



Efeito plastificante do óleo babaçu (*Attalea speciosa*) em filme biodegradável à base de amido

Plasticizing effect of babassu oil (*Attalea speciosa*) on starch-based biodegradable film

L. H. S. Queiroz^{1*}; P. R. S. Ribeiro¹; A. L. F. Pereira²; V. K. G. Abreu²

¹Núcleo de Pesquisas Farmacêuticas e Química Analítica Aplicada – NUPFARQ, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Av. da Universidade, s/n, Bairro Bom Jesus, 65915-060, Imperatriz-MA, Brasil

²Laboratório de Química de Alimentos e Análise Sensorial – LAQUA, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Av. da Universidade, s/n, Bairro Bom Jesus, 65915-060, Imperatriz-MA, Brasil

*luis.queiroz@ufma.br

(Recebido em 31 de maio de 2023; aceito em 04 de novembro de 2023)

Embalagens e/ou revestimentos comestíveis feitos a partir de fontes renováveis são uma alternativa para aumentar a vida de prateleira de alimentos. O amido é uma substância que pode ser plastificada através da combinação com diferentes compostos orgânicos de baixa massa molecular, utilizado para revestir alimentos. Esses compostos, conhecidos como plastificantes, atuam na ruptura das ligações de hidrogênio, aumentando o volume do material. Isso resulta em uma maior mobilidade das cadeias de amido e na modificação da temperatura de transição vítrea (T_g). Elaboraram-se quatro formulações distintas de um filme polimérico a partir de uma solução aquosa composta por 5% de amido de babaçu, óleo de babaçu e sorbitol. Esses materiais foram caracterizados por difratometria de Raios X (DRX), termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os difratogramas das formulações do filme apresentaram deslocamentos e arredondamentos dos picos e uma diminuição da cristalinidade de acordo com aumento da concentração do óleo no meio. Verificou-se uma boa estabilidade térmica das formulações estudadas desse filme. O incremento da T_g indicou aumento da estabilidade do estado amorfo das amostras, verificando-se o efeito plastificante do óleo de babaçu. Dessa forma, este aumento está relacionado com uma maior faixa de temperatura de estabilidade em estado vítreo. Assim, devido as características visuais e térmicas, as formulações FT1 e FT2 são mais indicadas para aplicação em superfícies de alimentos como frutas *in natura*, com objetivo de manter as propriedades organolépticas e aumentar a vida de prateleira de alimentos.

Palavras-chave: filme polimérico, difratometria de Raios X, análise térmica.

Edible packaging and/or coatings made from renewable sources are an alternative for increasing the shelf life of food. Starch is a substance that can be plasticized by combining it with different low molecular mass organic compounds used to coat food. These compounds, known as plasticizers, act by breaking hydrogen bonds, increasing the volume of the material. This results in greater mobility of the starch chains and a change in the glass transition temperature (T_g). Four different formulations of a polymeric film were made from an aqueous solution composed of 5% babassu starch, babassu oil and sorbitol. These materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The diffractograms of the film formulations showed shifts and rounding of the peaks and a decrease in crystallinity as the concentration of oil in the medium increased. The thermal stability of the film formulations studied was good. The increase in T_g indicated an increase in the stability of the amorphous state of the samples, verifying the plasticizing effect of the babassu oil. Thus, this increase is related to a wider temperature range of stability in the glassy state. Therefore, due to their visual and thermal characteristics, the FT1 and FT2 formulations are more suitable for application on food surfaces such as fresh fruit, with the aim of maintaining the organoleptic properties and increasing the shelf life of food.

Keywords: polymeric film, X-ray diffractometry, thermal analysis.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de embalagens com materiais de fontes renováveis tem crescido nos

últimos anos, como a produção de filmes biopoliméricos ou revestimentos comestíveis. Essas embalagens são biodegradáveis e quando aplicadas na superfície do produto, atuam como uma barreira que possibilita uma melhor conservação dos alimentos, como frutas e vegetais minimamente processados [1, 2]. Esse revestimento pode diminuir as perdas de água, controlar a taxa de respiração do fruto, aumentar o brilho da superfície e até mesmo inibir o crescimento microbiano durante o armazenamento [3]. A utilização dessa categoria de material pode ser uma alternativa para diminuir os resíduos plásticos no ambiente, além de agregar valor às matérias-primas de baixo custo e prolongar a vida de prateleira dos alimentos [4, 5].

Dentre os polímeros utilizados nas formulações de embalagens biodegradáveis, destaca-se o amido por ser um polímero semicristalino com estrutura química geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ contendo amilose e amilopectina, e devido à sua abundância, baixo custo, renovabilidade e biodegradabilidade, é uma das matérias-primas mais utilizadas para formação de filmes comestíveis [6-9]. O amido de babaçu, extraído do mesocarpo do fruto, também pode ser empregado para obtenção de filmes [10]. O conhecimento da temperatura de gelatinização desse amido representa um estágio crucial nos processos de liquefação e sacarificação. Essa temperatura varia entre 63 °C e 73 °C, influenciada pelo considerável teor de amilose, levando à ocorrência de retrogradação e resultando na formação de um material com uma estrutura mais rígida. O baixo teor de amilose proporciona a formação de uma estrutura mais aberta que se desintegra em contato com água [11, 12].

O amido pode adquirir propriedades plásticas ao ser combinado com uma variedade de compostos orgânicos de baixa massa molecular. Esses compostos têm o potencial de eliminar as ligações de hidrogênio, aumentar o volume e promover maior mobilidade nas cadeias desse polissacarídeo [10, 13]. Pode ocorrer também uma variação na temperatura de transição vítrea (T_g) do material. A T_g tem sido extensivamente estudada em vários sistemas, abrangendo materiais de liga granular e estruturas amorfas, com foco na análise da estabilidade térmica de um composto orgânico particular [14]. As propriedades estruturais e funcionais dos filmes hidrofílicos são afetadas pela presença de água, que age como plastificante, aumentando a distância entre as cadeias, reduzindo a T_g e afetando a flexibilidade [15].

A produção de filmes eficientes depende da otimização das suas propriedades para aplicação industrial, de modo que o tipo e o conteúdo do plastificante interferem diretamente nestas propriedades [16]. Os plastificantes mais comuns empregados em filmes feitos à base de amido são o sorbitol e o glicerol [17]. O sorbitol, um açúcar de estrutura linear encontrado em diversas frutas e bagas, é utilizado como adoçante em vários produtos alimentícios [18]. Esse poliálcool é altamente estável podendo suportar temperaturas elevadas, não participa de reações de Maillard e interage com as cadeias de amido, possibilitando um acréscimo na mobilidade molecular, hidrofiliabilidade e permeabilidade ao vapor de água [16, 19, 20].

Os lipídeos também estão sendo amplamente utilizados como plastificantes em filmes baseados em hidrocolóides, devido a um papel significativo na influência das propriedades de barreira dos filmes. De modo geral, a permeabilidade ao vapor de água em uma camada lipídica tende a aumentar com a crescente polaridade, a diminuição do comprimento das cadeias de carbono, incremento do grau de insaturação e da presença de ramificações. Isso ocorre devido à maior mobilidade das cadeias, resultante dessas características [21]. Incorporar lipídeos na composição dos filmes leva a uma redução na permeabilidade ao vapor de água, desde que o teor de lipídeos não exceda 20%. No entanto, essa adição pode provocar uma diminuição nas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas (T_g) dos filmes poliméricos [22]. O óleo de babaçu, abundante em ácido láurico e tocoferóis, tem aplicações na alimentação humana, na fabricação de cosméticos e no processo de produção de biodiesel [23, 24]. O ácido graxo, presente no óleo de babaçu, apresenta diversas propriedades terapêuticas como atividades antimicrobianas, anti-inflamatórias e antitumorais [23].

Após a preparação de filmes poliméricos, é de suma importância caracterizá-los para melhor compreensão de suas características como morfologia e estabilidade térmica. Essas propriedades podem ser estudadas por difratometria de Raios X e termogravimetria (TG). Outras técnicas de análise térmica podem ser utilizadas para investigar eventos térmicos que ocorrem sem perda de massa como fusão e determinação da temperatura de transição vítrea em materiais amorfos. Nesse estudo, para investigar esses tipos de eventos térmicos, foram utilizadas as técnicas de

análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Diante do exposto, verificamos a influência desse óleo no filme de amido de babaçu, onde preparou-se quatro formulações com concentrações de 0%, 10%, 15% e 20% de óleo de babaçu. Realizou-se a caracterização no estado sólido por DRX e seu comportamento térmico foi investigado por TG-DTA e DSC.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Extração do amido de babaçu e produção do filme polimérico

A extração do amido foi realizada seguindo a metodologia proposta por Maniglia e Tapiá-Blácido (2016) [25] com algumas modificações. A farinha do mesocarpo de babaçu foi homogeneizada com solução de NaOH 0,25% (m/V) e refrigerada a 7 °C por 18 h. Após esse período, descartou-se o sobrenadante (parte líquida). O material decantado foi filtrado por uma peneira de 80 mesh e lavado quatro vezes com água destilada. Em seguida, iniciou-se um processo de branqueamento utilizando uma solução de NaOH 0,25% (m/V) e peróxido de hidrogênio H₂O₂ 30% (m/V) sob agitação mecânica por 2 h. Após essa etapa, foram realizadas várias lavagens com água destilada para obter a máxima separação do amido, permitindo-o decantar por aproximadamente 3 h. Por fim, a parte líquida foi descartada, e o amido úmido foi submetido a uma secagem a 40 °C por 6 h em uma estufa com circulação forçada de ar.

Após a extração do amido, prepararam-se quatro formulações do filme polimérico. Este foi produzido a partir de solução aquosa com amido de babaçu 5% (m/V), sorbitol 30% (m/m) e óleo de babaçu 0% (FT1), 10% (FT2), 15% (FT3) e 20% (FT4) (m/m). Os teores de sorbitol e óleo de babaçu foram determinados em relação à porcentagem de amido. A solução foi submetida à gelatinização em uma chapa aquecedora marca *BIOMIXER* modelo *78HW-1* sob agitação mecânica, e então resfriada em um banho de gelo até alcançar a temperatura final de 30 °C. Após esse processo, o produto foi espalhado em uma superfície plana para secagem por 24 h à temperatura ambiente (25 ± 1 °C). As amostras foram armazenadas em um dessecador a vácuo, e posteriormente, caracterizadas por difratometria de Raios X e por análise térmica utilizando as técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial simultâneas (TG-DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

O amido de babaçu, sorbitol e as quatro formulações do filme polimérico foram caracterizados por DRX em difratômetro *Rigaku* modelo *Miniflex II* (the Woodlans, Texas, USA), utilizando uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, e empregando radiação Cu K α (com comprimento de onda de 1,5418 Å), os padrões de difração foram adquiridos a temperatura ambiente (25 ± 1 °C). As medidas foram coletadas no intervalo de 7° a 45° (2 θ), com um passo angular de 0,02° e um tempo de contagem de 2 segundos por aquisição. O grau de cristalinidade foi determinado com a razão entre a área cristalina e a área total do difratograma [6].

2.4 Análise térmica

2.4.1 Termogravimetria, termogravimetria derivativa e análise térmica diferencial (TG/DTG-DTA)

As curvas TG-DTA do amido de babaçu, do óleo de babaçu, do sorbitol e das quatro formulações do filme polimérico foram simultaneamente registradas utilizando um analisador térmico marca *Shimadzu Instruments* modelo *DTG-60* (Columbia, EUA) equipado com uma balança do tipo "Top plan" de guia diferencial paralela. Realizaram-se ciclos individuais de

aquecimento até atingir 600 °C, em uma atmosfera dinâmica de ar sintético com uma vazão de 100 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O suporte de amostra foi feito de α -alumina, e as amostras tinham massas aproximadas de 6,00 mg. O programa TA60, versão 2.2, foi utilizado para determinar a curva DTG, interpretar as mudanças nas perdas de massa e identificar as diferenças de temperatura (curva TG-DTA) (*Shimadzu Instruments*, Columbia, USA).

2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC do amido de babaçu, do óleo de babaçu, do sorbitol e das quatro formulações do filme polimérico foram realizadas em um analisador térmico marca *Shimadzu Instruments* modelo *DSC-60* (Columbia, EUA). Foram executados ciclos de aquecimento individuais dentro da faixa de temperatura de estabilidade de cada composto, em uma atmosfera dinâmica de ar sintético com uma vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio com tampas prensadas, e um cadinho de alumínio semelhante, porém vazio, foi usado como referência. O equipamento foi calibrado previamente para temperatura e energia, utilizando o ponto de fusão e entalpia do índio metálico ($T_{onset} = 156,4$ °C; $\Delta H_{fus} = 28,5$ J/g) com uma pureza de 99,99% como padrão. Os fatores de correção foram determinados conforme os procedimentos e especificações do fabricante. Todas as medidas foram realizadas à pressão atmosférica, utilizando massas em torno de 5,00 mg. A determinação dos parâmetros termodinâmicos (curva DSC) foram realizados utilizando o programa TA60, versão 2.2 (*Shimadzu Instruments*, Columbia, USA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Filme do amido de babaçu

Para investigarmos o efeito plastificante do óleo de babaçu no filme polimérico produzido nesse estudo, o teor de sorbitol foi fixado para todas as formulações (30%). O sorbitol foi escolhido pelas boas características mecânicas que os filmes plastificados com esse poliálcool apresentam em relação aos que utilizam glicerol. Segundo Lim et al. (2020) [26], o sorbitol interage menos com as moléculas de água no amido do que o glicerol, devido à interação entre o amido e o sorbitol proveniente da sua semelhança estrutural. Os autores observaram que o filme de amido de mandioca plastificado com alto teor de glicerol apresentou baixa resistência à tração, uma vez que as ligações intermoleculares formadas entre o amido e o plastificante glicerol eram instáveis, resultando em um filme quebradiço. A Figura 1 apresenta o aspecto visual das formulações do filme polimérico produzido nesse estudo.

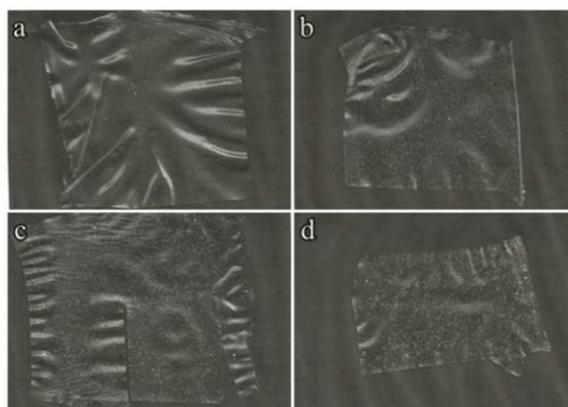


Figura 1: Filme de amido de babaçu com concentração de óleo variando de: (a) 0%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 20%.

De modo geral, os filmes produzidos apresentaram características visuais adequadas como uniformidade e transparência, sendo o FT1 mais transparente e uniforme. Entretanto, quando há um acréscimo do óleo de babaçu no meio, observa-se um aumento gradual da opacidade, decorrente da formação de bolhas ao longo do material, que compromete a uniformidade para as demais formulações do filme (FT2, FT3 e FT4). Perez-gago e Krochta (2001) [27] constataram que filmes à base de isolado proteico do soro do leite com baixo teor de lipídeos e tamanho reduzido apresentaram transparência. Contudo, à medida que o tamanho e o conteúdo lipídico aumentaram, os filmes tornaram-se mais opacos.

Os filmes biopoliméricos podem ser aplicados na superfície de alimentos *in natura* por serem incolores, inodoros, insípidos, atóxicos e biodegradáveis [28, 29]. Chenchen Cai et al. [30] prepararam filmes de amido contendo microcápsulas de óleo essencial de tomilho e observaram efeitos na qualidade e propriedades físico-químicas da manga. Fonseca-García et al. [31] prepararam uma embalagem biodegradável à base de amido, quitosana e o poloxâmero F127, e relataram que os filmes obtidos foram mais homogêneos com aumento da concentração do poloxâmero, melhorando também propriedades como a capacidade da barreira de vapor de água e o comportamento mecânico dos filmes, possibilitando sua aplicação na área alimentícia.

3.2 Difratomia de Raios X (DRX)

Os difratogramas do amido de babaçu, do sorbitol e das formulações do filme são mostrados na Figura 2. O difratograma do amido de babaçu evidenciou que o composto apresenta estrutura cristalina do tipo B com sistema cristalino hexagonal, que também pode ser encontrado em amido extraído de sementes de leguminosas e do farelo de banana-verde [25]. Foram observados quatro picos cristalográficos no difratograma do amido de babaçu (Figura 2), os mais acentuados em $15,13^\circ$, $17,05^\circ$ e $22,89^\circ$ (2θ) e com menor intensidade em $11,4^\circ$ (2θ). Esse material apresenta um difratograma típico de material semicristalino, com uma parte amorfa (ausência de picos) e outra parte cristalina.

Os grânulos de amido apresentam três estruturas cristalinas distintas (A, B e C), e suas diferenças estão relacionadas principalmente aos cristais das cadeias de amilopectina, que possuem estrutura de dupla hélice. No tipo A, os cristais de dupla hélice apresentam estrutura pertencente ao sistema cristalino monoclinico; as estruturas do tipo B são do sistema cristalino hexagonal e nas estruturas do tipo C, consistem em uma mistura das estruturas do tipo A e B [7]. Essas estruturas podem ser encontradas em amidos de cereais, tubérculos e leguminosas, respectivamente [32].

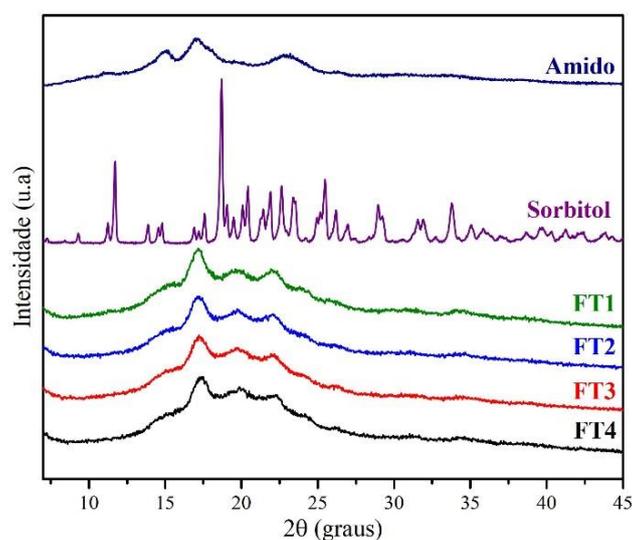


Figura 2: Difrátograma do amido de babaçu, plastificante sorbitol e do filme com diferentes concentrações de óleo de babaçu (0, 10, 15 e 20%).

Por meio do difratograma do sorbitol apresentado na Figura 2 e com auxílio do refinamento da Figura 3 foi possível confirmar que o composto se apresenta em sua forma Γ com principais picos em $7,40^\circ$, $9,47^\circ$, $11,86^\circ$, $14,00^\circ$, $14,80^\circ$, $18,85^\circ$ e $20,54^\circ$ (2θ). Na literatura são relatadas sete formas polimórficas do plastificante sorbitol, caracterizadas pela técnica de DRX. Os polimorfos dessa substância química são: dois solvatos (chamados hidratos I e II) e cinco anidros (chamados A, B, Γ , Δ e E) [33]. O difratograma foi refinado utilizando a célula unitária do banco de base cristalográficas com código GLUCIT03 [33].

A Figura 3 mostra o refinamento do sorbitol ajustado pelo método de refinamento de estruturas cristalinas (método de Rietveld) sendo possível observar que a concordância entre as intensidades observadas e calculadas foram aceitáveis, apresentando bom ajuste com valores médios de índice de perfil ponderado ($R_{wp} = 8,37\%$), valor estatisticamente esperado ($R_p = 6,26\%$) e índice de qualidade ($S = 1,77$). Durante o refinamento, o valor de R_{wp} pode variar na faixa de 10-20%. Para o S, quando seus valores se aproximarem de 1,0 significa que o R_{wp} atingiu o R_p para o dado experimental (difratograma do sorbitol – Figura 2), e tem-se um padrão de difração de Raios X ajustado para a molécula em análise [34].

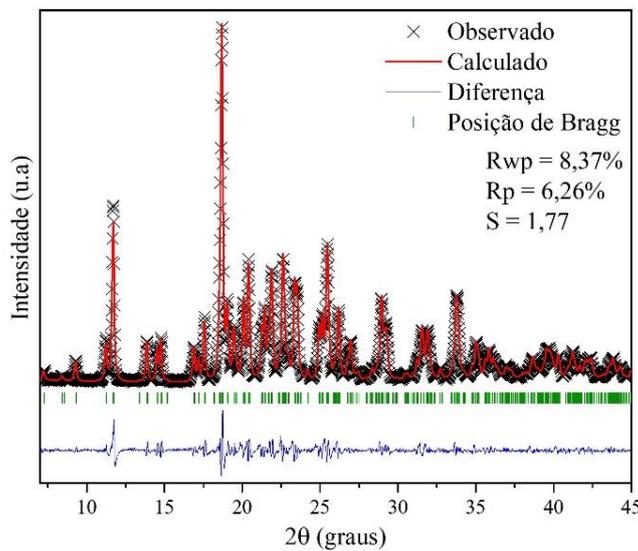


Figura 3: Difratograma do sorbitol (forma Γ) ajustado pelo método de refinamento de estruturas cristalinas (método de Rietveld).

Os difratogramas do filme de amido de babaçu apresentam picos característicos do amido. Foram observados quatro picos em torno de $15,00^\circ$, $17,18^\circ$, $19,70^\circ$ e $22,14^\circ$ (2θ) para todas as preparações realizadas. Esses valores indicam um deslocamento e um arredondamento dos picos cristalográficos observados nos difratogramas das formulações do filme em comparação com os picos do amido nativo. Essas alterações são resultado do processo de gelatinização devido à presença de água, óleo de babaçu e sorbitol. Um comparativo do grau de cristalinidade dos compostos formadores e das formulações do filme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação do grau de cristalinidade do filme com a variação da concentração de óleo de babaçu.

Composto	Grau de cristalinidade (%)
Sorbitol	80,84
Amido de babaçu	15,20
FT1	13,14
FT2	10,83
FT3	9,97
FT4	8,00

A parte cristalina observada nos difratogramas das formulações do filme polimérico apresentados da Figura 2 pode ser atribuída aos grânulos da amilopectina, enquanto a parte amorfa no amido granular está relacionada com a amilose. Nos filmes produzidos com amido, a cristalização da amilose acontece rapidamente devido à sua cinética mais acelerada em comparação com a amilopectina, atribuída à sua estrutura linear. Assim, a formação das estruturas cristalinas no filme de amido é influenciada pela proporção entre amilose e amilopectina, juntamente com as condições de armazenamento, tais como o tempo, temperatura e umidade [35]. O grau de cristalinidade do amido calculado por DRX varia de 15% a 45%, dependendo da presença dos seus polissacarídeos e de compostos secundários [7]. Comparando os graus de cristalinidade das amostras, podemos verificar que área cristalina dos filmes poliméricos diminuem proporcionalmente com o aumento da concentração de óleo babaçu.

3.3 Análise térmica

As Figuras 4 e 5 mostram as curvas TG/DTG-DTA e DSC do amido de babaçu, do óleo de babaçu e do sorbitol, respectivamente. As curvas TG/DTG do amido de babaçu (ver Figura 4a) apresentaram três estágios de perda de massa. A primeira etapa acontece na faixa de temperatura de 20 a 124 °C, com uma perda de massa total de 11,4%, atribuída à desidratação da amostra. Na curva DTA, o primeiro evento corresponde à zona de gelatinização do amido. Este processo inicia em 20,5 °C (T_{onset}) e atinge sua temperatura de pico em 55,8 °C (T_{peak}). Durante a gelatinização do amido, observa-se a perda da estrutura organizada, inicialmente nas áreas amorfas devido à fragilidade das ligações de hidrogênio. Posteriormente, essa mudança ocorre nas áreas cristalinas, que são altamente ordenadas devido às fortes ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Este evento é observado na curva DSC do amido de babaçu (Figura 5) como uma endoterma que inicia em 26,9 °C e sua T_{peak} ocorre em 71,3 °C. A temperatura de transição vítrea desse material foi observada em 168,1 °C (T_g).

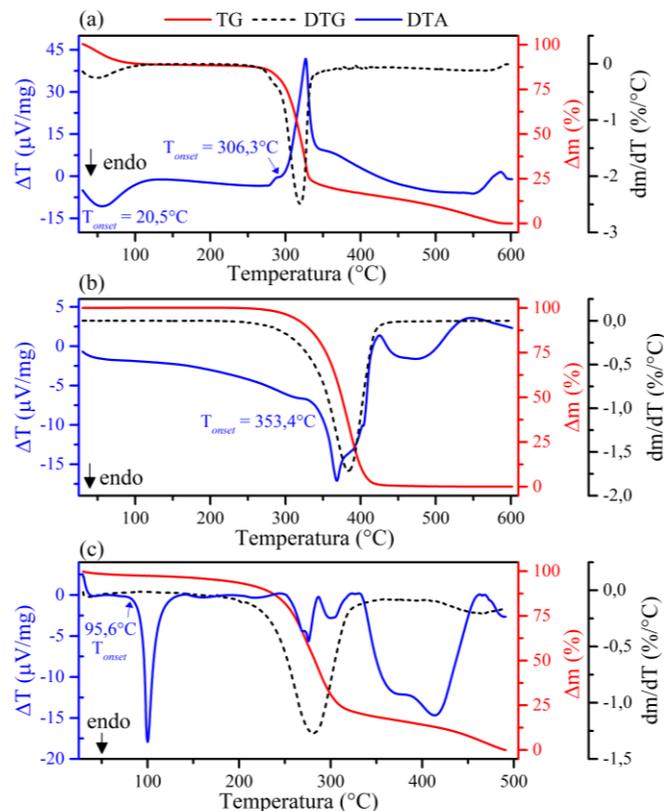


Figura 4: Análise térmica por TG/DTG-DTA dos compostos formadores do filme polimérico: (a) amido de babaçu, (b) óleo de babaçu e (c) plastificante sorbitol.

O segundo estágio de perda de massa observado na curva TG/DTG do amido de babaçu (Figura 4a) está atribuído a degradação do material orgânico com perda de 66,1% da massa total. A faixa de temperatura desse estágio ocorre entre 250-346 °C, e a temperatura de início representa a estabilidade térmica desse amido (250 °C). A degradação em altas temperaturas resulta na quebra aleatória das ligações C-C das moléculas orgânicas, impactando as cadeias moleculares e/ou poliméricas do composto, levando à formação de unidades monoméricas. O terceiro estágio de perda de massa ocorre após 420 °C, com perda de 13,6% da massa total e faixa de temperatura entre 450-600 °C, atribuída à decomposição de resíduos carbonáceos oriundos do evento de decomposição térmica. Os dois últimos estágios de perda de massa do amido de babaçu ocorrem em temperaturas não utilizadas na indústria de alimentos para aplicação de filme polimérico em superfícies de frutas, por exemplo. Entretanto, é importante caracterizar todos os eventos térmicos dos compostos formadores para melhor compreensão dos eventos térmicos apresentados pelas formulações do filme produzido nesse estudo.

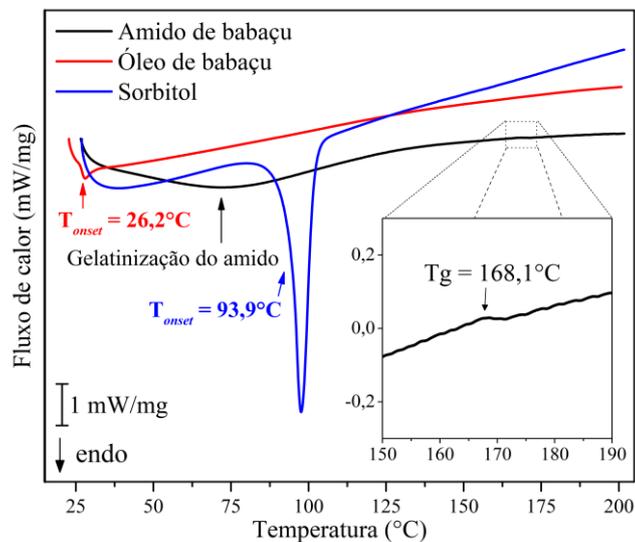


Figura 5: Análise térmica por DSC dos compostos formadores do filme polimérico: amido de babaçu (preto), óleo de babaçu (vermelho) e plastificante sorbitol (azul).

As curvas TG/DTG do óleo de babaçu apresentadas na Figura 4b apresentaram um único estágio de perda de massa atribuído a degradação térmica desse composto. A faixa de temperatura desse estágio está entre 233-440 °C. O evento iniciou em 233 °C, sendo atribuído à decomposição e carbonização do óleo. Houve uma perda de massa equivalente a 97,3% da massa inicial com boa estabilidade térmica. A curva DTA desse material exibe dois picos endotérmicos a 358 °C e 473 °C (T_{onset}), os quais estão associados à vaporização do óleo, como observado por De Faria et al. (2002) [36]. Na curva DSC do óleo (Figura 5), observou-se um evento de fusão em 26,2 °C (T_{onset}), ocorrendo sem perda de massa (ver curva TG-DTA na Figura 4b).

Na Figura 4c são apresentadas as curvas TG/DTG-DTA do sorbitol. Esse material apresentou um estágio de perda massa entre 145-355 °C com 78,4% de perda da sua massa total. A curva DTA apresentou um evento de fusão iniciando em 95,6 °C (T_{onset}). Na curva DSC observa-se essa fusão do sorbitol iniciando em 93,9 °C (T_{onset}), como apresentado na Figura 5.

Na Figura 6 são apresentadas as curvas TG/DTG-DTA dos filmes produzidos. Pode-se identificar dois eventos térmicos de perda de massa em todas as curvas mostradas (Figura 6a e 6b). O primeiro estágio ocorre devido à desidratação das amostras, iniciando em cerca de 25 °C. A segunda etapa é designada para a degradação térmica tanto do amido quanto do óleo de babaçu, ocorrendo na faixa de temperatura de 202 a 418 °C. O início desse processo é identificado como a temperatura de estabilidade térmica do material.

As curvas DTA das formulações do filme polimérico deste estudo exibiram eventos de

degradação térmica distintos (conforme apresentado na Figura 6c). O primeiro evento ocorre para todas as formulações de filme, podendo ser atribuído à perda de água nas amostras por comparação com as curvas TG-DTG. Em relação ao segundo estágio, a FT1 exibe um evento exotérmico atribuído à degradação térmica do amido, uma vez que não há presença de óleo de babaçu nessa composição. As demais amostras mostraram eventos endotérmicos, possivelmente decorrentes de múltiplos processos exotérmicos associados à degradação do amido de babaçu e processos endotérmicos provenientes da decomposição do óleo e do sorbitol, como foi observado nas curvas TG/DTG-DTA para esses compostos (ver Figura 4). Assim, a incorporação do óleo de babaçu nesse filme polimérico inibiu a degradação exotérmica nas formulações FT2, FT3 e FT4 em comparação com a FT1 como mostrado pela curva DTA (ver Figura 6c).

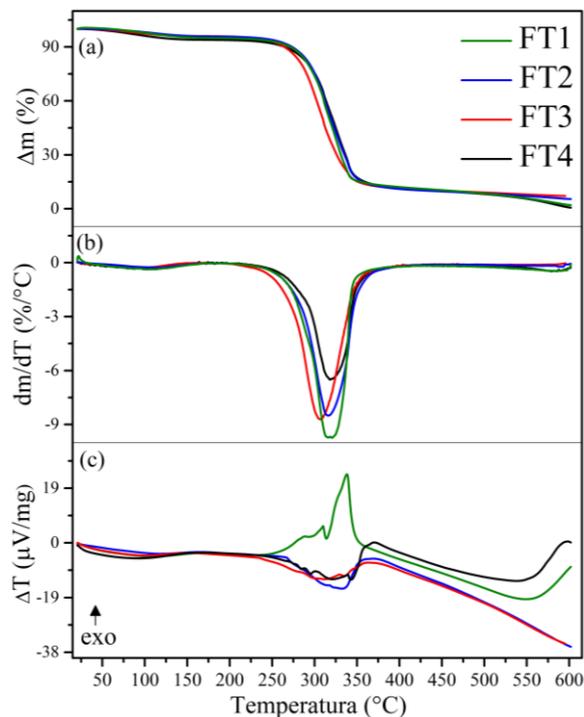


Figura 6: Análise térmica por TG/DTG-DTA das formulações do filme de amido de babaçu: a) curvas TG; b) curvas DTG e c) curvas DTA.

A Figura 7 apresenta as curvas DSC das formulações do filme com destaque para as T_g observadas para essas amostras. Nessas curvas DSC, a adição do óleo de babaçu resultou em um aumento das T_g s das formulações preparadas quando comparado com a T_g do amido de babaçu ($T_g = 168,1$ °C como mostra a Figura 5). A T_g é identificada nos gráficos por uma alteração extremamente discreta na linha de base, geralmente detectada somente por equipamentos mais sensíveis. Esta transição corresponde a uma variação no calor específico (C_p), sem uma mudança significativa na temperatura, não envolvendo uma variação na entalpia [37].

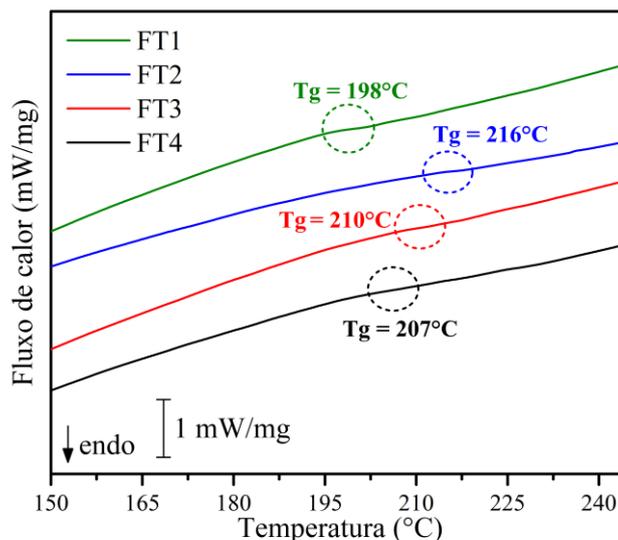


Figura 7: Curvas DSC do filme de amido de babaçu com destaque para temperatura de transição vítrea.

A formulação FT1 exibiu uma T_g em 198 °C, devido à inclusão do plastificante sorbitol na composição. Com o acréscimo de 10% de óleo de babaçu na formulação FT2, observou-se uma T_g em temperatura mais elevada em comparação com a FT1, indicando que o óleo de babaçu desempenha o papel de plastificante, ampliando a faixa de estabilidade da estrutura desse material amorfo. As demais formulações também demonstraram valores elevados de T_g . O estudo da T_g permite compreender a estrutura e interação dos componentes em uma matriz e pode estar relacionado à cristalinidade do filme. Abaixo das temperaturas de T_g , o material exibe maior rigidez, enquanto acima dela torna-se mais flexível [38]. Assim, ao incluir o óleo de babaçu na formulação FT2, essa amostra demonstrou uma faixa de estabilidade do estado amorfo mais ampla. Contudo, considerando a utilização desses materiais como revestimentos comestíveis para frutas, as formulações FT1 e FT2 são mais recomendadas devido à transparência, uniformidade, estabilidade térmica e aos altos valores de suas T_{gs} .

4. CONCLUSÃO

Os difratogramas mostraram que o amido de babaçu apresentou estrutura tipo B, o plastificante sorbitol mostrou-se em sua forma Γ , e as formulações do filme polimérico apresentaram um deslocamento e um arredondamento dos picos comparados com os picos do amido de babaçu. Os dados de DRX também indicaram que houve uma diminuição da cristalinidade das amostras com incremento de óleo de babaçu. O estudo térmico por TG/DTG-DTA das amostras mostrou uma boa estabilidade térmica. Em relação as curvas DSC, foi possível identificar as T_{gs} de cada formulação, indicando que o óleo de babaçu atuou como plastificante no filme polimérico. As formulações FT1 e FT2 são as mais indicadas para aplicação como embalagem/revestimento comestível em alimentos *in natura*, devido suas características de uniformidade, transparência e estabilidade da fase amorfa justificada pelos altos valores de suas T_{gs} . O desenvolvimento desse filme polimérico visa aumentar a vida de prateleira de produtos como frutas e vegetais, de modo que sejam comercializados por mais tempo sem perder suas propriedades organolépticas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapema, Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM-UFMA), Laboratório de difração de Raios X (LDRX), Laboratório de Análise Térmica (LAT) e ao Laboratório de Química de Alimentos e

Análise Sensorial (LAQUA) pela estrutura fornecida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Assis RQ, Pagno CH, Costa TMH, Flôres SH, Rios AO. Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated β -carotene. *Packag Technol Sci*. 2018 Jan;31(3):157-66. doi: 10.1002/pts.2364
2. Ayu RS, Khalina A, Harmaen AS, Zaman K, Nurrazi NM, Isma T, et al. Effect of empty fruit brunch reinforcement in polybutylene-succinate/modified tapioca starch blend for agricultural mulch films. *Sci Rep*. 2020 Jan;10(1):1-7. doi: 10.1038/s41598-020-58278-y
3. Thakur R, Pristijono P, Scarlett CJ, Bowyer M, Singh S, Vuong QV. Starch-based films: Major factors affecting their properties. *Int J Biol Macromol*. 2019 Jul;132:1079-89. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.190
4. Ferreira DC, Molina G, Pelissari FM. Effect of edible coating from cassava starch and babassu flour (*Orbignya phalerata*) on Brazilian Cerrado Fruits Quality. *Food Bioproc Tech*. 2020 Out;13(1):172-9. doi: 10.1007/s11947-019-02366-z
5. Francisco CB, Pellá MG, Silva OA, Raimundo KF, Caetano J, Linde GA, et al. Shelf-life of guavas coated with biodegradable starch and cellulose-based films. *Int J Biol Macromol*. 2020 Jun;152:272-9. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.249
6. Song X, Zuo G, Chen F. Effect of essential oil and surfactant on the physical and antimicrobial properties of corn and wheat starch films. *Int J Biol Macromol*. 2018 Fev;107:1302-9. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.114
7. Rodrigues SCS, da Silva AS, de Carvalho LH, Alves TS, Barbosa R. Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application. *J Mater Res Technol*. 2020 Dez;9(6):15670-8. doi: 10.1016/j.jmrt.2020.11.030
8. Araruna FB, Araruna FOS, Pereira LPLA, Brito MCA, Quelemes PV, de Araújo-Nobre AR, et al. Green syntheses of silver nanoparticles using babassu mesocarp starch (*Attalea speciosa* Mart. ex Spreng.) and their antimicrobial applications. *Environ Nanotechnol Monit Manag*. 2020 May;13:100281. doi: 10.1016/j.enmm.2019.100281
9. Lopes IA, Paixao LC, da Silva LJS, Rocha AA, Barros Filho AKD, Santana AA. Elaboration and characterization of biopolymer films with alginate and babassu coconut mesocarp. *Carbohydr Polym*. 2020 Abr;234:115747. doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115747
10. Maniglia BC, Tessaro L, Ramos AP, Tapia-Blácido DR. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? *Food Hydrocoll*. 2019 Abr;89:143-52. doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.10.038
11. Lopes I, Santos Jr J, da Silva D, da Silva L, Barros A, Villa-Vélez H, et al. Characterization of pectin biofilms with the addition of babassu mesocarp and whey protein concentrate. *Ameri J Mat Sci*. 2017;7(3):64-70. doi: 10.5923/j.materials.20170703.04
12. Biduski B, da Silva WMF, Colussi R, El Halal SLdM, Lim L-T, Dias ÁRG, et al. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. *Int J Biol Macromol*. 2018 Jul;113:443-9. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.02.144
13. da Moura CVR, Sousa DC, de Moura EM, de Araújo ECE, Sittolin IM. New biodegradable composites from starch and fibers of the babassu coconut. *Polímeros*. 2021 Fev;31(1):1-11. doi: 10.1590/0104-1428.09519
14. Yang H-N, He S-J, Zhang T, Man J-X, Jiang N, Wang D-K, et al. Glass transition temperatures in pure and composite organic thin-films. *Org Electron*. 2018 Set;60:45-50. doi: 10.1016/j.orgel.2018.05.025
15. Delgado JF, Peltzer MA, Wagner JR, Salvay AG. Hydration and water vapour transport properties in yeast biomass based films: A study of plasticizer content and thickness effects. *Eur Polym J*. 2018 Fev;99:9-17. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.11.051
16. Ballesteros-Mártinez L, Pérez-Cervera C, Andrade-Pizarro R. Effect of glycerol and sorbitol concentrations on mechanical, optical, and barrier properties of sweet potato starch film. *NFS Journal*. 2020 Ago;20:1-9. doi: 10.1016/j.nfs.2020.06.002
17. Miller K, Silcher C, Lindner M, Schmid M. Effects of glycerol and sorbitol on optical, mechanical, and gas barrier properties of potato peel-based films. *Packag Technol Sci*. 2021 Set;34(1):11-23. doi: 10.1002/pts.2536
18. Hazrol M, Sapuan S, Zainudin E, Zuhri M, Abdul Wahab N. Corn starch (*zea mays*) biopolymer plastic reaction in combination with sorbitol and glycerol. *Polymers*. 2021 Dez;13(2):242. doi: 10.3390/polym13020242

19. Ma X, Qiao C, Zhang J, Xu J. Effect of sorbitol content on microstructure and thermal properties of chitosan films. *Int J Biol Macromol*. 2018 Nov;119:1294-7. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.060
20. Jafarzadeh S, Alias AK, Ariffin F, Mahmud S. Physico-mechanical and microstructural properties of semolina flour films as influenced by different sorbitol/glycerol concentrations. *Int J Food Prop*. 2018 Jun;21(1):983-95. doi: 10.1080/10942912.2018.1474056
21. Callegarin F, Quezada Gallo J-A, Debeaufort F, Voilley A. Lipids and biopackaging. *J Am Oil Chem Soc*. 1997 Oct;74(10):1183-92. doi: 10.1007/s11746-997-0044-x
22. Cerqueira MA, Souza BW, Teixeira JA, Vicente AA. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films—A comparative study. *Food Hydrocoll*. 2012 May;27(1):175-84. doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.07.007
23. Pereira PTVT, Reis AD, Silva SCS, Serra LLP, Leite RD, Silva MCP, et al. Supplementation with babassu oil reduces fatigue and inflammation in breast cancer patients: A pilot randomized clinical trial. *J Funct Foods*. 2020 Oct;73:104105. doi: 10.1016/j.jff.2020.104105
24. Sousa E, Frota C, Costa C, Silva G, Sampaio D. Avaliação da oxidação e de parâmetros de qualidade do óleo de babaçu por Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) e calibração multivariada. *Rev Virtual Quím*. 2019 Jun;11(3):849-65.
25. Maniglia BC, Tapia-Blácido DR. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. *Food Hydrocoll*. 2016 Apr;55:47-55. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.11.001
26. Lim WS, Ock SY, Park GD, Lee IW, Lee MH, Park HJ. Heat-sealing property of cassava starch film plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Packag Shelf Life*. 2020 Dec;26:100556. doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100556
27. Perez-gago MB, Krochta JM. Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. *J Food Sci*. 2001 Jul;66(5):705-10. doi: 10.1111/j.1365-2621.2001.tb04625.x
28. Pellá MC, Silva OA, Pellá MG, Beneton AG, Caetano J, Simões MR, et al. Effect of gelatin and casein additions on starch edible biodegradable films for fruit surface coating. *Food Chem*. 2020 Mar;309:125764. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125764
29. Vila MTR, Lima LCO, Vilas Boas EVB, Doll Hojo ET, Rodrigues LJ, de Paula NRF. Chemical and biochemical characterization of guavas stored under refrigeration and modified atmosphere. *Cienc e Agrotecnologia*. 2007 Oct;31(5):1435-42. doi: 10.1590/S1413-70542007000500025
30. Cai C, Ma R, Duan M, Deng Y, Liu T, Lu D. Effect of starch film containing thyme essential oil microcapsules on physicochemical activity of mango. *LWT*. 2020 Sep;131:109700. doi: 10.1016/j.lwt.2020.109700
31. Fonseca-García A, Jiménez-Regalado EJ, Aguirre-Loredo RY. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr Polym*. 2021 Jan;251:117009. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117009
32. Suh JH, Ock SY, Park GD, Lee MH, Park HJ. Effect of moisture content on the heat-sealing property of starch films from different botanical sources. *Polym Test*. 2020 Sep;89:106612. doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106612
33. Rukiah M, Lefebvre J, Hernandez O, van Beek W, Serpelloni M. Ab initio structure determination of the Γ form of D-sorbitol (D-glucitol) by powder synchrotron X-ray diffraction. *Appl Crystallogr*. 2004;37(5):766-72. doi: 10.1107/S0021889804016206
34. Gualtieri AF, Gatta GD, Arletti R, Artioli G, Ballirano P, Cruciani G, et al. Quantitative phase analysis using the Rietveld method: towards a procedure for checking the reliability and quality of the results. *Mineral crystallogr*. 2019 Aug;88(2):147-51. doi: 10.2451/2019PM870
35. Schlemmer D, Sales MJ, Resck IS. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. *Polímeros*. 2010 Oct;20:6-13. doi: 10.1590/S0104-14282010005000002
36. De Faria EA, Leles MIG, Ionashiro M, Zuppa TO, Antoniosi Filho NR. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*. 2002 Jan;27:1-9. doi: 10.1590/S0100-46702002000100010
37. Parodi E, Govaert L, Peters G. Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study. *Thermochim Acta*. 2017 Nov;657:110-22. doi: 10.1016/j.tca.2017.09.021
38. Roos YH. Glass transition temperature and its relevance in food processing. *Annu Rev Food Sci Technol*. 2010 Dec;1(1):469-96. doi: 10.1146/annurev.food.102308.124139