâmetros de tensão e deformação de engenharia. Nesse sentido, do ensaio de tração obtêm-se o diagrama tensão-deformação ou força-alongamento (HIBBELER, 2011).

A tensão é definida genericamente como a força externa aplicada sobre um corpo, por unidade de área; a deformação é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando submetido a um esforço qualquer. O diagrama tensão-deformação é geralmente representado com a tensão e deformação de engenharia, também conhecida como tensão e deformação convencional. Para obter-se a tensão de engenharia (σ), a força aplicada (P) é dividida pela área original da seção transversal do corpo de prova, A_0 , como mostra a Equação 1 (GERE e GOODNO, 2009).

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad (1)$$

Da mesma maneira, a deformação de engenharia (deformação específica) é obtida pela divisão do alongamento, δ , pelo comprimento original do corpo de prova, L_0 , como pode ser visto na Equação 2 (GERE e GOODNO, 2009).

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} \quad (2)$$

8.2 Elongação

A elongação consiste na habilidade do filme em se estender antes da quebra, sob tensão (CARPINÉ, 2015). Ela é a relação entre o aumento do tamanho do corpo de prova e o seu comprimento inicial, podendo ser determinada para a situação de ruptura ou no ponto de escoamento e é expressa em porcentagem (RIGO, 2006).

8.3 Resistência à tração

Essa propriedade indica a resistência do material ao alongamento e ao rompimento, quando submetido à tração e é a medida da força máxima que o filme pode tolerar. A resistência à tração expressa a máxima resistência do material à deformação, enquanto a porcentagem de alongação refere-se à capacidade do filme em se estender (HORN, 2012). O ensaio de determinação da resistência à tração consiste na separação, a uma velocidade estável, de duas garras que prendem as extremidades de um corpo de prova, registrando-se, ao longo do ensaio, a resistência que o material oferece à deformação. Primeiramente, o material oferece resistência crescente à sollicitação de tração, o que provoca seu alongamento. A partir de certo ponto, a resistência diminui para um mesmo aumento de deformação até o ponto de escoamento, a partir do qual é possível estender o filme sem que ele responda com aumento de resistência (RIGO, 2006) (Figura 6).

Figura 6: Equipamento utilizado nos testes de tração dos filmes



(Fonte: Próprio autor, 2019)

8.4 Solubilidade

A importância da propriedade de solubilidade em água está ligada ao que se refere ao seu emprego, pois a maior parte das aplicações requer insolubilidade para manter a integridade do produto ou no caso de produtos que devem sofrer uma hidratação prévia ao consumo (arroz semi-prontos, sopas instantâneas, entre outros) a solubilidade em água é requerida (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001). Os componentes da estrutura dos filmes é o que afeta a solubilidade, em outras palavras qual comportamento os seus componentes haverá de apresentar devida sua estrutura molecular, se serão solúveis ou pouco solúveis em água ou ainda resistentes à água (CUQ et al., 1995).

9. Propriedades óticas dos biopolímeros

Os parâmetros de opacidade e cor são os mais empregados na caracterização das propriedades óticas dos filmes e são fundamentais. Um filme com alto brilho e transparência torna-se uma importante ferramenta para uma boa apresentação visual. Por outro lado, quando se trata do acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, a proteção contra a incidência dela faz-se necessária (PELLISSARI, 2009).

A cor está relacionada às matérias-primas utilizadas na produção dos filmes e pode ser analisada tanto por transmitância quanto por absorvância, dependendo do tipo de material (ROCHA, 2009; VICENTINI, 2003).

10. Propriedades de barreira dos biopolímeros

Um filme deve constituir uma barreira que impeça ou evite o contato entre o ambiente externo e o interior. Entre as propriedades de barreira, a permeabilidade ao vapor de água é uma das principais apresentadas na literatura (PELLISSARI, 2009).

A Norma ASTM E96/E96M define a permeabilidade ao vapor de água como a taxa de transmissão de vapor de água através da unidade de área do material plano, a uma determinada

espessura, induzida pela diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, em condições de temperatura definidas (ASTM, 2016) (Figura 7).

A determinação da permeabilidade ao vapor de água é imprescindível para se determinar as possíveis aplicações dos filmes.

A solubilidade de filmes biodegradáveis em água é uma característica utilizada para avaliar a resistência dessas embalagens em meio aquoso, indicando a hidrofobicidade dos filmes. Trata-se de um parâmetro importante na aplicação dos filmes biodegradáveis em alimentos e que depende da composição e natureza do alimento a ser estocado (CARPINÉ, 2015).

Figura 7: Teste de permeabilidade ao vapor de água



(Fonte: Próprio autor, 2019)

14. Referências bibliográficas

AMALINI, A. N.; NORZIAH, M. H.; HAAFIZ, M. K.M. Exploring the properties of modified fish gelatin films incorporated with different fatty acid sucrose esters. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, p. 105 – 112, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. **ASTM E 96-16**. Nova York. 2016

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling. **ASTM D882-18**. Nova York. 2018.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. Aging of whey protein films and the effect on mechanical and barrier properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 49, n. 2, p. 989-995, 2001.

Annual Book of ASTM Standards. - "**Terminology relating to plastics**", D883, vol. 08.01

ARAÚJO J. M. **Químicas de Alimentos. Teoria e Prática**. Editora UFV. Universidade Federal de viçosa, Viçosa, 2015.

ASHOK, A.; ABHIJITHA, R.; REJEESH , C. R. Material characterization of starch derived bio degradable plastics and its mechanical property estimation. **Materials Today: Proceedings**. v. 5, p. 2163–2170, 2018.

BALDWIN, A. et al. Use of lipids in coatings for **food products**. *Food Technology*, v. 51, n. 6, p. 56-62, 1997.

BARRETO, P. L. M., Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados com sorbitol. **Tese Doutorado**, 2003.

BASIAK, E. et al., A Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, 2015.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 02, p. 306-319, 2011.

Calabro, P.S.; Grosso, M. Bioplastic and waste management. **Waste Manag.** 2018, 78.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: Na Introduction**. New York, N.Y.: John Wiley and Sons, 2000.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Editora LTC, 8ª edição, 2012.

CARPINÉ, D. **Desenvolvimento e caracterização de filme emulsionado biodegradável produzido a partir de proteína isolada de soja, óleo de coco e surfactantes naturais**. Curitiba, 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015.

CARVALHO, G. G. P.; GARCIA, R.; PIRES, A.J.V.; PEREIRA, O.G.; FERNANDES, F.E.P.; CECON, P.R.; AZEVÊDO, J.A.G. Fracionamento de proteínas de silagem de capim-elefante emurhecido ou com farelo de cacau. **Ciência Animal Brasileira**, v. 9, n. 3, p. 648-656, jul./set. 2008.

CEPLAC. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/>>. Acesso em 01 de Out. 2019.

CHAI, W.-L., et al., Evaluation of the biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blends: a methodological comparison of environmentally friendly materials, *J. Polym. Environ.* 17 (2) (2009) 71.

CHARLON, M., HEINRICH, B. MATTER, Y. COUZIGNÉ E., DONNIO B., AVÉROUS L., **Eur Polym J** 61 (2014) 197–205.

CUQ, B.; AYMARD, C.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Edible packaging film based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 6, p. 1369-1374, 1995.

DANGARAN, K.; TOMASULA, P. M.; QI, P. Structure and function of protein-based edible films and coatings. EMUSCADO, I. M.; HUBER, K. C. (Eds.) **Edible film and coatings for food applications** (pp. 25-56). New York: Springer, 2009. p. 25-56.

DEBIAGI, F.; KOBAYASHI, R. K. T.; NAKAZATO, G.; PANAGIO, L. A.; MALI, S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 52, p. 664 – 670, 2014

DEMERLIS, C.C.; SCHONEKER, D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food Chem. Toxicol.** 2003, 41, 319–326.

EFRAIM, P. **Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de cacau para produção de chocolate**. 2004. 114 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

EL-SHEKEIL, Y. A.; SAPUAN, S. M.; ALGRAFI, M. W. Effect of fiber loading on mechanical and morphological properties of cocoa pod husk fibers reinforced thermoplastic polyurethane composites. **Materials & Design**, [s. l.], v. 64, p. 330–333, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914005664>> Acesso em 10/04/2020

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 487-492, 2012.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Influence of thickness on properties of plasticized oat starch films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 56, p. 637 - 644, 2013.

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

GÓMEZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G.; GUTIERREZ, M. C.; RANGEL-VARGAS, E.; CASTRO-ROSAS, J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 239, p. 122027, 2020.

GONZALES, A. D. F. Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. **Interfaces Científicas -Saúde e Ambiente** .Aracaju . V.1 . N.2 . p. 41-52 .fev. 2013.

GUIRGUIS, O.W.; MOSELHEY, M.T.H., Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends, **Nat. Sci.** 01 (2012) 11.

GUO, Z.; ZHANG, D.; WEI, S.; WANG, Z.; KARKI, A.B.; Li, Y.; BERNAZZANI, P.; YOUNG, D.P.; GOMES, J.A.; COCKE, D.L.; et al. Effects of iron oxide nanoparticles on polyvinyl alcohol: Interfacial layer and bulk nanocomposites thin film. **J. Nanopart. Res.** 2010, 12, 2415–2426.

HIBBELER, R.C. **Mecânica para Engenharia**. Vol. Estática. São Paulo. Ed. Pearson Prentice Hall. 12ª edição. 2011.

HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosa/amido: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 147 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos, 2012.

HYON, S.H.; CHA, W.I.; IKADA, Y.; KITA, M.; OGURA, Y.; HONDA, Y. Poly (vinyl alcohol) hydrogels as soft contact lens material. **J. Biomater. Sci. Polym. Ed.** 1994, 5, 397–406.

- JOSHI, V. K., ATTRI, D. Solid state fermentation of apple pomace for the production of value added products. **Natural Product Radiance**, v. 5(4), p. 289 - 296, 2006.
- KENAWY, E.R.; KAMOUN, E.A.; ELDIN, M.S.; EL-MELIGYA, M.A. Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. **Arab. J. Chem.** 2014, 7, 372–380.
- KROCHTA, J. M. Film, Edible. In: YAM, K. L. (Ed.) **The Wiley Encyclopedia of Packaging**, 3a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. p. 457-464
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOLDI, V.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 47, n. 3, p. 477-484, 2004.
- LAUFENBERG, G., KUNZ, B., NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 167 - 198, 2003.
- LESSA, O. A. **Estudo da fermentação do farelo de cacau por *Penicillium roqueforti* e avaliação da composição química e atividade antioxidante**. Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012. 68p
- LESSA, O.A., REIS, N. S., LEITE, S.G.F., GUTARRA, M.L.E., SOUZA, A.O., GUALBERTO, S.A., OLIVEIRA, J.R., AGUIAR-OLIVEIRA, E., FRANCO, M., Effect of the solid state fermentation of cocoa shell on the secondary metabolites, antioxidant activity and fatty acids. **Food Science and Biotechnology**, 27, 107–113, 2018.
- LIAN, Z., ZHANG, Y., ZHAO, Y. Nano-TiO₂ particles and high hydrostatic pressure treatment for improving functionality of polyvinyl alcohol and chitosan composite films and nano-TiO₂ migration from film matrix in food simulants. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 33, p. 145–153, 2016.

LIMPAN, N.; PRODPRAN, T.; BENJAKUL, S.; PRASARPRAN, S. Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly (vinyl alcohol)(PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films. **Food Hydrocoll.** 2012, 29, 226–233.

LIN, S.-Y.; CHEN, K.-S.; RUN-CHU, L. Organic esters of plasticizers affecting the water absorption, adhesive property, glass transition temperature and plasticizer permanence of Eudragit acrylic films. **Journal of Controlled Release**, v. 68, n. 3, p. 343– 350, 2000.

MAALI, A. & MOSAVIAN, M. T. H. "Preparation and Application of Nanoemulsions in the Last Decade (2000–2010)". **J. Disper. Sci. Tech.** 34: 92, 2013.

MARIA, T. M. C.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. B. Q.; SOLORZA-FERIA, J. The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 87, p. 191–199, 2008.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKI, N.E. **Mechanical and thermal properties of yam starch films.** Food Hydrocolloids, vol.19, n. 1, p. 157-164, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010.

MATSUMURA, S., TOMIZAWA, N., TOKI, A., NISHIKAWA K., TOSHIMA, K. Novel **Poly (vinyl alcohol) degrading enzyme and the degradation mechanism**, **Macromolecules**, v.32, p.7753-7761, 1999.

MCCLEMENTS, D. J.; BAI, L. & CHUNG, C. "Recent Advances in the Utilization of Natural Emulsifiers to Form and Stabilize Emulsions". Annu. **Rev. Food. Sci. Technol.** (8)1, 2017.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made

from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, Amsterdã, v. 55, 187 - 193, 2014.

MERCI, A.; MALI, S.; CARVALHO, G. M. Waxy maize, corn and cassava starch: thermal degradation kinetics. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 40, p. 13-22, 2019.

MINATTI, E. Um novo modelo para a interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Departamento de Química, Florianópolis, 2005.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 738-745, 2008.

MORILLON, V. Influence of the physical state of water on the barrier properties of hydrophilic films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 11-16, 2002.

MOURA, I. G. et al. Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications. **Food Packaging**, Elsevier, cap. 7, p.223-263, 2017.

MUGGLI, D.S.; BURKOTH, A.K.; ANSETH, K.S. Crosslinked polyanhydrides for use in orthopedic applications: Degradation behavior and mechanics. **J. Biomed. Mater. Res.** 1999, 46, 271–278.

MUPPALLA, S. R., KANATT, S. R., CHAWLA, S.P., SHARMA, A. Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. **Food packaging and shelf life**, v. 2, p. 51-58, 2014.

OKIYAMA, D. C. G., NAVARRO, S. L. B., & RODRIGUES, C. E. C. (2017). Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, 63, 103–112. <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.03.007>> Acesso em 10/04/2020

OXITENO. **Boletim técnico**. Cs 20. e-mail: gemerc@oxiteno.com.br.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. Londrina, 122 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2009.

PEREIRA, P. R. G. 2012. **Relação da qualidade do cacau no mercado atual e no mundo**. <http://www.ceplac.gov.br/radar/semfaz/mercadoatual.htm>/**<Acessado em 17 de Jul. de 2019>**.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. Erechim, 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - URI, Rio Grande do Sul, 2006.

ROCHA, G. O. **Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de misturas de amido de mandioca e extrato protéico de soja**. Seropédica, 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

RUSSO, M.A.L., O'SULLIVAN, C., ROUSEFELL, B., HALLEY, P.J., TRUSS, R., CLARKE, W.P. The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. **Bioresource Technology**. 100, p. 1705-1710, 2009

SANTACRUZ, S.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 89-94, 2015.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMAN, M. V. E. Efeito plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, n. 1, p. 79-88, 2007.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 15, p. 423-432, 2001.

SODRÉ, G. A. **Resíduos regionais usados Como substratos na região sul da Bahia**. 2008.

SONG, X.; ZUOA, G.; CHENA, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and

antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 107, p. 1302–1309, 2018.

SOUZA, C. O. DE; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Química Nova**, v. 35, p. 262–267, 2012.

SOUZA, A.C. et al. Cassava starch composite films incorporated with cinnamon essential oil: Antimicrobial activity, microstructure, mechanical and barrier properties. **LWT - Food Science and Technology**. v. 54, p. 346-352, 2013.

TABOADA, O. M.; SOBRAL, P. J.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. M. Q. Thermomechanical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol). **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 22, p. 1485–1492, 2008.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, p. 7 - 16, 2011.

TAOKA, Y. et al. Effect of Tween 80 on the growth, lipid accumulation and fatty acid composition of *Thraustochytrium aureum* ATCC 34304. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 111, n. 4, p. 420–424, 2011.

THAKUR, S., CHAUDHARY, J., SHARMA, B., VERMA, A., TAMULEVICIUS, S., THAKUR, V.K., 2018. Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Curr. Opin. Green Sustain. Chem.** 13, 68–75.

TONG, Q.; XIAO, Q.; LIM, L. T. Effects of glycerol, sorbitol, xylitol and fructose plasticisers on mechanical and moisture barrier properties of pullulan-alginate-carboxymethylcellulose blend films. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 4, p. 870-878, 2013.

VAN DYK, J. S., GAMA, R., MORRISON, D., SWART, S., PLETSCHKE, B. I. Food processing waste: Problems, current management and prospects for utilisation of the

lignocellulose component through enzyme synergistic degradation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 521 - 531, 2013.

VERCELHEZE, A. E. S.; MARIM, B. M.; OLIVEIRA, A. L. M.; MALI, S. Development of biodegradable coatings for maize seeds and their application for *Azospirillum brasilense* immobilization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 103, p. 2193-2203, 2019.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita**. Botucatu, 198 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, 2003.

VIEIRA, P. A. F., QUEIROZ, J. H., VIEIRA, B. C., MENDES, F. Q., BARBOSA, A. A., MULLER, E. S., SANT’ANA, R. C. O., MORAES, G. H. K. Caracterização química do resíduo do processamento agroindustrial da manga (*Mangifera indica L.*) var. Ubá. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, p. 617 - 623, 2009.

VIEIRA M.G.A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: **A review**. **European Polymer Journal**. V. 47, p. 254–263, 2011.

WANG, H., ZHANG, R., ZHANG, H., JIANG, S., LIU, H., SUN, M., JIANG, S. Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly(vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 64–71, 2015.

WANG, S.; REN, J., LI, W., SUN, R.; LIU, S. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.103, p. 94-99; 2014.

WINKLER H., VORWERG W., RIHM R., **Carbohydr Polym**,102 (2014) 941– 949.

YANG, J.M.; SU, W.Y.; LEU, T.L.; YANG, M.C. Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes. **J. Membr. Sci.** 2004, 236, 39–51.

ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE JR, A. R. **Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução**. Cerâmica, v. 37,247 p. 1991.

ZHAO, L.; MITOMO, H.; ZHAI, M.; YOSHII, F.; NAGASAWA, N.; KUME, T. Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. **Carbohydr. Polym.** **2003**, *53*, 439–446.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo apresenta-se o esboço do artigo intitulado: **Formulação e caracterização de filmes de álcool polivinílico modificados por adição de surfactante e ácidos graxos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*)** a ser submetido para a Revista “Food Science and Technology” ISSN 1678-457X

Formulação e caracterização de filmes de álcool polivinílico modificados por adição de surfactante e ácidos graxos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*)

Marcel Mark da Silva Passos¹, Simone Andrade Gualberto²

Cristiane Patrícia de Oliveira³, Leandro Soares Santos³, Danilo Junqueira Leão², Lavínia Santos Nunes⁴,
Cleia Teixeira Santos⁵ Luana Dias Araujo⁶

¹ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Rodovia BR415, Km03, s/n, Itapetinga, 45700-000, Bahia, Brasil

² Professores do Departamento de Ciências Exatas e Naturais, UESB, Bahia, Brasil

³ Professores do Departamento de Tecnologia Rural e Animal, UESB, Bahia, Brasil.

⁴ Aluna de IC do curso de Engenharia de Alimentos, UESB, Bahia, Brasil

⁵ Bacharel em Química, UESB, Bahia, Brasil.

⁶ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Rodovia BR415, Km03, s/n, Itapetinga, 45700-000, Bahia, Brasil

RESUMO

Atualmente, existe uma preocupação crescente com a poluição do meio ambiente pelo plástico, em geral, e dos oceanos, em particular, como resultado das embalagens descartáveis na indústria alimentícia. Portanto, é extremamente necessário que identifiquemos soluções para este problema. Uma alternativa viável são os filmes renováveis. O álcool polivinílico (PVOH) tem surgido como um dos componentes mais estudados para esse fim. Contudo, os filmes de PVOH são hidrofílicos, característica que torna o seu aproveitamento limitado. Para melhorar essa característica, aditivos como os lipídios têm sido incluídos na formulação dos filmes. O objetivo deste trabalho foi elaborar e caracterizar filmes de PVOH com adição de lipídios extraídos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*), glicerol e Tween 80. Os filmes foram elaborados executando-se um planejamento de Matriz de Doehlert com quinze ensaios (3 deles ponto-central) para a otimização da obtenção dos filmes, em que as variáveis dependentes foram permeabilidade ao vapor de água, tensão máxima, alongamento, módulo de Young e solubilidade e as variáveis independentes foram concentrações de fração lipídica, tween 80 e glicerol. Através dos gráficos de Pareto mostrou que as variáveis independentes foram significativas quanto a solubilidade. O esperado era que a fração lipídica contribuísse para redução da solubilidade devido ao seu caráter hidrofóbico, entretanto o resultado depende da interação dos compostos e da sua distribuição na matriz. Nenhuma das variáveis independentes foi significativa para Tensão máxima e permeabilidade e apenas o efeito do glicerol foi significativo para o alongamento no Módulo de Young apenas a adição de glicerol e Tween 80 foram significativos. Os resultados obtidos sugerem que a metodologia de superfície de respostas associada à matriz de planejamento Doehlert não permitiu a otimização eficiente das variáveis envolvidas na produção dos filmes.

PALAVRAS CHAVE: filmes; ácido graxo; casting.

ABSTRACT

Currently, there is a growing concern about the pollution of the environment by plastic, in general, and the oceans, in particular, as a result of disposable packaging in the food industry. Therefore, it is extremely necessary that we identify solutions to this problem. A viable alternative is renewable films. Polyvinyl alcohol (PVOH) has emerged as one of the most studied components for this purpose. However, PVOH films are hydrophilic, a feature that makes their use limited. To improve this feature, additives such as lipids have been included in the formulation of the films. The objective of this work was to elaborate and characterize PVOH films with the addition of lipids extracted from the shell of cocoa almonds (*Theobroma cacao* L.), glycerol and Tween 80. The films were elaborated by executing a Doehlert Matrix planning with fifteen tests (3 of them central point) for the optimization of obtaining the films, in which the dependent variables were water vapor permeability, maximum tension, elongation, Young's modulus and solubility and the independent variables were concentrations of lipid fraction, tween 80 and glycerol. Through the Pareto graphs it showed that the independent variables were significant in terms of solubility. It was expected that the lipid fraction would contribute to the reduction of solubility due to its hydrophobic character; however the result depends on the interaction of the compounds and their distribution in the matrix. None of the independent variables was significant for maximum stress and permeability and only the effect of glycerol was significant for stretching in Young's Module, only the addition of glycerol and Tween 80 were significant. The results obtained suggest that the response surface methodology associated with the Doehlert planning matrix did not allow the efficient optimization of the variables involved in the production of the films.

KEY WORDS: films; fatty acid; casting.

1-INTRODUÇÃO

Levando em consideração o fato de que a quantidade total de uso de plástico hoje em dia ultrapassa 200 milhões de toneladas anualmente, com um aumento de cerca de 5% ao ano, é essencial que materiais alternativos sejam usados no lugar de plásticos convencionais, não recicláveis e / ou não biodegradáveis, resolvendo muitos problemas como o acúmulo do lixo que ano após ano vem crescendo (PUSCASELU, 2019).

É impraticável e economicamente inconveniente a busca de reciclagem dessas embalagens convencionais, dessa maneira uma das alternativas apontadas como apropriada para atender as demandas ambientais geradas pela grande utilização do plástico são os biopolímeros com matérias plásticas de base biológica e biodegradáveis, não biodegradáveis derivados

totalmente ou parcialmente de polímeros de base biológica e biodegradável derivado de material fóssil (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Biopolímeros são definidos como materiais poliméricos produzidos a partir de matérias-primas renováveis ou combustíveis fósseis biodegradáveis (YADAV et al., 2018). Os biopolímeros que compõem os filmes podem ser polissacarídeos, proteínas e lipídios (VIEIRA et al., 2011; ASHOK et al., 2018). O álcool polivinílico (PVOH) vem ganhando destaque na produção de filmes por seu um álcool sintético, não tóxico, considerado um polímero biodegradável e biocompatível deixando-os tão fortes quanto os plásticos convencionais, mostrando alta resistência mecânica, propriedade de adesão, alta tração força e compressão, boa flexibilidade, barreira para oxigênio, sabores, óleos e solventes (ALAVI, 2011; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; MORAES et al., 2008; WANG et al., 2014). Além disso, o PVOH é aprovado pela Food and Drugs Administration (FDA) dos EUA e também pela Agência Europeia de Medicamentos (EMA) para uso humano, e pode ser usado em aplicações de embalagens de alimentos (GÓMEZ-ALDAPA et al., 2020). Dentro do setor industrial, a obtenção do PVOH é realizada por meio de hidrólise completa do acetato de polivinila para remover os grupos acetato (TANG; ALAVI, 2011).

Apesar de tantas descrições sobre as vantagens relacionadas ao PVOH, os plásticos elaborados com essa matéria-prima são totalmente solúveis em água, fazendo-se necessária a modificação dessa característica. Uma das opções que têm sido estudados para superar as limitações causadas pelo caráter hidrofílico dos principais elementos que formam os filmes é a adição de componentes hidrofóbicos, como os lipídios, nas suas formulações (MALI et al., 2010; VIEIRA et al., 2011; GHASEMLOU et al., 2013; BASIAK et al., 2015; SONG et al., 2018). Isso se faz mais necessário porque para a formulação dos filmes é adicionados plastificantes que são compostos que se dispõem entre as suas cadeias poliméricas ocasionando transformações nas suas propriedades funcionais, porém estes compostos são substâncias hidrofílicas, que associadas ao PVOH, tornam os filmes ainda mais higroscópicos (MANIGLIA et al., 2019).

Dentro desta perspectiva, os lipídios extraídos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) oriundos de uma fonte vegetal com limitado números de estudos que abordem sua aplicação especificamente em formulações de filmes o tornam um objeto estudo interessante e inovador no âmbito da aplicação em filmes, além disso, retirando os resíduos da

casca das amêndoas de cacau, diminuirá a problemática ambiental, em especial a geração e disposição de resíduos (subprodutos), sem contar os benefícios agregados por ser um material de caráter renovável, abundante e de baixo custo.

A incorporação de lipídeo a formulações de embalagens formadas majoritariamente por componentes hidrofílicos, como o PVOH, requer a introdução de agentes surfactantes com o objetivo de promover a mistura dos agentes da solução filmogênica. Dentre os surfactantes utilizados o Tween 80 é comumente utilizado em razão do seu caráter anfifílico, com estrutura hidrofílica que tende a ligar-se a parte polar e outra hidrofóbica capaz de ligar-se com a parte apolar da molécula. Dessa maneira a presença de moléculas de Tween 80 (surfactante) reduz a tensão interfacial entre as fases de óleo e água (ARAÚJO, 2015).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes formulados com álcool polivinílico (PVOH) e lipídios extraídos da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*), usando como plastificante o glicerol e surfactante Tween 80. A caracterização foi realizada quanto suas características de permeabilidade ao vapor de água (PVA), resistência a tração (RT), alongamento (%A) e solubilidade (%S).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus Juvino Oliveira, situado na cidade de Itapetinga, Bahia, no Laboratório de Pesquisa de Produtos Naturais (LAPRON).

2.1. Materiais

Foi utilizada a casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) como matéria-prima, fornecido por doação feita por produtores de cacau de uma Empresa cacaueria localizada na região de Ilhéus, Bahia. Também foram utilizados os reagentes: Hexano PA (Synth- São Paulo, Brasil) e Álcool etílico PA (Synth- São Paulo, Brasil) para extração e purificação da fração lipídica da casca das amêndoas do cacau, Glicerol P.A (Nuclear- São Paulo, Brasil), como agente plastificante, Tween 80 PA (Synth- São Paulo, Brasil), como emulsificante/surfactante e o Álcool polivinílico PA (Dinâmica) como polímero. Todos os reagentes citados foram preparados

utilizando água ultrapura (18,2 megohm. cm de resistividade) obtida através do ultrapurificador de água (Gehaka-São Paulo, Brasil).

2.2 Caracterização da casca das amêndoas do cacau

Para a caracterização da casca das amêndoas de cacau foram realizadas as análises físico-químicas segundo a metodologia da Association of Official Analytical Chemists - AOAC (2006) para determinação dos valores de Proteína Bruta (PB), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), Extrato Etéreo (EE), Cinzas, Lignina, Celulose e Hemicelulose. Os valores obtidos foram expressos em % de matéria seca.

2.3 Obtenção, identificação e quantificação dos ácidos graxos da casca das amêndoas de cacau

A fração lipídica da casca das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) foi obtida seguindo-se a metodologia descrita por Najafabadi et.al, (2014), com modificações. Pesou-se cerca de 10 g da casca num béquer e adicionou-se 100 mL de solução de hexano-etanol (1:1) e, posteriormente, a mistura foi deixada em banho ultrassônico com água gelada por 20 minutos. Em seguida, o béquer foi agitado em incubadora shaker a 180 rpm durante 60 minutos a 25°C, para a extração da fração lipídica. O processo de extração foi repetido por três vezes. Os sobrenadantes resultantes foram recolhidos em um erlenmeyer, misturados e adicionados em um funil de separação. Foi adicionada uma quantidade de água e hexano (7:5) correspondente ao dobro do volume da solução presente no funil, a mistura foi agitada e depois deixada em repouso durante 24 h a 25°C. Após este período, a fração aquosa inferior foi recolhida em um erlenmeyer e a fração hexânica separada em outro recipiente. Repetiu-se a separação adicionando-se mais 100 mL de hexano na fração aquosa recolhida. Após as partições, as frações hexânicas foram misturadas e o solvente eliminado em evaporador rotativo da marca Fisatom, para obtenção da fração lipídica.

Para a quantificação dos ácidos graxos da fração lipídica, a fração lipídica foi submetida à transesterificação conforme procedimento de Bannon et. al. (1982), com modificações, descritas por Simionato et. al. (2010), onde foram adicionados 5,0 mL de solução de metóxido de sódio, $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma solução de metanol- éter etílico (1:1), em um tubo de tampa rosqueável, com aproximadamente 150 mg da fração lipídica, agitando-se por 3 a 5 minutos. À mistura, foram adicionados 2,0 mL de iso-octano e 10,0 mL de solução saturada de cloreto de sódio. O tubo foi novamente agitado e deixado em repouso para separação das fases. Após o solvente ser liberado ao ambiente, o sobrenadante foi transferido para frascos âmbar devidamente identificado, para posterior análise cromatográfica.

Os ésteres dos ácidos graxos obtidos foram analisados por Cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama, fabricado pela Agilent Technologies (USA), modelo 7890B.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada após verificação do Comprimento Equivalente de Cadeia (ECL-Equivalent Length of Chain) dos picos (VISENTAINER E FRANCO, 2006) e comparação dos tempos de retenção de ésteres metílicos do padrão MIX FAME 18919-1AMP da SUPERCO com os das amostras.

2.4 Preparação de filme

Os filmes foram preparados de acordo com Soares (1998), com modificações, sendo a técnica utilizada a do tipo *casting*. A fração lipídica extraída da casca das amêndoas de cacau foi adicionada a uma mistura de plastificante (glicerol + Tween 80) em relação ao peso do álcool polivinílico (PVOH) usado como polímero. A solução filmogênica foi obtida dissolvendo-se 10% de PVOH (p.v^{-1}) em 150 mL de água destilada sob aquecimento até completa solubilização. Os valores codificados no delineamento experimental usado são apresentados na Tabela 3. Todos os componentes foram homogeneizados e, posteriormente, levados para banho ultrassônico por 15 min para remoção das bolhas formadas durante o processo. A suspensão foi então vertida em placas de vidro de 30 x 35 cm e levadas à secagem em temperatura ambiente por 3 dias, para posteriores análises.

Tabela 3. Planejamento experimental-Matriz de Doehlert- valores reais e codificados para as concentrações de Tween 80, Glicerol e Fração lipídica utilizados no delineamento experimental para elaboração dos filmes.

Filmes	Valores codificados			Valores decodificados		
	TWEEN 80	FRAÇÃO LIP.	GLICEROL	TWEEN 80 (g)	FRAÇÃO LIP. (g)	GLICEROL (g)
PC1	0	0	0	1,5	3,0	2,25
PC2	0	0	0	1,5	3,0	2,25
PC3	0	0	0	1,5	3,0	2,25
F4	1	0	0	2,25	3,0	2,25
F5	0,5	0,866	0	1,875	4,5	2,25
F6	0,5	0,289	0,817	1,875	3,5	4,5
F7	-1	0	0	0,75	3,0	2,25
F8	-0,5	-0,866	0	1,125	1,5	2,25
F9	-0,5	-0,289	-0,817	1,125	2,5	0,0
F10	0,5	-0,866	0	1,875	1,5	2,25
F11	0,5	-0,289	-0,817	1,875	2,5	0,0
F12	-0,5	0,866	0	1,125	4,5	2,25
F13	0	0,577	-0,817	1,5	4,0	0,0
F14	-0,5	0,289	0,817	1,125	3,5	4,5
F15	0	-0,577	0,817	1,5	2,0	4,5

2.5 Delineamento experimental

O efeito da mistura da fração lipídica nos filmes foi avaliado por uma Matriz de Doehlert, composto por quinze formulações, com três repetições no ponto central. As variáveis respostas investigadas foram espessura (ESP), resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (E%), módulo de Young (MY), solubilidade em água (S), permeabilidade ao vapor de água (PVA). As composições estudadas e os códigos utilizados para designar cada uma das razões dos plastificantes são apresentados na Tabela 3.

A análise de variância (ANOVA) foi usada para testar a significância estatística. Todas as análises estatísticas foram realizadas usando o programa Statistica 7.0. Os dados foram ajustados a uma equação de segunda ordem (equação (3)) em função das variáveis independentes.

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2; \quad (3)$$

Onde b_n são os coeficientes de regressão; Y_i as variáveis dependentes (resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (E), Módulo de Young (MY), solubilidade (S), PVA; X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes codificadas. Esta técnica visa determinar simultaneamente as variáveis de entrada que podem fornecer os níveis ideais de desempenho para uma ou mais respostas.

2.6 Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas dos biopolímeros foram avaliadas por testes de tração em uma máquina de ensaios (CT3, Brookfield, USA), com célula de carga de 25 kg, acoplada com garra TA-DAGA Dual Grip Assembly, segundo metodologia descrita pela ASTM D882-18 (2018) com adaptações de Bonomo et al. (2017). Para a prática do ensaio de tração, foram utilizados 5 corpos de prova (100mm de comprimento e 25mm de largura) para cada tratamento com formato recomendado pela norma ASTM para testes de filmes poliméricos e dimensões ajustadas às dimensões do equipamento utilizado.

Os mesmos foram fixados às garras do equipamento. Os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade constante de $0,4 \text{ mm.s}^{-1}$ e 100% de deformação até sua ruptura. Os parâmetros avaliados foram: Força máxima (N), módulo de Young (MY) e o percentual de alongamento (%).

O percentual de alongamento foi determinado pela Equação:

$$A\% = \frac{L_f - L_0 * 100}{L_0} \quad (4)$$

Onde: L_f é o alongamento final da amostra e L_0 o tamanho inicial da amostra.

A resistência à tração foi determinada pela Equação:

$$T = \frac{F}{S} \quad (5)$$

Onde: F é a última força máxima de ruptura e S é a área secção transversal.

O módulo de Young foi calculado a partir do coeficiente angular da porção linear da curva de tensão/deformação.

2.7 Caracterização dos biopolímeros produzidos: espessura e análise visual

A avaliação da Espessura dos filmes foi realizada após armazenamento dos filmes já secos por um período de 9 dias. Posteriormente, a espessura do filme foi medida usando um micrômetro digital (PIK B- Pantec) e os resultados foram expressos em milímetros (mm). Foram medidos dez pontos por repetição, considerando a espessura do filme como a média das dez leituras (SOBRAL, 1999). A avaliação visual dos filmes foi determinada segundo Sarantópoulos (2002). Os filmes foram cuidadosamente observados sob uma fonte de luz branca, sem o auxílio de ampliação, considerando os seguintes critérios: 1) formato e dimensões; 2) material com odor indesejável; 3) presença na superfície do material de: bolhas de ar, furos e cortes, amassamento, fraturas, má distribuição da espessura, sujidades, riscos, olho de peixe (massa globular pequena que não se misturou completamente ao material do filme).

2.8 Avaliação da permeabilidade dos filmes

A permeabilidade dos filmes foi determinada gravimetricamente, segundo teste da ASTM E 96-16 (2002) com modificações. O filme foi colocado em uma célula contendo sílica gel (UR= 0%; 0 mm Hg pressão de vapor), constituindo uma membrana. A célula então foi colocada dentro de um dessecador contendo água destilada (UR= 100%; 32,23 mmHg pressão de vapor), em sala climatizada a 22°C. A célula foi pesada em balança semi-analítica a cada 24 horas durante 15 dias (HENRIQUE, 2008). A permeabilidade foi avaliada em triplicata para cada repetição e calculada utilizando a Equação:

$$P_v = \frac{G \cdot V}{A \cdot T \cdot (P_1 - P_2)} \quad (6)$$

Onde: P_v é a permeabilidade ao vapor d'água ($\text{g} \cdot \text{mm} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{dia} \cdot \text{mm} \cdot \text{Hg})^{-1}$), G o peso ganho pela célula durante 24 horas (g), V a espessura média do filme (mm), A a superfície de permeação do filme (m^2), T o tempo (dias) e $(P_1 - P_2)$ o gradiente de pressão de vapor entre as superfícies do filme (32,23 mmHg)

2.9 Solubilidade

A solubilidade em água indica a capacidade dos filmes de dissolver-se em água e é uma ferramenta útil para determinar das condições de aplicação dos filmes. A solubilidade em água foi avaliada segundo a metodologia proposta por Gontard et al. (1992) onde corta-se as amostras em discos de 2 cm de diâmetro. Estes são colocados em um forno a 105 °C por 24 h, e pesados. Então, os filmes secos são imersos em recipientes com 50 mL de água. Estes foram agitados em uma incubadora shaker refrigerada a 150 rpm por 24 h a 25 °C. As amostras foram filtradas e, em seguida, a fração retida foi seca (105 °C por 24 h) para determinar a quantidade de material não dissolvido em água através da equação:

$$\text{Solubilidade \%} = (M_i - M_f) / (M_i) \cdot 100 \quad (7)$$

Onde: Solubilidade (%) é a porcentagem de material solubilizado, M_i a massa inicial da amostra (g) e M_f a massa final da amostra (g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da casca das amêndoas de cacau

Neste trabalho o subproduto utilizado foi a casca das amêndoas de cacau, cedida por fábrica de chocolate localizada na região sul da Bahia. Foram realizadas análises físico-químicas tais como, matéria seca (MS), proteína bruta (PB), fibra em detergente neutro (FDN), fibra em detergente ácido (FDA), extrato etéreo (EE), Cinzas, Lignina, Celulose e Hemicelulose (Tabela 4), para traçar a composição bromatológica, além de constatar se esse subproduto é uma promissora matéria prima para extração dos compostos com características lipídicas que possam a vim ser utilizados como aditivos na fabricação dos filmes.

Tabela 4. Caracterização química da casca das amêndoas do cacau

Parâmetros	% na casca das amêndoas de cacau
Matéria Seca	92,04±0,18
Proteína Bruta ^{1%}	25,39±0,41
Extrato Etéreo ^{1%}	19,89±0,73
Fibra em Detergente Neutro ^{1%}	28,62±1,72
Fibra em Detergente Ácido ^{1%}	23,73±3,99
Cinzas ^{1%}	6,20±0,09
Lignina ^{1%}	18,78±3,31
Celulose ^{1%}	4,95±0,69
Hemicelulose ^{1%}	4,89±2,90

Fonte: Próprio autor, 2019.

1% da MS (matéria seca);

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar que o farelo de cacau é um meio rico em nutrientes, com o resultado principalmente do extrato etéreo de 19,89% presente na composição. Desta forma o farelo da casca das amêndoas de cacau possui potencial satisfatório para ser utilizado como a matriz de extração de lipídios.

3.2 Identificação e quantificação dos ácidos graxos da fração lipídica

Os resultados das análises de identificação e quantificação de ácidos graxos (AG) da fração extraída da casca das amêndoas de cacau demonstram a presença de ácido araquídico (20:0) que compõe 36,88% do grupo de AG, além da presença de 31,69% de ácido γ -linolênico (18:3) e cerca de 22,90% de ácido cis-10-heptadecenóico (17:1) (Tabela 5). Levando em consideração o que foi exposto acima a afirmativo que a maior proporção presente é de ácidos graxos saturados. Espera-se, portanto que o impacto dessa composição nas propriedades dos filmes seja lhe conferir lipofilicidade suficiente para permitir a preparação de filmes mais resistentes quanto à solubilidade e diminuição da permeabilidade.

Por outro lado os ácidos graxos insaturados apresentam um maior grau de mobilidade devido às duplas ligações do que os ácidos graxos saturados, o que favorece a difusividade molecular da água na estrutura influenciando nas suas propriedades.

O perfil de AG analisado foi diferente do já mencionados em literatura, que citam a identificação e quantificação dos seguintes ácidos graxos: palmítico (16:0), margárico (17:0), esteárico (18:0), oleico (18:1n9c), linoleico (18:2n6), gama-linolênico (18:3n6), araquídico (20:0), alfa-linolênico - LNA (20:5n-3), behênico (22:0) e lignocérico (24:0) (LESSA, 2012). A composição observada nos AG da casca das amêndoas de cacau analisados pode ter sido afetada pelo processo de extração, fazendo com que poucos ácidos graxos resistam mais a esse processo que por tratar-se de um processo físico no qual se impede qualquer forma de oxidação, preserva os AG mais instáveis como ácidos graxos insaturados ácido γ -linolênico (18:3) e ácido cis-10-heptadecenóico (17:1). As propriedades funcionais dos filmes elaborados com lipídios dependem de propriedades específicas desse componente como suas estruturas químicas, polaridade e características da cadeia alifática (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Nesta perspectiva, a fração extraída de AG possui aqueles de cadeias longas. As cadeias lineares e com baixa saturação do ácido oléico e palmítico possibilita a livre rotação dos carbonos tornando essas estruturas mais flexíveis. Essa característica pode refletir na rigidez dos filmes (GALUS & KADZIŃSKA, 2015). Essas características podem conferir aos filmes melhores propriedades de barreiras de vapor d'água e diminuição da solubilidade em água.

Dessa forma, os ácidos graxos insaturados são hidrofóbicos e flexíveis e incorporados em matrizes hidrofílicas e altamente quebradiças por natureza, tendem a torná-la flexível e filmes hidrofóbicos.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos da fração extraída

Ácidos graxos	Conteúdo de ácido graxo (% de AG)
ácido cis-10-heptadecenoico C17:1	22,90%
ácido γ -linolênico C18:3n6	31,69%
ácido araquídico C20:0	36,88%

Figura 8: Cromatograma GC/FID da mistura padrão de FAMES de 37 componentes HP-FAP:Di:0,20mm,Comprimento:22 metros; filme ativo de polioli:0,33 micrômetros; T. máxima=250 graus.

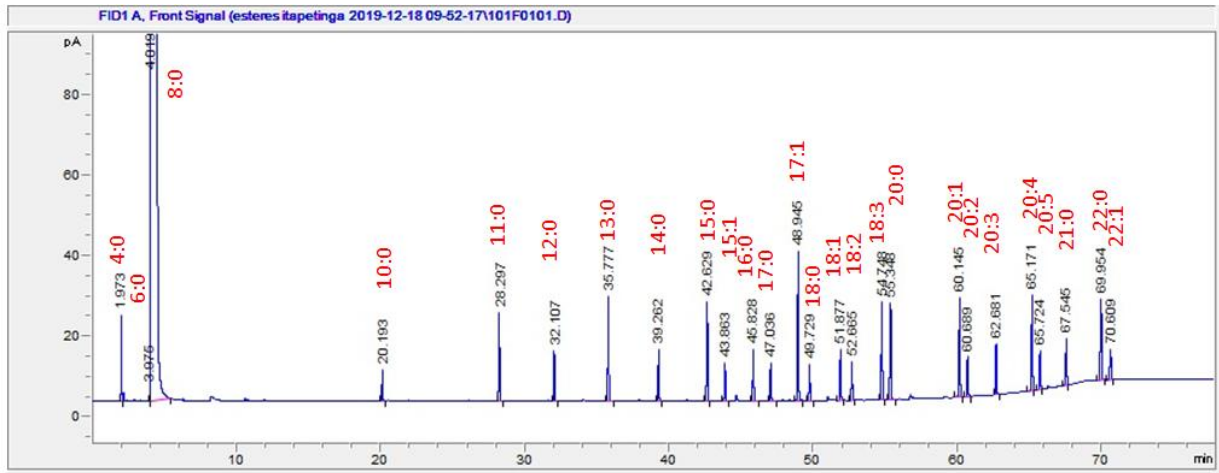
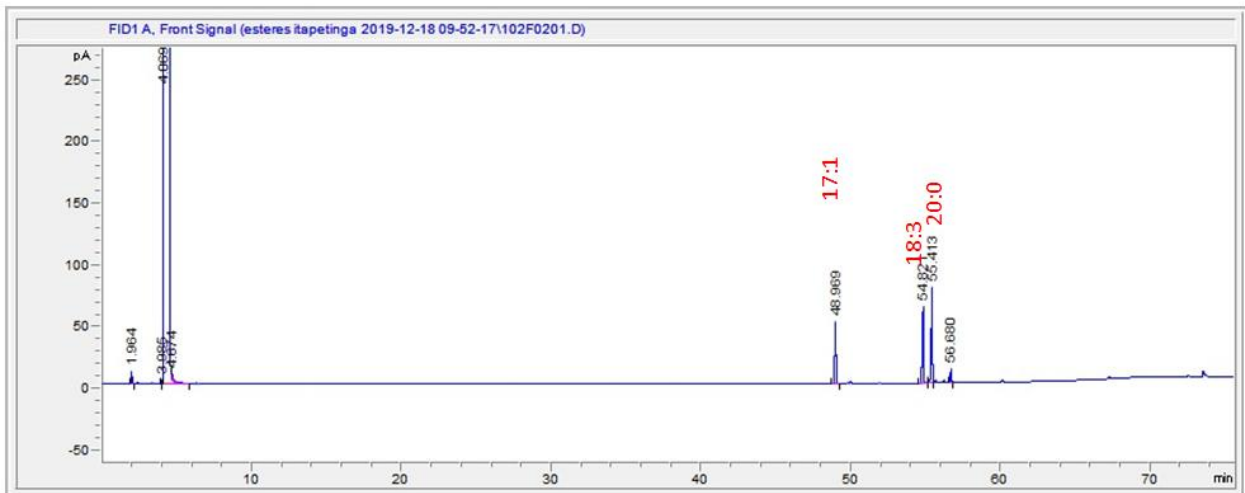


Figura 9: Cromatograma da amostra de ésteres após eliminação da fase aquosa



3.3 Avaliação visual e espessura dos filmes

Na Figura 10 estão apresentadas as imagens dos filmes produzidos. Em geral, os filmes produzidos se mostraram transparentes, odor típico de gordura oriunda do cacau, e se apresentaram contínuos, sem rachaduras ou poros, sem qualquer tipo de formação de partículas insolúveis, bolhas.

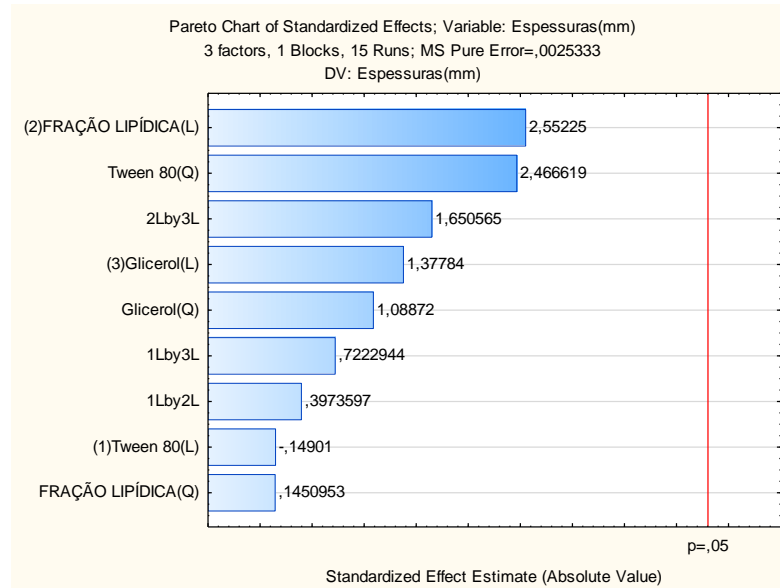
As espessuras dos filmes variaram de 0,12 a 0,36 mm, e houve diferença significativa entre as amostras como demonstrado na Tabela 6.

Figura 10: Aspecto visual dos filmes produzidos neste trabalho



Fonte: Próprio autor, 2019

Figura 11A: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise da Espessura



(L) representa Linear e (Q) representa Quadrática

As diferentes concentrações desses componentes nos filmes não causaram variações significativas ($Y=\bar{Y}$) nesse parâmetro como mostrado na Figura 11A.

4. Efeito da composição da mistura filmogênica na espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade (SOL%), módulo de Young (MY), alongamento (%E) dos filmes produzidos.

A Tabela 6 apresenta os resultados da matriz do planejamento experimental da produção dos filmes de PVOH com adição de Glicerol, Tw80 e Fração lipídica para as respostas consideradas, espessuras, permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade (SOL%), módulo de Young (MY), alongamento (%E).

Tabela 6. Resultados das análises de espessura, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade e mecânica (Tensão máxima, Módulo de Young e Alongamento percentual) dos filmes compostos de PVOH, fração lipídica da casca da amêndoa de cacau, glicerol e Tween 80.

Filmes	TW80	Fração lip.	Glicerol	Espessura média (mm)	PVA (g.mm/m ² . dia. KPa)	SOL (%)	Módulo de Young (mPa)	E (%)	T (mPa)*
PC1	0	0	0	0,15±0,02 ^{fg}	3,19 x 10 ⁻³ ±0,0004 ^{fg}	96,15	310,89	97,57±1,04 ^a	12,53±3,30 ^c
PC2	0	0	0	0,25±0,04 ^{bcd}	3,74 x 10 ⁻³ ±0,0003 ^{cdefg}	94,49	940,6	87,22±4,92 ^{ab}	13,19±3,31 ^{bc}
PC3	0	0	0	0,19±0,02 ^{defg}	4,47 x 10 ⁻³ ±0,0011 ^{cdefg}	94,92	1051,55	88,55±0,45 ^{ab}	21,28±1,60 ^a
F4	1	0	0	0,35±0,09 ^a	8,45 x 10 ⁻³ ±0,0004 ^a	8,25	318,81	86,17±9,94 ^{ab}	5,27±1,40 ^c
F5	0,5	0,866	0	0,35±0,04 ^a	5,62 x 10 ⁻³ ±0,0008 ^{bcd}	99,05	309,5	89,35±0,54 ^{ab}	9,44±1,40 ^{cde}
F6	0,5	0,289	0,817	0,25±0,03 ^{cde}	6,37x 10 ⁻³ ±0,0023 ^{bcd}	57,4	282,19	89,14±0,31 ^{ab}	6,86±1,09 ^{de}
F7	-1	0	0	0,27±0,02 ^{abcd}	7,07x 10 ⁻³ ±0,0018 ^{bc}	0,00	355,74	89,10±0,46 ^{ab}	7,55±1,84 ^{cde}
F8	-0,5	-0,866	0	0,13±0,01 ^g	3,11 x 10 ⁻³ ±0,0002 ^{fg}	71,49	783,34	79,73±12,39 ^{bc}	19,16±3,96 ^a
F9	-0,5	-0,289	-0,817	0,36±0,10 ^a	6,65 x 10 ⁻³ ±0,0013 ^{bcd}	99,85	2288,42	66,39±16,59 ^{cd}	11,37±1,17 ^{cd}
F10	0,5	-0,866	0	0,15±0,01 ^{fg}	4,39 x 10 ⁻³ ±0,0007 ^{cdefg}	96,76	467,24	97,56±1,63 ^a	18,52±2,87 ^{ab}
F11	0,5	-0,289	-0,817	0,18±0,01 ^{fgh}	3,53x 10 ⁻³ ±0,0009 ^{efg}	90,86	6192,32	61,13±8,94 ^d	18,86±1,58 ^{ab}
F12	-0,5	0,866	0	0,29±0,02 ^{abc}	3,98 x 10 ⁻³ ±0,0002 ^{defg}	96,58	480,58	97,51±0,24 ^a	11,75±0,89 ^{cd}
F13	0	0,577	-0,817	0,12±0,01 ^g	2,13x 10 ⁻³ ±0,0002 ^g	88,42	2924,48	83,42±13,59 ^{abc}	19,15±4,20 ^a
F14	-0,5	0,289	0,817	0,34±0,02 ^{ab}	1,03 x 10 ⁻³ ±0,0007 ^{ab}	73,28	375,31	97,71±1,24 ^a	7,63±1,02 ^{cde}
F15	0	-0,577	0,817	0,24±0,01 ^{cdef}	7,00 x 10 ⁻³ ±0,0010 ^{bcd}	0,99	385,25	97,37±1,57 ^a	9,20±0,68 ^{cde}

PVA: permeabilidade ao vapor de água; SOL: Solubilidade; T: Tensão Máxima; E: alongamento.

As mesmas letras na mesma coluna indicam que não há diferença significativa em $p \leq 0,05$ entre as médias obtidas pelo teste de Tukey

O módulo de Young dos filmes de PVOH- glicerol, Tw80 e fração lipídica ficaram com valores na faixa de (282,19-6192,32) mPa, alongamento de (61,13- 97,71%), tração de (5,27-21,28) mPa, PVA de ($1,03 \times 10^{-3}$ - $8,45 \times 10^{-3}$) g.mm/m². dia. KPa e solubilidade (0,00- 99,85%), conforme apresentado na Tabela 6.

A fim de visualizar como os parâmetros dos componentes (glicerol, Tween 80 e fração lipídica extraída da casca das amêndoas de cacau) das formulações afetaram as respostas de propriedades mecânicas dos filmes, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade, foi utilizado o gráfico de Pareto (Figura 11B-11F), onde pode-se observar mais claramente o efeito dos fatores estudados nas respostas consideradas, sendo que a linha vertical apresentada nas figuras representa o nível de 95% de significância ($p \leq 0,05$).

Pode-ser concluir que a adição de maiores quantidades de plastificante tornam os filmes mais flexíveis. Menores valores de tensão podem estar associados à estrutura molecular do glicerol, uma vez que este possui uma cadeia pequena e isto facilitaria sua inserção na rede polimérica. O Módulo de Young sofre influência direta com a adição de plastificante, isso porque o glicerol pode diminuir as propriedades, diminuindo a força do filme devido ao seu efeito plastificante (MUNTHOUB et al., 2011), ou seja, um pequeno percentual de glicerol como plastificante traz melhores efeitos as características mecânicas. Quanto ao alongamento máximo na ruptura, houve um aumento proporcional ao aumento da concentração de glicerol adicionado pelo menos, na grande maioria dos filmes produzidos.

A força dos filmes aumenta com o aumento do número de comprimento da cadeia de ácidos graxos, mas depois de certo limite diminui e o material novamente se torna quebradiço (MUNTHOUB et al., 2011).

O gráfico que apresenta o resultado da solubilidade em água dos filmes mostra que, aumentou mesmo que os lipídios possuam natureza hidrofílica. Isso pode também ter à ver com a inserção de porcentagem de glicerol tendo em vista que a elevação no coeficiente de difusão, provocada pelo aumento na quantidade de plastificante, pode ter sido uma das causas do aumento da solubilização dos filmes em água (KAUSHIK et al. 2010).

Figura 11B: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise da Tensão máxima

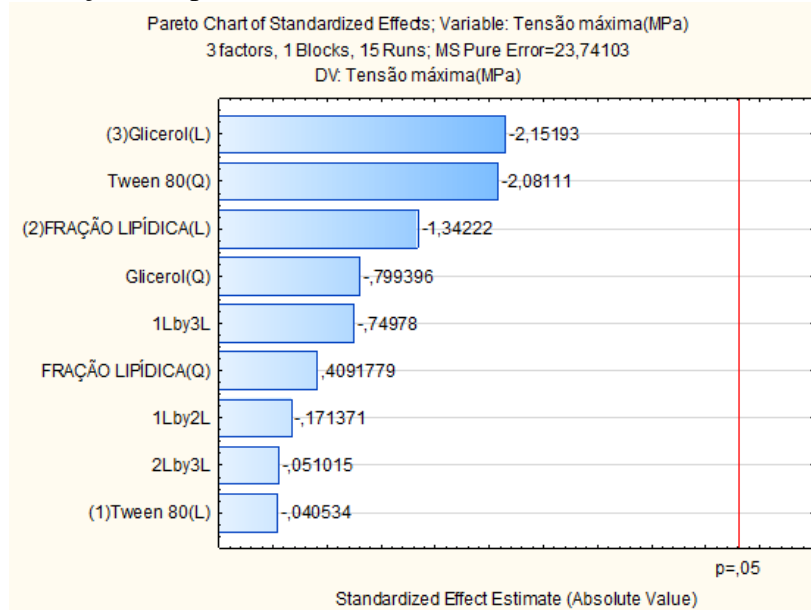
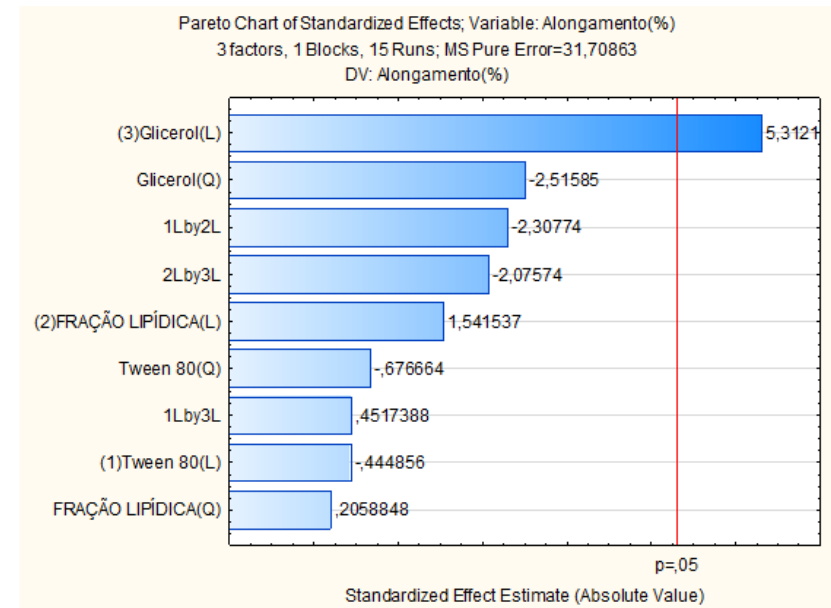


Figura 11C: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise do Alongamento



(L) representa Linear e (Q) representa Quadrática

Figura 11D: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise do Módulo de Young

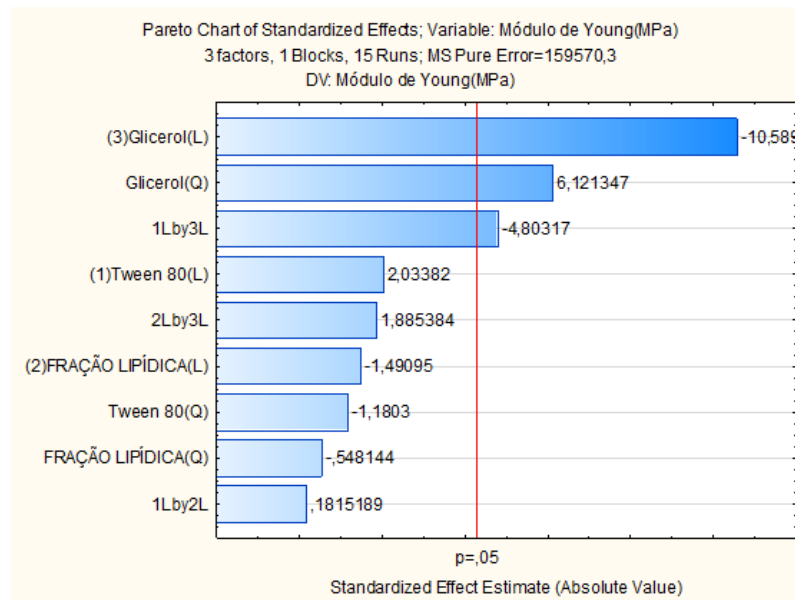
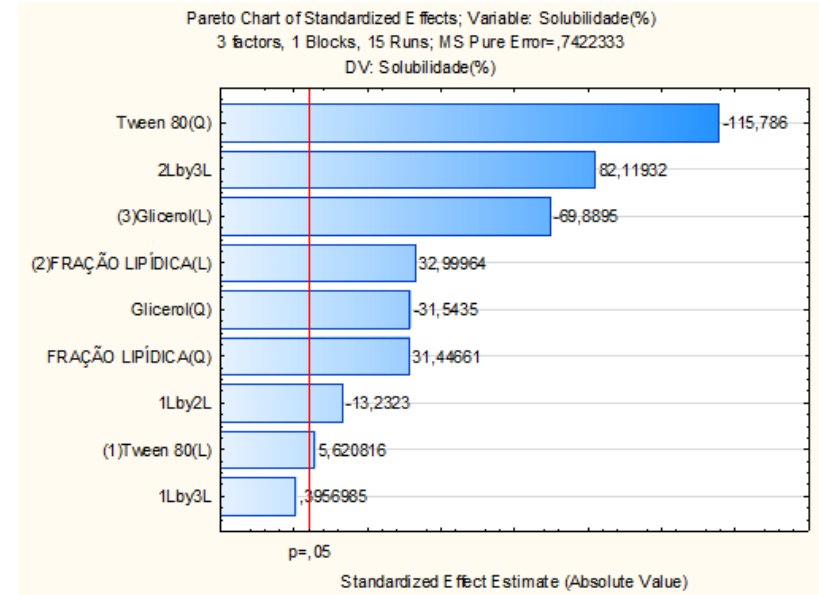
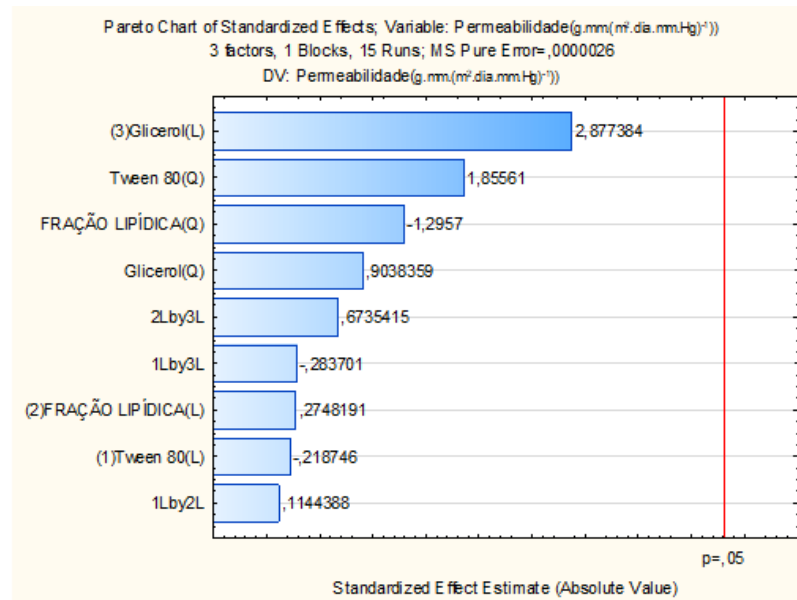


Figura 11E: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise da Solubilidade



(L) representa Linear e (Q) representa Quadrática

Figura 11F: Gráfico de Pareto - análise das variáveis e de suas interações para a análise da Permeabilidade vapor de água



(L) representa Linear e (Q) representa Quadrática

Com o auxílio dos gráficos de Pareto (Figuras 11B, 11C, 11 D, 11E e 11F) é possível notar que quando admitido um nível de confiança de 95% as relações entre as variáveis são representadas através da linha vertical delimitada.

Nas figuras 11B e 11F observa-se que não houve efeito significativo ($p > 0.05$) para as variáveis Tensão máxima e Permeabilidade a vapor de água em função das variáveis estudadas.

É observado, portanto que a solubilidade dos filmes produzidos não tiveram influência da interação Tw80xGlicerol. Apesar de se prever que com a incorporação de componentes hidrofóbicos na produção dos filmes propusessem filmes com menor afinidade pela água (YANG e PAULSON, 2000; ZAHEDI, GHANBARZADEH e SEDAGHAT, 2010; KOWALCZYK e BARANIAK, 2014). Porém o que foi visto é um comportamento diferente onde alguns filmes incorporados com uma concentração maior da fração lipídica apresentaram maior solubilidade do que os outros filmes contendo menor percentual incorporado. Esse comportamento pode ser explicado porque o surfactante (tween 80) pode aumentar a solubilidade dos filmes e as concentrações de lipídios adicionados em maior quantidade podem não ter sido capazes de se associar com a estrutura da matriz, tornando-a uma estrutura instável e assim mais suscetível a dissolução.

O que pode ser observado na permeabilidade dos filmes obtidos neste trabalho o agente hidrofóbico (fração lipídica) não teve efeito significativo. Isso se deve a dependência de vários outros fatores como: (i) a estrutura química dos componentes lipídicos adicionados (rearranjo e tamanho das cadeias de ácidos graxos), (ii) o grau de organização destes componentes, (iii) o espaço livre por qual a molécula de água pode permear (GALLO *et al.*, 2000; BERTAN *et al.*, 2005b; BRAVIN, PERESSINI e SENSIDONI, 2004) e (v) a natureza do surfactante utilizado (PENG, YIN e YUNFEI 2013; ANDREUCETTI *et al.*, 2011; BRAVIN, PERESSINI e SENSIDONI, 2004).

A figura 11C mostra que apenas o efeito do glicerol (linear) foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. As demais interações entre os fatores e os demais efeitos não foram significativos ($p > 0.05$).

Para avaliar quais fatores e interações devem ser descartados do modelo foi empregado o Método dos Melhores Subconjuntos, considerando apenas os efeitos significativos ($p < 0,05$),

foram ajustados por uma análise de regressão multivariada para modelos quadráticos (Equação 8), conforme apresentado no gráfico de pareto de seleção de fatores e interações que devem compor o modelo matemático, a maximização do valor de R^2 -ajustado. O R^2 -ajustado é calculado a partir do ajuste de R^2 de cada subconjunto do modelo considerando o número de variáveis do modelo e o tamanho da amostra.

O modelo matemático representativo da variável de resposta (y_1 -alongamento) em função dos fatores pode ser expresso pela equação 8.

$$y_1 = 19,80 * GL \quad (8)$$

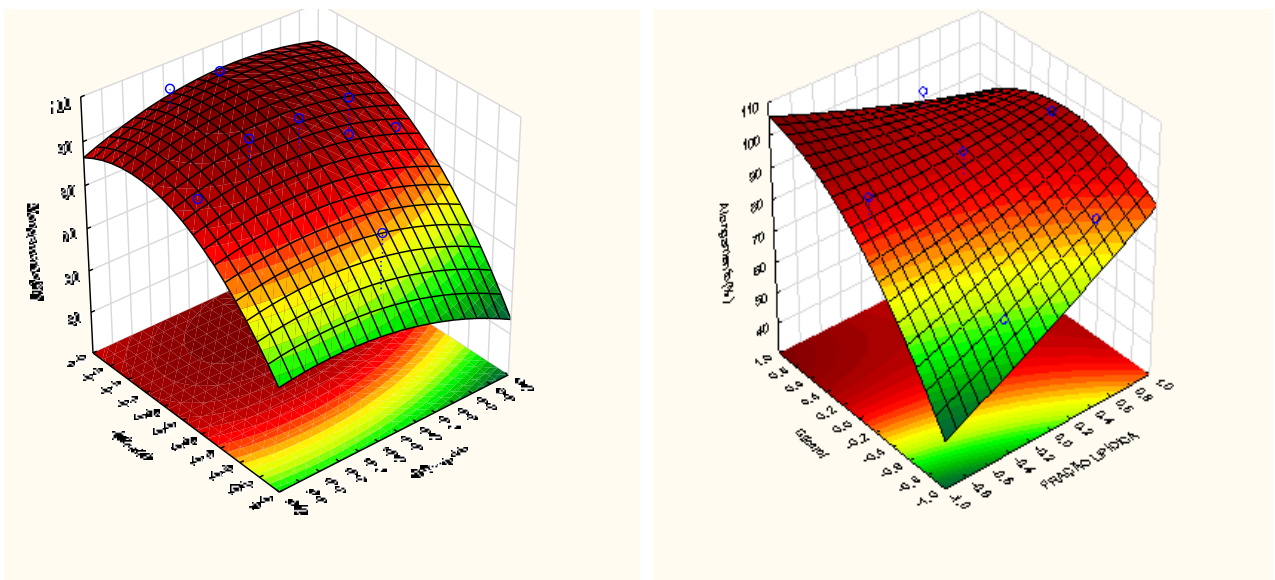
Onde:

GL = Glicerol

A figura 12 apresenta a superfície de resposta para o alongamento dos filmes em função da composição da mistura filmogênica.

Observa-se na figura 12 que a adição de glicerol aos filmes provoca um aumento no alongamento, isso é corroborado por Caetano et al. (2018) observaram que o acréscimo de óleo essencial de orégano e glicerol em filmes de amido de mandioca contribuiu para aumentar o alongamento. Não se observou um efeito de interação entre os demais aditivos.

Figura 11: Superfície de Resposta para Alongamento dos filmes



A figura 13 mostrou que o efeito do Glicerol (quadrático e linear) foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. Apenas a interação Tw80 x Glicerol, pode ser considerada significativa ao nível de 95% de confiança. As demais interações entre os fatores não foram significativas.

A equação 9 apresenta o modelo matemático que descreve o comportamento do Módulo de Young dos filmes em função da composição da mistura filmogênica: Fração lipídica, Glicerol e Tw80.

$$y_2 = 835,75 * GL + 278,92 * GL^2 + 1198,63 * TW * GL \quad (9)$$

Onde:

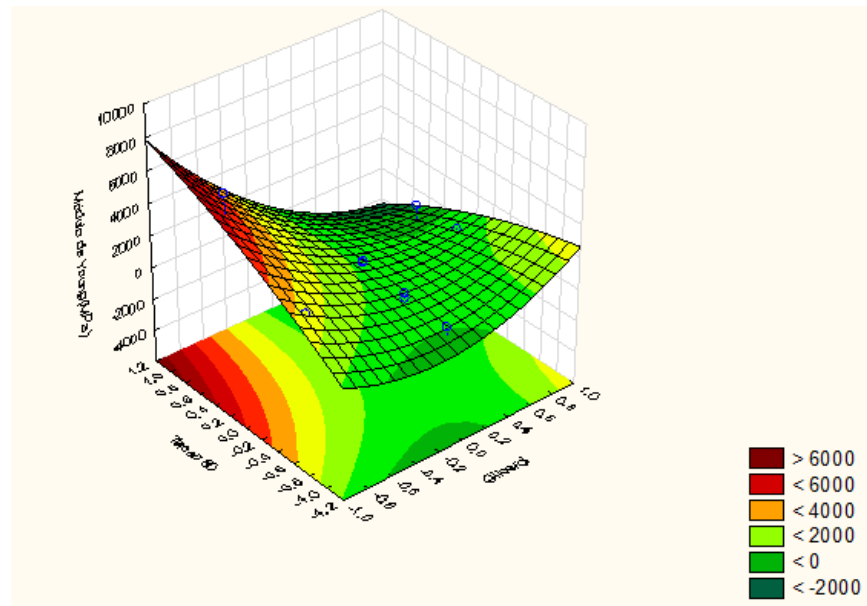
GL = glicerol

Tw = Tween 80

A figura 12 apresenta a superfície de resposta para o Módulo de Young dos filmes em função da composição da mistura filmogênica. O módulo de elasticidade ou Young pode ser associado com a mobilidade das cadeias poliméricas e a composição estrutural do polímero.

Observa-se na figura 12 que a adição de glicerol e Tween 80 aos filmes provocam um efeito significativo aumento no Módulo de Young, se observou também um efeito de interação entre os dois aditivos citados. É notado na figura 12 que quanto maior a concentração de Tween 80, maior foram os valores de Módulo de Young. O módulo de Young é um indicador da rigidez do material, para maiores valores, maior será a resistência do material a deformação plástica (SARANTÓPOULOS et al., 2002; SANTOS, 2015).

Figura 13: Superfície de Resposta para o Módulo de Young dos filmes



A figura 13 mostrou que os efeitos principais da fração lipídica, do glicerol e do Tw80 foram significativos em 95% ($p \leq 0,05$). As interações fração lipídica x Glicerol e Tw80 x fração lipídica, puderam ser consideradas significativas ao nível de 95% de confiança.

Os resultados obtidos para as respostas avaliadas foram ajustados considerando apenas os efeitos significativos ($p < 0,05$), conforme apresentado no gráfico de pareto da figura 14. A equação 10 apresenta o modelo matemático que descreve o comportamento da solubilidade dos filmes em função da composição da mistura filmogênica: Fração lipídica, Glicerol e Tw80.

$$y_3 = 131,25 - 518,817 * TW + 161,887 * TW^2 + 69,17 * FL - 8,244 * FL^2 + 54,728 * GL + 3,094 * GL^2 + 10,133 * TW * FL - 19,138 * FL * GL \quad (10)$$

Onde:

Tw = Tween 80

GL= glicerol

FL= fração lipídica

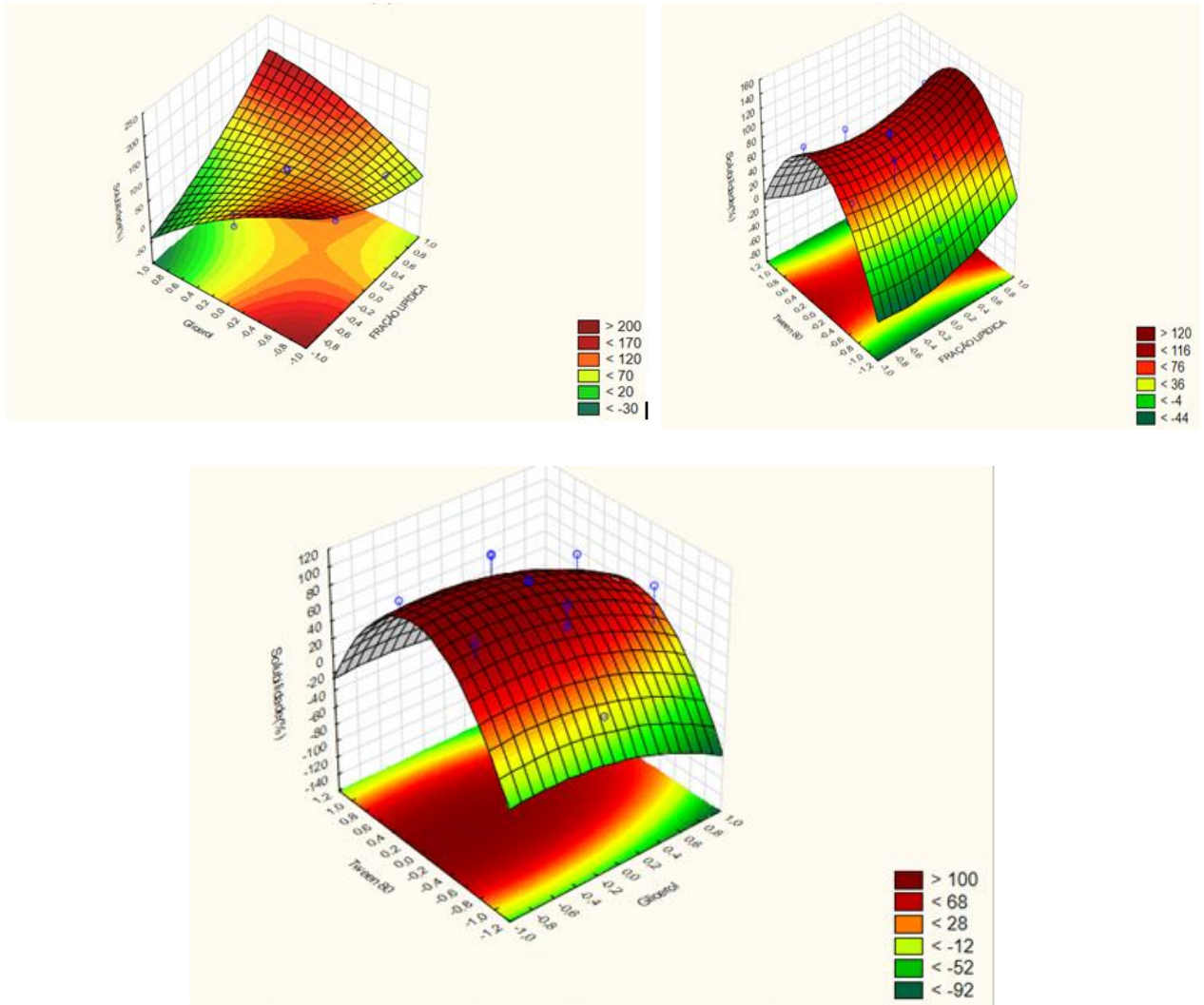
A figura 13 apresenta a superfície de resposta para a solubilidade dos filmes obtidos em função da composição da mistura filmogênica.

Observa-se na figura 13 que todos os aditivos provocam um efeito significativo na solubilidade, se observou também um efeito de interação entre o Tween 80 x Fração lipídica e Fração lipídica x Glicerol. Era esperada uma redução da taxa de solubilidade por conta da presença da porção hidrofóbica do surfactante (RHIM *et al.*, 2002) já que a incorporação de lipídios a solução filmogênica tende a introduz uma componente que não é favorável a interação com a água devido aos efeitos hidrofóbicos. Entretanto, esse efeito não foi verificado, possivelmente porque o Tween 80 tem caráter hidrofílico. Ao adicionar a fração lipídica e o Tween 80 os mesmos podem se posicionar na estrutura e não se ligar aos demais constituintes, podendo ocorrer a formação de espaços pelos quais a água pode permear pela estrutura com mais facilidade. O uso de plastificantes como o glicerol também aumenta a afinidade dos filmes com a água (MALI *et al.*, 2004, CHANG *et al.*, 2006; GODBILLOT *et al.*, 2006, MÜLLER *et al.*, 2008).

Portanto, a introdução de lipídios introduz dois efeitos opostos com relação a interação com a água e conseqüentemente com a solubilidade. Neste estudo, mostra-se que as concentrações utilizadas de fração lipídica adicionada à solução filmogênica, não foram o suficiente para compensar em um resultado em que houvesse uma expressiva diminuição dos valores de solubilidade, essa continuidade de maiores valores para a solubilidade na maioria dos filmes também se deve a redução da tensão superficial da solução, devido uma maior quantidade de agente emulsionante (Tween 80). É provável a formação de micelas, que são moléculas anfipáticas que possuem porções hidrofílicas posicionadas para a parte externa da molécula, resulte em uma maior interação com água (DE GUSMÃO *et al.*, 2010; RUFINO *et al.*, 2011).

Essa alta solubilidade de filmes pode ser uma alternativa para a aplicação em produtos que precisem de uma anterior hidratação para assim ser consumido ou na cobertura de sementes agrícolas que necessitam de rápida germinação ou como carreadores de aditivos necessários ao crescimento das plantas (BATISTA *et al.*, 2005).

Figura 14: Superfície de Resposta para Solubilidade dos filmes



Cabe salientar que mesmo com a utilização do gráfico de Pareto ofereça uma relevância no âmbito científico e tecnológico por se utilizar ferramentas quimiométricas desde a produção até a análise dos materiais produzidos, os resultados obtidos neste trabalho no que tange a associação da metodologia de superfície de respostas à matriz de planejamento Doehlert não permitiu uma otimização rápida e eficiente de variáveis envolvidas na produção dos filmes de PVOH com aditivos de fração lipídica, glicerol e Tween 80.

4. CONCLUSÕES

Foi possível a elaboração de filmes plásticos com as adições da fração lipídica extraída da casca das amêndoas de cacau, do glicerol e do Tween 80 a base de PVOH como a matriz polimérica. A casca das amêndoas de cacau apresentou um resultado de 19,89% presente de extrato etéreo na sua composição, o que justifica a sua utilização para a produção dos filmes com o propósito de adição de lipídios.

A análise das variáveis e de suas interações para a análise da Tensão máxima e permeabilidade através dos gráficos de Pareto mostraram que as funções quadráticas, lineares ou da interação das variáveis independentes (fração lipídica extraída da casca das amêndoas de cacau, glicerol e Tween 80). Para o Alongamento mostrou que apenas o efeito do glicerol (linear) foi estatisticamente significativo a um nível de confiança de 95%. Já para o Módulo de elasticidade foi demonstrado que a adição de glicerol e Tween 80 aos filmes provocam um efeito significativo aumento desde Módulo, se observou também um efeito de interação entre o glicerol e Tween 80. Para a solubilidade dos filmes produzidos todos os aditivos provocam um efeito significativo, observando-se também um efeito de interação entre o Tween 80 com a fração lipídica e fração lipídica com o glicerol. O esperado era que a fração lipídica contribuísse para redução dos parâmetros de permeabilidade e solubilidade devido ao seu caráter hidrofóbico, entretanto além dos componentes o resultado depende da interação dos compostos e da sua distribuição na matriz. Porém, os valores obtidos em alguns filmes onde tiveram diminuição no seu percentual de solubilidade podem ser considerados satisfatórios considerando que existe uma alta solubilidade de filmes produzidos à base de PVOH.

A partir das metodologias utilizadas neste trabalho, foi possível a produção e caracterização de filmes plásticos com incorporação de uma fração lipídica extraída da casca das amêndoas de cacau nunca sido relatada em outras literaturas. Portanto, a utilização do gráfico de Pareto aplicado a filmes de relativo baixo custo fez com que o trabalho ofereça uma relevância no âmbito científico e tecnológico na medida em que empregou ferramentas quimiométricas desde a produção até a análise dos materiais produzidos. Entretanto, os resultados obtidos sugerem que a metodologia de superfície de respostas associada à matriz de planejamento Doehlert não permitiu a otimização rápida e eficiente de variáveis envolvidas na produção dos filmes deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasil), por seu importante apoio financeiro e a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia por toda oportunidade de realização do estudo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC International Official Methods of analysis of AOAC International. AOAC International. 2006.

ARAÚJO J. M. Químicas de Alimentos. Teoria e Prática. Editora UFV. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

ARLORIO, M., COÏSSON, J. D., Travaglia, F., VARSALDI, F., MIGLIO, G., LOMBARDI, G., et al. (2005). Antioxidant and biological activity of phenolic pigments from *Theobroma cacao* hulls extracted with supercritical CO₂. **In Food Research International**, 38 pp. 1009 e 1014).

ASHOK, A.; ABHIJITHA, R.; REJEESH, C. R. Material characterization of starch derived biodegradable plastics and its mechanical property estimation. **Materials Today: Proceedings**. v. 5, p. 2163–2170, 2018.

AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact - A review. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 52, p. 109–122, 2016.

BANNON, C. D., CRASKE, J. D., HAI, N. T., HARPER, N. L., O'ROURKE, K. L. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. II. methylation of fats and oils with boron trifluoride methanol. **Journal of Chromatography**, n. 247, 63-69p, 1982.

BASIAK, E. et al., A Effect of oil lamination between plasticized starch layers on film properties. **Food Chemistry**, 2015.

BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes a base de pectina.. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas , v. 25, p. 781-788, dez. 2005.

BERTAN, L. C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos à base de gelatina, ácidos graxos e breu branco. 2003. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BERTAN L.C, Fakhouri F.M, Siani A.C, et al. Influence of the addition of lauric acid to films made from gelatin, triacetin and a blend of stearic and palmitic acids. **Macromol Symp**. 2005;229(1):143–149.

BONOMO, R. C. F. et al. Effect of the Incorporation of Lysozyme on the Properties of Jackfruit Starch Films. *J Polym Environ*. v. 26, p. 508–517, 2017.

CAETANO, K. S. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds.

Food Packaging and Shelf Life. v. 16, p. 138–147, 2018.

CEPLAC, 2001. **Sistema de produção de cacau para a Amazônia brasileira**. CEPLAC, Belém, 125p.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A.; SEOW, C. C. Interactive plasticizingantiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 1-8, 2006.

CHARLON M., HEINRICH B., MATTER Y., COUZIGNÉ E., DONNIO B., AVÉROUS L., **Eur Polym J** 61197–205, 2014.

CHEN, H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 78, n. 11, p. 2563-2583, 1995.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassavastarch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**. v. 38, p. 20-27, 2014.

DE GUSMAO C. A. B.; RUFINO, R. D.; SARUBBO, L. A. Laboratory production and characterization of a new biosurfactant from *Candida glabrata* UCP 1002 cultivated in vegetable fat waste applied to the removal of hydrophobic contaminant. **World J. Microbiology Biotechnology**, v. 26, p. 1683 – 1692, 2010.

FAKHOURI F.M, Fontes L.C.B, Innocentini-Mei L.H, et al. Effect of fatty acid addition on the properties of biopolymer films based on lipophilic maize starch and gelatin. **Starch Stärke**. 2009;61(9):528–536.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 487-492, 2012.

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

GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Journal of Food Science**. v. 65, n. 6, 2000.

GHASEMLOU A, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**. v. 98, p. 1117– 1126, 2013.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, p. 380-386, 2006.

GÓMEZ-ALDAPA, C. A.; VELAZQUEZ, G.; GUTIERREZ, M. C.; RANGEL-VARGAS, E.; CASTRO-ROSAS, J.; AGUIRRE-LOREDO, R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 239, p. 122027, 2020.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**. v. 57, n. 1, 1992

HAGER, A. S.; VALLONS, K. J. R.; ARENDT, E. K. Influence of gallic acid and tannic acid on the mechanical and barrier properties of wheat gluten films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 24, p. 6157–6163, 2012.

KAUSHIK, A., SINGH, M., VERMA G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw, **Carbohydr. Polym.** 82,337–345, 2010.

KECHICHIAN, V. et al. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT -Food Science and Technology**. v. 43, p. 1088-1094, 2010.

LESSA, O. A. **Estudo da fermentação do farelo de cacau por *Penicillium roquefortie* avaliação da composição química e atividade antioxidante: Dissertação Mestrado-Itapetinga:** Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156. 2010.

MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for starch-based films of Babassu isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**. v. 80, p. 143-152, 2019.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. A.; SOBRAL, P. J. A. **Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli(vinil álcool) plastificados com glicerol.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 28, p. 738-745, 2008.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MUNTHOUB, DAYANGKU & RAHMAN, Wan. Tensile and Water Absorption Properties of

Biodegradable Composites Derived from Cassava Skin/Polyvinyl Alcohol with Glycerol as Plasticizer. **Sains Malaysiana**. 40. 713-718, 2011

NAJAFABADI, H.; VOSSOUGH, M.; PAZUKI, G. Experimental study and thermodynamic modeling for purification of extracted algal lipids using an organic/aqueous two-phase system. **Journal The Royal Society of Chemistry**, : RSC Adv., 2015, 5, 1153, 2014.

NATTHAKAN R., Robert Molloy & Runglawan Somsunan (2018): Preparation and property testing of polymer blends of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) plasticised with long-chain fatty acids, **Plastics, Rubber and Composites**, DOI: 10.1080/14658011.2018.1443875

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

PICCHIO, M. L.; LINCK, Y.G.; MONTI, G. A.; GUGLIOTTA, L. M.; MINARI, R.J.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. Food Hydrocolloids Casein films crosslinked by tannic acid for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 84, n. April, p. 424–434, 2018.

PLASTICS EUROPE. Plastics – the Facts 2018 - An analysis of European plastics production, demand and waste data, 2018.

PUSCASELU R., GUTT G. E AMARIEI S., "Biopolymer-Based Films Enriched with Stevia rebaudiana Used for the Development of Edible and Soluble Packaging," **Coatings**, 2019.

RHIM, J. W.; GENNADIOS, A.; WELLER, C. L.; HANNA, M. A. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate. **Industrial Crops and Products**, v. 15, n. 3, p. 199-205, 2002.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 82, n. 2, p. 270–276, 2010.

RUFINO, R. D. et al. Antimicrobial and anti-adhesive potential of a biosurfactant Rufisan produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. **Colloids and Surfactantes B: Biointerfaces**, v. 84,

p. 1-5, 2011.

SANTOS, T. A. **Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido de jaca com incorporação de lisozima**. 2015. 64f. (Dissertação - Mestrado) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 267p. 2002.

SCHMIDT, V. C. R. et al. Barriers to water vapor and mechanical properties of starch films containing stearic acid. **Industrial Crops and Products**. v. 41, p. 227-234, 2013.

SIMIONATO, J. I., GARCIA, J. C., SANTOS, G. T., OLIVEIRA, C. C., VISENTAINER, J. V., SOUZA, N. E. Validation of the determination of fatty acids in Milk by gas chromatography. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 21, 520-524p, 2010.

SONG, X.; ZUOA, G.; CHENA, F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 107, p. 1302–1309, 2018.

TANG, X.; ALAVI, S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 85, p. 7 - 16, 2011.

VIEIRA M.G.A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: **A review**. **European Polymer Journal**. V. 47, p. 254–263, 2011.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação**. São Paulo: Varela, 2006. v. 1. 124 p.

YADAV, A.; MANGARAJ, S.; SINGH, R.; KUMAR DAS, S.; KUMAR, N.; ARORA, S. Biopolymers as packaging material in food and allied industry. **Int. J. Chem.** **2018**, 6, 2411–2418.

WANG, S.; REN, J., LI, W., SUN, R.; LIU, S. Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.103, p. 94-99; 2014.

WINKLER H., VORWERG, W., RIHM, R., **Carbohyd Polym**,102 941– 949,2014.