



MEYRELLE FIGUEIREDO LIMA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO MESOCARPO DE
COCO BABAÇU NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES
ADITIVADOS COM COMPOSTOS ANTIOXIDANTES –
CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)**

MEYRELLE FIGUEIREDO LIMA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO MESOCARPO DE
COCO BABAÇU NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES
ADITIVADOS COM COMPOSTOS ANTIOXIDANTES –
CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dr^a. Audirene Amorim Santana

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Figueiredo Lima, Meyrelle.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO MESOCARPO DE COCO BABAÇU NA
FORMAÇÃO DE BIOFILMES ADITIVADOS COM COMPOSTOS
ANTIOXIDANTES CUPUAÇU *Theobroma grandiflorum* / Meyrelle
Figueiredo Lima. - 2019.

44 f.

Orientador(a): Audirene Amorim Santana.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, UFMA, 2019.

1. BIOFILMES. 2. CUPUAÇU. 3. MESOCARPO DE COCO
BABAÇU. I. Amorim Santana, Audirene. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Coordenação de Engenharia Química/CCET



**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO MESOCARPO DE COCO
BABAÇU NA FORMAÇÃO DE BIOFILMES ADITIVADOS COM
COMPOSTOS ANTIOXIDANTES – CUPUAÇU (*Theobroma
grandiflorum*)**

MEYRELLE FIGUEIREDO LIMA

ESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM
ENGENHARIA QUÍMICA

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr.^a AUDIRENE AMORIM SANTANA
Orientadora – DEEQ/CCET/UFMA

Msc. DENNYS CORREIA DA SILVA
PPGEQ/UFRN

Prof. Dr.^a DJAVÂNIA AZEVEDO DA LUZ
DETEQ/CCET/UFMA

São Luís, 12 de dezembro de 2019

Dedico este trabalho em primeiro lugar a Deus por me dar forças e sabedoria todos os dias; aos meus pais que me apoiaram todos esses anos incansavelmente; aos meus avós por sempre me ajudarem, a toda minha família e ao meu eterno amigo Luís Germano (*in memoriam*) que será sempre um ser de luz e jamais esquecido em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus que sempre cuidou de mim, me guardou, me concedeu discernimento para seguir em frente e me fez cada dia mais forte.

À minha mãe Kátia Cilene em especial por se sacrificar em prol dos meus estudos, por me apoiar, me incentivar, me ajudar e pelas orações feitas todos os dias.

Ao meu pai Manoel e meus avós Severino e Francisca que sempre me deram forças, me ajudaram e todos os dias me mostraram uma palavra de carinho.

À minha irmã e minhas sobrinhas por me darem uma força interior maior para superar os dias difíceis e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu amigo e companheiro de campanhas solidárias Dennys Correia por sempre acreditar em mim, me apoiar e me ajudar a crescer academicamente.

Ao meu namorado Paulo Batista por me compreender, fazer sorrir nos momentos difíceis da graduação e por me proporcionar momentos de lazer e aprendizado.

À minha amiga Catarina Marques que esteve comigo em todos os momentos, meu braço direito pra qualquer situação e sempre acreditou em mim.

Aos meus amigos Flaudiner, Ana Letícia, Anne, Máira e Emily por caminharem comigo durante todo o curso sempre apoiando e incentivando.

À professora Audirene Amorim pela oportunidade de adquirir conhecimento por meio da pesquisa, pela dedicação, orientação e confiança.

A todos os professores do curso de Engenharia Química pelo tempo dedicado ao ensino, por cada conhecimento e lição aprendida em sala de aula.

Aos demais amigos feitos durante esses anos e futuros engenheiros químicos por todos os momentos e sorrisos vividos dentro e fora do ambiente acadêmico.

Ao Ilmar, Adones e Gustavo, companheiros de laboratório por me ajudarem em todos os experimentos realizados e pela disposição concedida.

Ao Rodolpho e a todos do Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância pelo empenho, dedicação e ajuda no trabalho.

Lima, M. F. **Estudo do Comportamento do Mesocarpo De Coco Babaçu Na Formação De Biofilmes Aditivados Com Compostos Antioxidantes – Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. 2019. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Filmes biodegradáveis são produzidos a partir de polímeros naturais, principalmente polissacarídeos e proteínas com potencial aplicação na indústria farmacêutica e alimentícia. A incorporação do mesocarpo de coco babaçu além de conferir maior resistência ao filme, proporciona melhores propriedades físico-químicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do mesocarpo de coco babaçu com a incorporação de extratos de cupuaçu, e caracterizar as interações sinérgicas entre os plastificantes orgânicos, a estrutura reticulada dos carboidratos e proteínas e o poder plastificante da água e seus reflexos sobre as propriedades físicas de interesse para embalagens de alimentos e fármacos. Os filmes biodegradáveis foram preparados pelo método *casting* analisando duas formulações diferentes, uma com menor quantidade de glicerol e outra com maior quantidade. Os filmes contendo menor quantidade de glicerol se mostraram mais solúveis e com um maior teor de umidade. A permeabilidade ao vapor de água variou entre 5,12 a 7,63 sendo então os filmes classificados com uma moderada permeabilidade ao vapor de água. Os espectros de infravermelho e de difração de raio-X revelaram picos de ligações importantes nos filmes, confirmando a reticulação do alginato de sódio pelo cloreto de cálcio. Os filmes apresentaram uma boa coloração e flexibilidade.

Palavras-chave: Biofilmes. Polímeros. Cupuaçu. Alginato de Sódio. Mesocarpo de coco babaçu.

Lima, M.F. **Behavior Study of the Mesocarp of Coco Babassu in the Formation of Biofilms with Antioxidant Compounds - Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. 2019. 45 f. Completion of Course Work chemical engineering of Center of Exact Sciences and Technology of the Federal University of Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Biodegradable films are produced from natural polymers, mainly polysaccharides and proteins with potential application in the pharmaceutical and food industry. The incorporation of the babassu coconut mesocarp in addition to conferring greater resistance to the film, provides better physicochemical properties. The objective of this work is to evaluate the behavior of the babassu coconut mesocarp and the incorporation of fruit extracts, in the case of cupuaçu, in order to give them antioxidant activity during the process of making carbohydrate and protein films, as well as to characterize the interactions Synergistic relationships among organic plasticizers, the cross-linked structure of carbohydrates and proteins, and the plasticizing power of water and its reflections on physical properties of interest for food and drug packaging. The biodegradable films were prepared by casting method analyzing two different formulations, one with lower amount of glycerol and another with higher amount. Films containing less glycerol were more soluble and had a higher moisture content. The water vapor permeability ranged from 5.12 to 7.63 and the films were then classified with a moderate water vapor permeability. Infrared and X-ray diffraction spectra revealed important bond peaks in the films, confirming the crosslinking of sodium alginate by calcium chloride. The films showed good coloration and flexibility.

Keywords: Biofilms. Polymers. Cupuacu. Sodium Alginate. Mesocarp of Coco Babassu.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição do coco babaçu.	7
Figura 2 - À esquerda, biofilme de formulação 1. À direita, biofilme de formulação 2. Ambos antes de ir para secagem.	20
Figura 3 - À esquerda, biofilme de formulação 1. À direita, biofilme de formulação 2. Ambos após secagem.	20
Figura 4 - Variação da razão de umidade em função do tempo.	23
Figura 5 - Espectro de FTIR dos biofilmes para ambas as formulações.	24
Figura 6 - Difractogramas para ambas as formulações de biofilmes.	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Conteúdo de umidade (ω) e Solubilidade em água (S) dos filmes	21
Tabela 2- Gramatura (G) e espessura (δ) dos filmes contendo mesocarpo de coco babaçu.....	22
Tabela 3- Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos biofilmes contendo mesocarpo de coco babaçu.....	22

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	ii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
SUMÁRIO.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Filmes Biodegradáveis	4
3.2 Alginato de Sódio.....	5
3.3 Mesocarpo de coco babaçu (MCB).....	6
3.4 Cupuaçu.....	8
3.5 Plastificantes	9
3.5.1 GLICEROL.....	9
3.6 Reticulante	10
3.6.1 CLORETO DE CÁLCIO.....	11
3.7 Caracterização de Filmes.....	11
3.7.1 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	11
3.7.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA.....	11
3.7.3 ESPESSURA	12
3.7.4 GRAMATURA.....	13
3.7.5 CINÉTICA DE SECAGEM	13
3.7.6 ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE INFRAVERMELHO (FTIR)	14
3.7.7 DIRAÇÃO DE RAIOS X.....	14

4 METODOLOGIA	16
4.1 Matérias-Primas	16
4.2 Formulações Filmogênicas	16
4.2.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES	16
4.3 Caracterizações dos Filmes	17
4.3.1 CONTEÚDO DE UMIDADE	17
4.3.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA (S)	17
4.3.4 GRAMATURA (G).....	17
4.3.5 CINÉTICA DE SECAGEM	18
4.3.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA - PVA	18
4.3.7 ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE INFRAVERMELHO (FTIR)	19
4.3.8 DIFRAÇÃO DE RAIO-X	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
6 CONCLUSÕES	26
REFERÊNCIAS.....	27

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis no sentido de diminuir o acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente. O Brasil produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, número inferior ao produzido nos EUA (607.000 t/dia), porém muito superior a países como Alemanha (85.000 t/dia) e a Suécia (10.400 t/dia) e, no Brasil, a maior parte destes resíduos vai para lixões a céu aberto (VILPOUX; AVEROUS, 2003).

Quando se pensa em embalagens, automaticamente remete-se a plásticos. Isso só acontece porque o termo “plástico” acabou sendo popularmente empregado como sinônimo de parte dos materiais chamados polímeros sintéticos, que apresentam uma propriedade chamada plasticidade, ou seja, podem ter sua forma modificada por aplicação de calor e/ou pressão – as sacolas plásticas são um exemplo clássico desse tipo de material. Polímeros são diversos materiais de origem natural ou sintética, caracterizados por uma longa cadeia (macromolécula), constituída por unidades moleculares menores (monômeros) que se repetem diversas vezes (FECHINE, 2013; SILVEIRA, 2016).

Os biofilmes aparecem nos últimos anos como um possível substituto para os materiais sintéticos. Esse é um filme fino preparado a partir de produtos naturais, que age como barreira a elementos externos e, conseqüentemente, pode proteger o produto embalado de danos físicos e biológicos e aumentar a sua vida útil (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008).

Os filmes comestíveis a base de biopolímeros, tem se tornado um método inovador e apresentam características adequadas na confecção de embalagens primárias. Por serem capazes de formar matrizes contínuas, é possível produzir embalagens efetivas, no armazenamento e transporte de alimentos, além de ser uma alternativa eficaz no aumento da vida de prateleira dos insumos. Tal fato ocorre, pela capacidade desses filmes em promover barreira à passagem de gases e vapor de água, além de, carrear substâncias, capazes de retardar a contaminação do alimento por microrganismos (CAROCHO et al., 2015).

Um futuro com embalagens plásticas comestíveis, que podem fazer parte de sopas e sucos sem causar mal à saúde, não é vislumbamento desprezado da realidade. Novas possibilidades de armazenagem de alimentos que evitam o descarte pós-consumo das embalagens e ainda ajudam a nutrir os consumidores estão se concretizando de forma experimental em laboratórios de universidades e centros de pesquisa (SILVEIRA, 2016).

O babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) é uma das mais importantes representantes das palmeiras brasileiras. Nos estados do Maranhão, Piauí e Tocantins se concentram as maiores extensões de matas onde predominam os babaçus (CARRAZA et al., 2012). Possui 64 usos catalogados, dos quais cerca de uma dezena poderia ser economicamente viável, contudo, seu potencial continua inexplorado, devido à falta de escala e estrutura produtiva (SANTANA et al., 2017). Neste contexto, o mesocarpo de coco babaçu (MCB) pode ser utilizado na alimentação humana por possuir várias fontes nutricionais.

Com base no exposto, evidencia-se a importância do contínuo desenvolvimento de pesquisas sobre este tema, que embora altamente benéfico e vantajoso, requer maiores contribuições a fim de que a produção de biofilmes com mesocarpo de coco babaçu seja mais explorada e adquira espaço relevante na fabricação de biopolímeros.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi avaliar o comportamento do mesocarpo de coco babaçu e da incorporação de extratos de cupuaçu, a fim de lhes conferir atividade antioxidante durante o processo de confecção de filmes.

2.2 Objetivos específicos

- Selecionar formulações e procedimentos para a confecção de filmes;
- Estudar o efeito das concentrações de filmes de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e extratos de frutas (cupuaçu) sobre as características funcionais básicas (aparência, espessura, conteúdo de umidade, gramatura, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água);
- Verificar a influência de diferentes formulações de filmes de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e extratos de frutas (cupuaçu) através da cinética de secagem;
- Avaliar as características estruturais dos filmes de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e extratos de frutas (cupuaçu) através de análise de Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR) e Difração de Raio-X.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Filmes Biodegradáveis

Filmes e recobrimentos biodegradáveis são aqueles formados a partir de polímeros de origem animal ou vegetal, como polissacarídeos, lipídios e proteínas e que quando descartados no meio ambiente, são convertidos em compostos simples, mineralizados, que, redistribuídos através dos ciclos de carbono, nitrogênio e enxofre não agridem o biosistema (SANTANA e KIECKBUSCH, 2013). Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas (ASTM D6400-04), podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (MOHANTY et al., 2005).

Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana de açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (RAY, 2005). Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas – PCL, as poliésteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos.

Os filmes biodegradáveis são preparados geralmente pelo método *casting* que envolve uma primeira etapa de solubilização da macromolécula em um solvente (água, etanol, ácido acético, entre outros) ao qual podem ser incorporados diversos aditivos (plastificantes, agentes reticulantes, entre outros). Posteriormente, esta solução filme-formadora é vertida sobre um suporte e, usualmente, submetida à secagem (CUQ et al., 1995).

A formação do filme envolve ligações inter e intramoleculares, ou a reticulação das cadeias dos polímeros, formando assim uma rede tridimensional semirrígida que retém e imobiliza o solvente. O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do solvente usado, da temperatura e a presença de outras moléculas, como os plastificantes (JIMÉNEZ, 2007). Dentre os plastificantes mais utilizados atualmente estão o glicerol (SOBRAL et al., 2005); o sorbitol (THOMAZINE et al., 2005); o propileno glicol e o polietileno glicol (VANIN et al., 2005). Entretanto, todos esses plastificantes apresentam caráter hidrofílico o que contribui para o aumento da susceptibilidade destes materiais a condições ambientais.

A produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis para uso em embalagem de alimentos representa uma alternativa aos filmes poliméricos convencionais e vem despertando interesse em função das potenciais aplicações adicionais, tais como a habilidade de funcionar como suporte de substâncias ativas para liberação controlada (antioxidantes, agentes antimicrobianos, quelantes, entre outros) (KECHICHIAN et al., 2010; VARTIAINEN et al., 2014) e poder ser utilizado no interior de alimentos heterogêneos (ex: bolo com recheio, hambúrguer), funcionando como barreira interna ao transporte de gases e solutos (HAN, 2000; SEYDIM e SARIKUS, 2006; SIVAROOBAN et al., 2008).

O desenvolvimento de filmes para a proteção dos alimentos apresenta bons resultados como barreiras aos gases, mas não ao vapor de água, devido a utilização de polissacarídeos e proteínas para o seu desenvolvimento. No entanto, podem ser obtidos filmes compostos a partir de fibras de origem vegetal, como frutas puras ou celulose (ENCALADA et al., 2016), considerando propriedades funcionais, tais como: barreira a umidade, gases e solutos; solubilidade em água ou lipídeo; propriedades óticas; características mecânicas e reológicas e propriedades térmicas, pois essas podem determinar o processamento, a aplicação, o condicionamento e a espessura do filme (TAN et al., 2016).

3.2 Alginato de Sódio

O alginato, também conhecido como ácido algínico ou algin, é um polissacarídeo aniônico natural ocorrendo naturalmente como o polissacarídeo estrutural de algas marinhas (*Phaeophyceae*) principal e como mucilagem extracelular segregada para certas espécies de bactérias. Após a extração, o alginato de sódio é seco, separado, lavado, fervido e transformado em gel que é prensado, seco e moído. Sua fórmula química é $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$ e geralmente é presente como sal de sódio. É um copolímero linear, constituído de unidades repetitivas de 1,4-p-D-manuronopiranosilo e 1,4-a-L-guluronopiranosilo conhecidas como ácido manurônico (M) e gulurônico (G). Ocorre como pó fino ou grosso de cor branca a branco-amarelada, insípido e quase inodoro. É bastante hidrossolúvel, formando uma solução coloidal viscosa. Trata-se de um agente suspensor (SEN et al., 2017).

Além disso, possui propriedades úteis para formação de géis, sendo, portanto, um hidrocolóide e agente gelificante. Para gelificar, o alginato de sódio reage com íons cálcio (ou com outros elementos parecidos com o cálcio) e forma um gel termo irreversível (não retorna

ao estado líquido com o calor) que constitui a película que reveste as esferas resultantes da esferificação, em uma das técnicas de gelificação externa (HARPER et al., 2016).

O alginato de sódio é bastante utilizado na indústria alimentícia como aditivo estabilizante para alterar a viscosidade de sorvetes, leite com chocolate, molhos de salada, glacês e outras variedades semelhantes (geleificante em geleias e pudins, agente de suspensão e espessante em sucos de frutas e outras bebidas, estabilizante de espuma em cerveja, emulsificante em molho - por exemplo, maionese - e agente formador de filme em invólucro de carne, peixe e outros produtos).

Estruturas poliméricas baseadas em alginato são hidrofílicas e muito solúveis em água. A reticulação com cátions polivalentes, especialmente o cálcio, pode melhorar as características destes materiais, como resistência à umidade, resistência mecânica, propriedades de barreira, coesão e rigidez, tornando-os menos solúveis em água (GRANT et al., 1973).

3.3 Mesocarpo de coco babaçu (MCB)

As palmeiras do babaçu apresentam monocaule com até 20 m de altura e estipe liso medindo até 41 cm de diâmetro. Folhas grandes e pinadas medindo entre 5,6 e 12 m de comprimento, dispostas em número variável de 7 a 22, sempre localizadas no ápice do caule com bainha de até 79 cm de comprimento. Pecíolo com 0,4 a 1,5 m de comprimento e número de pinas variando entre 170 e 224 por lado, agrupadas e dispostas no mesmo plano. Apresentam também inflorescência solitária e interfoliar ereta ou pendular, predominantemente pistiladas e estaminadas ou flores de ambos os sexos. Os frutos são oblongo-elipsóides lisos com 11,3 x 6,3 cm de diâmetro, coloração marrom na maturidade, com polpa fibrosa e tegumento com 3 a 6 amêndoas, endosperma branco, homogêneo e embrião branco creme (ANDERSON; BALICK, 1988)

É uma árvore nativamente brasileira de suma importância na conservação e melhoramento do solo, encontrada em grande quantidade nos estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e Mato Grosso, sendo no Maranhão a sua maior concentração. Ela é distribuída de forma descontínua cobrindo cerca de 10 milhões de hectares (ALBIERO et al., 2007; MELO et al., 2007; SOLER et al., 2006).

A composição física do fruto do babaçu (*Orbignya* sp) indica quatro partes aproveitáveis: epicarpo (13%), mesocarpo (20%), endocarpo (60%) e amêndoa (7%) (SOLER et al., 2007; SILVA et al., 2018). O mesocarpo, além do potencial para a indústria

farmacêutica, possui propriedades que permitem seu uso na indústria alimentícia como importante complemento alimentar na dieta humana ou animal (MACIEL, 2003). No Brasil, o mesocarpo do babaçu é extraído e suspenso em água para uso das pessoas como complemento alimentar devido a sua riqueza em sais minerais e carboidratos (AZEVEDO et al., 2006). Uma representação do coco babaçu pode ser vista na Figura 1.

Figura 1 - Composição do coco babaçu.



Fonte: Silva et al. (2018).

A importância da planta relaciona-se à grande quantidade de produtos e subprodutos que derivam dela, mas apesar do imenso valor dessa palmeira, o potencial atrativo dela continua atualmente pouco explorado, devido à baixa eficiência dos modos de produção, especialmente no que se refere a tecnologias de aproveitamento integral do babaçu em agroindústrias de base familiar (CARRAZA et al., 2012). De acordo com Santana et al. (2017) apenas o óleo e a torta (massa residual da prensagem) extraídos das amêndoas do coco, são produzidos industrialmente.

De acordo com dados etno botânicos o babaçu é utilizado regionalmente como alimento e também como medicamento popular para tratamento de inflamações, feridas crônicas, úlceras, cólicas e ulcerações de pele, assaduras e vulvovaginites (SOUZA et al., 2011). Diversos trabalhos indicam o grande potencial do óleo também como um produto que pode ser usado na fabricação de biodiesel, demonstrando, mais uma vez, a grande versatilidade dessa planta (CARRAZA et al., 2012).

O mesocarpo de babaçu apresenta uma composição rica em amido, entre 50% e 68,3% (m/m) (CRUZ e ALMEIDA, 2014; TÔRRES, 2014). Foram desenvolvidas técnicas de extração e purificação deste amido (ARARUNA, 2015; MANIGLIA e TAPIA-BLÁCIDO, 2016), o que favorece seu potencial de aplicação tanto nas áreas alimentícias quanto no uso como biomaterial.

3.4 Cupuaçu

O Brasil é um país de notável biodiversidade onde se pode encontrar diversas frutas de grande potencial econômico. Devido aos sabores de destaque e alto valor nutricional, o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) é uma delas. Esta fruta, originária do Sul e do Sudeste da Amazônia, é apreciada por sua polpa ácida e de aroma intenso. A parte do fruto mais aproveitada em termos comerciais ainda é a polpa, usada *in natura* na forma de suco ou como matéria-prima para fabricação de produtos derivados como cremes, tortas, sorvetes, néctar, balas, geleias, licores entre outros (YANG et al., 2003).

A polpa de cupuaçu pode ser obtida por despulpamento manual ou mecânico. Segundo Lopes (2005), polpas de frutas congeladas comercializadas não submetidas a tratamento térmico prévio podem apresentar problemas de escurecimento enzimático (FREIRE, 2009).

A polpa de cupuaçu tem coloração branco-amarelada e possui alto valor nutricional, sendo fonte de ácido ascórbico (96-111 mg/100 g) e compostos fenólicos (20,5 mg/100 g). Dessa forma, efeitos benéficos à saúde têm sido atribuídos para o cupuaçu, tendo sua capacidade antioxidante como foco de estudo (PINENT et al., 2015).

Ela apresenta uma considerável atividade antioxidante (1,7-2,0 μM Trolox/ g), sendo esse valor superior a, por exemplo, morango e semelhante a outras frutas nativas brasileiras como a araçá-boi (*Eugenia stipitata Mc. Vaugh*) e jaracatiá (*Jaracatia spinosa Aubli*) (KUSKOSKI et al., 2005; PUGLIESE et al., 2013). Além disso, o cupuaçu é uma fonte de fibra alimentar, principalmente fibra solúvel (SALGADO et al., 2011). A polpa de cupuaçu tem uma composição química que também inclui quantidade considerável de amido, bem como de pectina (VRIESMANN; PETKOWICZ, 2009), que pode fornecer uma textura diferente aos produtos em que são adicionados quando comparada a outras polpas de frutas.

3.5 Plastificantes

Os plastificantes são definidos como substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade que, quando adicionados a outro material provocam certas mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Além disso, em sua maioria, apresentam caráter hidrofílico, e, por serem normalmente moléculas pequenas, são facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido à sua habilidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias.

A incorporação de plastificante em biopolímeros modifica a organização molecular tridimensional da rede polimérica, diminuindo as forças de atração intermoleculares causando um aumento do volume livre ou da mobilidade molecular do polímero (BODMEIER; PAERATAKUL, 1997). Consequentemente, a rede torna-se menos densa com o decréscimo das forças, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (SOTHORNI; KROCHTA, 2000).

Existem três hipóteses importantes para explicar o fenômeno da plastificação. A primeira relata que o plastificante atua como um lubrificante interno que reduz o atrito intermolecular existente entre as cadeias, permitindo maior mobilidade das mesmas. Uma segunda hipótese baseia-se no efeito da solvatação dos sítios polares das cadeias poliméricas, reduzindo a atração molecular. E a terceira hipótese considera que o movimento das moléculas plastificantes, com baixa massa molar, aumenta o volume livre do polímero, permitindo maior espaço para o movimento das cadeias (STEVENS, 1993).

3.5.1 GLICEROL

Quimicamente o glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, tendo como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica. O nome glicerol deriva da palavra grega *glykys*, doce. Glicerol é uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas para o homem. Comercialmente, o glicerol recebe, frequentemente, o nome de glicerina (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Foi preparada pela primeira vez por Carl W. Scheele (químico sueco), em 1779, mediante o aquecimento do óleo de oliva com litargírio (PbO, usado no esmalte para cerâmicas). A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula altamente flexível

formando ligações de hidrogênio tanto intra como intermoleculares (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas com os glicerídeos, em todas as gorduras animais e óleos vegetais. Além de ser um subproduto do biodiesel, é originário dos processos de produção de sabões e ácidos graxos (KNOTHE et al., 2006).

Várias são as aplicações do glicerol, dentre as quais se destacam o uso em tabaco, alimentos, bebidas e cosméticos (PERES et al., 2005). A incorporação de plastificantes na matriz de alginato geralmente resulta em uma diminuição da resistência à tração e do módulo de Young e um aumento do alongamento à ruptura das películas de alginato, sendo o plastificante mais popular utilizado para a plastificação do alginato de sódio (GAO; POLLET; AVÉROUS, 2017).

3.6 Reticulante

O uso de polímeros naturais para obtenção de filmes pode apresentar como desvantagem a alta solubilidade em água. A hidrossolubilidade dos biopolímeros aumenta a velocidade de degradação, podendo limitar a aplicação do material.

Uma das maneiras de contornar esse problema é realizar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, tornando o polímero insolúvel em meio aquoso. Essas ligações podem ser obtidas através do processo de reticulação, alterando assim propriedades como estabilidade térmica, mecânica e a solubilidade do material em água (LIMA et al., 2007)

Biofilmes preparados a partir de polissacarídeos têm sido submetidos a processos de reticulação visando diminuir a solubilidade em água. Biofilmes de alginato de sódio reticulados por imersão em diferentes concentrações de solução aquosa de cloreto de cálcio (CaCl_2) mostraram-se insolúveis em água, porém permeáveis a vapores de água (ZHANG et al., 2017).

A reação entre o agente reticulante e a matriz polimérica é um processo que ocorre quando cadeias lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento de reticulação, a estrutura se torna mais rígida (GARAVAND et al., 2017). As características funcionais de um

filme biodegradável resultam de um equilíbrio entre o grau de reticulação e a ação de plastificantes.

3.6.1 CLORETO DE CÁLCIO

É um composto químico formado por cálcio e cloro. É extremamente solúvel em água e é deliquescente. É um sal que se apresenta no estado sólido à temperatura ambiente e comporta-se como um típico haleto iônico. Tem muitas aplicações comuns como em salmoura para máquinas de refrigeração, agente reticulante em produtos poliméricos, controle de pó e gelo nas estradas, em queijo e no cimento. Pode ser produzido diretamente a partir da pedra calcária, mas grandes quantidades são também produzidas como produto do processo *Solvay*. Por causa de sua natureza higroscópica, deve ser mantido em recipientes bem selados (JÚNIOR, 2015).

3.7 Caracterização de Filmes

Os filmes comestíveis e/ou biodegradáveis possuem várias características que estão envolvidas na sua produção as quais indicam parâmetros de qualidade. Esses atributos finais são resultantes das características das macromoléculas utilizadas, das interações entre os constituintes envolvidos na formulação (macromolécula, solventes, plastificante e outros aditivos), do processo de produção, do processo de dispersão da solução filmogênica (pulverização, espalhamento, etc.) e das condições de secagem.

3.7.1 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A migração de vapor de água é um dos principais fatores de alteração da qualidade sensorial e da estabilidade da estocagem (GONTARD; GUILBERT, 1995). A permeabilidade é definida como uma propriedade do par filme/permeado (vapor de água, oxigênio, gás carbônico, etc.), em condições bem definidas de temperatura, umidade relativa, espessura e diferença de pressão parcial do soluto em questão. No caso da PVA, o ganho de peso de uma célula utilizada para a determinação da permeabilidade ao vapor de água é registrado a partir da passagem de vapor de água através do filme.

3.7.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA

A solubilidade em água é uma propriedade de suma importância dos filmes biodegradáveis, no que se referem as suas aplicações, pois algumas delas requerem insolubilidade em água para manter a integridade do alimento, como na proteção dos alimentos onde a atividade de água é alta ou ainda quando o filme entra em contato com a

água durante o processamento do alimento embalado (GONTARD et al., 1992; PÉREZ-GAG; KROCHTA, 2001). Mas, segundo Pérez-Gag e Krochta (2001), em alguns casos, a solubilidade em água é requerida, como nos casos em que alimentos desidratados devam sofrer hidratação prévia ao consumo (sopas instantâneas, arroz semi-prontos, entre outros), dispensando o uso de embalagens (SANTANA, 2010).

A solubilidade de filmes pode ser diminuída com adição de componentes hidrofóbicos (lipídios, ceras), mas a adição de componentes pode provocar efeitos adversos nas propriedades ópticas e mecânicas dos mesmos. Outra alternativa é o processo de reticulação que impede a separação das cadeias e sua passagem para solução. Aumentando-se a densidade de reticulação, a capacidade de absorção de líquido de baixo peso molecular diminui, podendo ser inexistente quando os segmentos que formam o retículo forem muito pequenos, ou seja, quando as cadeias possuírem um melhor empacotamento (TOMIHATA; LKADA, 1997; LUCAS et al., 2001).

De modo geral, a adição de plastificantes tende a aumentar a solubilidade de filmes. Em filmes reticulados, entretanto, esse efeito pode ser menos pronunciado. As moléculas de plastificante podem permanecer fortemente ligadas à estrutura reticulada do polímero dificultando, desta maneira, a sua liberação para a solução (JÚNIOR, 2015).

3.7.3 ESPESSURA

A espessura dos filmes é definida segundo as necessidades de utilização como embalagem, considerando-se a natureza, o volume e peso do alimento a ser embalado e as condições de armazenamento. Segundo Gennadios et al. (1993), o controle da espessura dos filmes é importante para sua uniformidade, repetitividade das medidas de suas propriedades funcionais e validade das comparações entre as propriedades dos filmes. Uma não uniformidade na espessura dos filmes pode causar problemas mecânicos e de conservação. A espessura deve ser estabelecida levando-se em conta a utilização final do filme, que vai depender do tipo de alimento que será embalado (SARMENTO, 1999; SANTANA, 2010).

A espessura dos filmes é uma das características mais importantes, pois influencia na permeabilidade ao vapor de água (SOBRAL, 2000). O controle da espessura é difícil, sobretudo, nos processos de produção do tipo *casting*. Park e Chinnan (1995) e Sobral (2000) afirmam ainda que a permeabilidade ao vapor de água, ao oxigênio e ao gás carbônico diminuía conforme a espessura dos filmes aumentava.

3.7.4 GRAMATURA

A gramatura de filmes é definida como o peso de uma determinada área do material e está diretamente relacionada à resistência mecânica dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências mecânicas (OLIVEIRA et al., 1996).

3.7.5 CINÉTICA DE SECAGEM

A conservação pela secagem se baseia no fato de que tanto os microrganismos como as enzimas e todo o mecanismo metabólico, necessitam de certa quantidade de água para suas atividades. Com a redução da água disponível, conseqüentemente serão reduzidas a atividade de água e a velocidade das reações químicas no produto, bem como o desenvolvimento de microrganismos (CHRISTENSEN; KAUFMANN, 1974).

Na literatura são citados vários métodos para se analisar a secagem de produtos higroscópicos (teóricos, semi empíricos e empíricos). Segundo Brooker et al. (1992), nos métodos teóricos normalmente se consideram as condições externas sob as quais a operação ocorre, como também os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos. Dependendo do material que se está secando, a umidade pode movimentar-se no seu interior, por mecanismos diferentes. Em produtos capilares porosos, como a maioria dos produtos de origem agrícola, os possíveis mecanismos de transporte de umidade, são: difusão líquida, difusão capilar, difusão na superfície, fluxo hidrodinâmico, difusão de vapor e difusão térmica.

A teoria da difusão líquida tem sido amplamente empregada na área de secagem, embora existam algumas suposições a serem consideradas para sua aplicação, como: redução do volume desprezada, não existência do efeito de capilaridade, equilíbrio térmico instantâneo com o ar e os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro, admitidos como desprezíveis. Os modelos teóricos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um sólido consideram, geralmente, como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água (PARK et al., 2002; ROMERO-PEÑA; KIECKBUSCH, 2003).

O método empírico é um método de abordagem com base em dados experimentais e na análise adimensional. Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o conteúdo médio de umidade e o tempo de secagem; omitem os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm significado físico; conseqüentemente, não oferecem uma visão apurada dos processos importantes que ocorrem durante o fenômeno,

embora descrevam as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (KEEY, 1972); entre esses modelos, tem-se o de Thompson et al. (1968) e o de Wang e Singh (1978), tradicionalmente utilizados nos estudos de secagem de produtos agrícolas e de alimentos.

Atualmente, pesquisas relacionadas ao estudo da cinética de secagem em camada delgada, são realizadas com diversos produtos agrícolas, como sementes, grãos, frutos e em algumas espécies de plantas, com importância econômica.

3.7.6 ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A absorção na região do Infravermelho (FTIR) é devida a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula. Essencialmente, existem duas vibrações fundamentais: estiramento das ligações, quando os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém a distância entre os átomos aumenta ou diminui, e deformação angular, quando as posições mudam em relação ao eixo da ligação original. Se a luz infravermelha de mesma frequência de vibração, de estiramento ou de deformação angular incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Devido a energia de absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele número de onda. Vibrações de deformação angular geralmente requerem energias menores e são encontradas em frequências menores do que as de vibrações de estiramento (ANDRADE, 2010).

3.7.7 DIRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica sofisticada que permite estudos morfológicos e a determinação de fases cristalinas em materiais. Através da interferência desses raios X, na qual são ondas eletromagnéticas variando com uma frequência de 3×10^{16} a 3×10^{23} , com os planos cristalográficos da amostra é possível obter a informação das fases presentes (SILVA, 2014).

William Henry Bragg e William Laurence Bragg (1914) simplificaram a teoria de difração tridimensional, desenvolvida por Von Laue, considerando a radiação difratada como sendo refletida por conjuntos de planos atômicos paralelos. A condição de difração, a partir de um conjunto de planos paralelos com espaçamento interplanar d , é definida de acordo com a Equação 1.

$$\sin\theta = n\lambda / 2d \quad (1)$$

sendo θ o ângulo de incidência dos raios X e λ o comprimento de onda do raio X incidente. As análises de DRX permitem a medida direta das fases cristalinas presentes, possibilitando a comprovação da estrutura cristalina desejada ou a identificação de impurezas na amostra (CLEARFIELD et al., 2008).

4 METODOLOGIA

4.1 Matérias-Primas

Para a confecção dos filmes foi utilizado coco babaçu disponível na flora da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), cloreto de cálcio dihidratado (Merck), glicerol (Dinâmica Química Contemporânea LTDA), alginato de sódio puríssimo (Isofar) e polpa de cupuaçu proveniente da cidade de Anajatuba- Ma.

4.2 Formulações Filmogênicas

A matriz polimérica foi determinada de acordo com o planejamento experimental realizado por Silva (2019).

a) Formulação 1

Composta de 10 g de alginato de sódio e 5 g de mesocarpo de coco babaçu adicionado de 5 mL de glicerol (plastificante) e 200 mL de extrato de cupuaçu, que foram misturados em um Becker de 600 mL.

b) Formulação 2

Matriz polimérica composta de 10 g de alginato de sódio, 5 g de mesocarpo de coco babaçu adicionado de 1 mL de glicerol (plastificante) e 200 mL de extrato de cupuaçu, que foram misturados em um Becker de 600 mL.

4.2.1 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os cocos babaçu foram lavados em água corrente para retirar as sujidades grosseiras (como areia, palha e materiais indesejáveis). Em seguida, foram retirados os mesocarpos manualmente sendo secos em estufa a 70 °C até obtenção de umidade menor que 3%, que são propícias a produtos em pó. Depois, foram triturados em moinhos de martelo, bola e faca e posteriormente, peneirados em uma peneira de 270 mesh (menor granulometria). Os filmes foram realizados segundo a técnica *casting*, a qual consiste em preparar a solução filmogênica e em seguida vertê-la em um suporte. A espessura dos filmes foi controlada através da massa de solutos na solução filmogênica vertida no suporte (aproximadamente 50 mL). A secagem dos filmes foi feita a 40 °C em estufa com recirculação de ar (Nova Ética, 400 1ND, Brasil) durante 18-20 horas. Após a secagem, os filmes foram removidos do suporte e armazenados a uma umidade relativa de 52%.

4.3 Caracterizações dos Filmes

Os filmes foram caracterizados quanto ao conteúdo de umidade (ω), solubilidade em água (S), espessura (δ), gramatura (G), cinética de secagem, permeabilidade ao vapor de água (PVA), Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR), difração de raios X- DRX.

4.3.1 CONTEÚDO DE UMIDADE

Determinado por gravimetria, em triplicata, usando estufa à vácuo a 105 °C durante 24 h. O cálculo da umidade é expresso em fração de massa conforme a Equação 2:

$$\omega = \left(m_i - \frac{m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde: ω é a porcentagem de umidade; m_i é a massa inicial do material e m_f é a massa final do material seco.

4.3.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA (S)

A massa (m_i) de uma amostra dos filmes foi quantificada e imersa em 50 ml de água destilada sob agitação (175 rpm) à 25°C por 24 h, utilizando-se uma mesa agitadora orbital (Tecnal, modelo TE-145, Brasil). Após esse tratamento, as soluções com as amostras foram levadas à estufa para a determinação da massa seca final, m_f . A porcentagem de solubilidade foi calculada segundo Gontard (1992) através da Equação 3.

$$\%S = \left(m_i - \frac{m_f}{m_i} \right) * 100 \quad (3)$$

4.3.3 ESPESSURA (δ)

A espessura foi medida com micrômetro digital com resolução 0,001 mm (Mitutoyo, modelo MDC-25S, Japão), sendo obtida através da média de dez amostras.

4.3.4 GRAMATURA (G)

A gramatura foi determinada segundo Sobral (1999) pela pesagem de uma área definida do filme em balança analítica utilizando-se a Equação 4.

$$G = 100000 * \frac{P}{A} \quad (4)$$

Onde: G é a gramatura (g/m^2); P é o peso do filme (g); A é a área do filme (cm^2).

4.3.5 CINÉTICA DE SECAGEM

De acordo com Silva (2017), devido a grande quantidade de água presente na polpa do cupuaçu a cinética de secagem deve ser realizada a uma temperatura entre $80\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes foram secos em estufa convectiva (Nova Técnica, modelo 400-1ND, Brasil), à temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ em velocidade constante. As amostras foram colocadas em bandejas de aço inoxidável (comprimento 20 cm , largura 15 cm e espessura variando de $0,5$ a $1,5\text{ cm}$) e secas a peso constante, pesando em intervalos pré-definidos. Após atingir o equilíbrio, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo (Squaroid, Lab-Line, Melrose Park, IL) e aquecidas a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para obtenção da massa seca. O teor final de umidade das películas compostas foi determinado no final do processo de secagem, sendo os resultados cinéticos representados em função do teor de umidade com base no peso seco, representado pela Equação 5.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (5)$$

Onde: X é o teor de umidade (base seca) ($\text{g}\text{ água}/\text{g}$); X_e é o teor de umidade de equilíbrio (base seca) ($\text{g}\text{ água}/\text{g}$); X_0 é o teor de umidade inicial (base seca) ($\text{g}\text{ água}/\text{g}$).

4.3.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA - PVA

A PVA foi determinada gravimetricamente, em ambiente a $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com o método E95-96 (ASTM, 2016), utilizando uma pequena célula de acrílico com uma tampa, dotada de pequenos orifícios, na qual se fixou o filme. O fundo da célula foi preenchido com cloreto de cálcio granulado (Ecibra, Brasil) para manter 0% de UR. Essa célula foi colocada dentro de outro recipiente de acrílico, hermeticamente fechado.

O fundo desse segundo recipiente continha uma solução saturada de NaCl (Synth, Brasil) para manter o ambiente a 75% de UR, obtendo-se assim uma diferença constante de pressão de vapor d'água, ΔP_w . O aumento de massa total da célula, a qual foi monitorada ao longo do tempo (cerca de 72 horas), correspondeu à taxa de água que permeou pelo filme (G). A PVA foi calculada pela Equação 6.

$$PVA = \left(\frac{G\delta}{A_e\Delta P_w} \right) F \quad (6)$$

Onde: PVA é a permeabilidade de vapor de água do filme [$(\text{g}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2 \cdot \text{dia}\cdot\text{kPa})$];

δ é a espessura do filme (mm);

A_e é a área da superfície exposta do filme;

ΔP_w é a diferença de pressão parcial através do filme, em kPa;

G é o coeficiente angular da reta de ajuste aos pontos experimentais em um gráfico da massa versus tempo (g/dia).

4.3.7 ESPECTROSCOPIA DE TRANSFORMADA DE FOURIER DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A FTIR-ATR espectroscopia dos filmes foi realizada utilizando um espectrómetro (Shimadzu, modelo IR-Prestige, Japão) em 40 scans com 4 cm^{-1} de resolução e range de varredura entre 400 e 4000 cm^{-1} .

4.3.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de DRX foram feitas com intervalo angular (2 theta) de $5 - 95^\circ$, com passo de 0.02° (2 theta), 0.5 s de aquisição por passo, rotação horizontal do porta-amostra de 20 rpm . A tensão e a corrente no tubo de raios-x foram de 40 kV e 40 mA , resultando numa potência de 1600 W . O equipamento de DRX é da Bruker, modelo D8 Advance.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Aspecto Visual

As Figuras 2 e 3 mostram o aspecto visual dos filmes antes de ir para secagem e seu aspecto depois da secagem nas duas formulações.

Figura 2- À esquerda, biofilme de formulação 1. À direita, biofilme de formulação 2. Ambos antes de ir para secagem.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Figura 3- À esquerda, biofilme de formulação 1. À direita, biofilme de formulação 2. Ambos após secagem.



Fonte: Próprio Autor (2019).

O filme de formulação 2 apresentou uma maior dificuldade de remoção da placa de Petri devido a menor quantidade de glicerol existente, tendo em vista que ele atua com a

função de lubrificação. Já o de formulação 1 apresentou maior brilho plástico e aspectos homogêneos quanto a cor e textura. Ambos apresentaram uma boa coloração e flexibilidade.

5.2 Conteúdo de umidade e solubilidade em água

Os valores obtidos para o conteúdo de umidade (ω) e solubilidade em água (S) dos filmes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Conteúdo de umidade (ω) e Solubilidade em água (S) dos filmes.

Formulações	ω (%)	S (%)
1	15,48 \pm 0,01 ^a	49,67 \pm 2,43 ^a
2	28,11 \pm 0,01 ^b	69,34 \pm 6,03 ^b

Fonte: Próprio Autor (2019)

Médias com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Os filmes da Formulação 2 obtiveram maior resultado para umidade (ω) e solubilidade (S) do que os de formulação 1. Este fato ocorreu devido a menor quantidade de plastificante existente nesta formulação, o que permite um maior preenchimento de umidade e melhor solubilidade do filme, possibilitando a quebra das moléculas do polímero. Altos valores de solubilidade em água podem estar também relacionados à evaporação do plastificante durante o ensaio gravimétrico em estufa. Maniglia et al. (2017), em seus estudos sobre filmes preparados com a farinha ou amido de mesocarpo do babaçu, encontraram valores menores de umidade (7,33 a 11,82 %) e solubilidade (24,32 a 39,02%).

A diminuição da solubilidade, além de ser influenciada pela concentração do plastificante, é também pela umidade relativa. Sugere-se que o incremento de plastificante nas formulações tornou a matriz estrutural dos filmes mais coesa, na qual pequenas quantidades de plastificante foram solubilizadas (MÜLLER, 2008; SANTANA e KIECKBUSCH, 2013; SOUZA et al., 2012). A adição de plastificantes nos filmes tende a aumentar a solubilidade, porém, em filmes reticulados esse efeito é menos pronunciado por conta de que as moléculas do plastificante podem permanecer fortemente ligadas a estrutura reticulada do polímero, dificultando assim, a sua liberação para a solução (BIERHALZ et al., 2014).

Um filme com alta solubilidade não o desqualifica, tendo em vista que a adequação da solubilidade é feita de acordo com a função destinada ao filme. Uma alternativa a ser considerada para aplicação desses filmes é a utilização em produtos que seja necessária uma hidratação prévia ao consumo, por exemplo, a encapsulação de aditivos alimentares.

5.3 Gramatura e espessura dos filmes

A Tabela 2 mostra os valores de gramatura e espessura dos filmes, respectivamente.

Tabela 2- Gramatura (G) e espessura (δ) dos filmes contendo mesocarpo de coco babaçu.

Formulações	G (g/cm ²)	δ (mm)
1	260,72 \pm 0,81 ^a	0,37 \pm 0,11 ^b
2	260,72 \pm 0,81 ^a	0,33 \pm 0,04 ^a

Fonte: Próprio Autor (2019)

Médias com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

Em relação à gramatura dos filmes, não houve diferença entre as formulações. Porém a formulação 1 apresentou maior espessura em relação a Formulação 2. Esse comportamento pode ser explicado pela presença do antioxidante (polpa de cupuaçu) nos filmes, o que causa maior rigidez nas suas ligações.

Uma determinação precisa da espessura dos filmes é importante, pois funciona como base para cálculo de várias propriedades funcionais sendo também fundamental para a análise da repetibilidade. A espessura exerce grande influência em propriedades de barreira de filmes, mas, geralmente, não tem sido considerada em vários estudos (CUQ et al., 1996).

5.4 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Os valores da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos biofilmes contendo mesocarpo de coco babaçu.

Formulações	PVA [(g.mm)/(m ² .dia.kPa)]
1	5,12 \pm 0,63 ^a
2	7,63 \pm 1,27 ^b

Fonte: Próprio Autor (2019)

Médias com a mesma letra na mesma coluna indicam que não há diferença significativa ($p \leq 0,05$) de acordo com o teste de Tukey.

A PVA variou de 5,12 (Formulação 1) a 7,63 (Formulação 2) g.mm./(m².dia.kPa). Pelos valores obtidos, os filmes deste estudo são classificados como moderados, pois segundo

Krochta e Mulder-Johnston (1997), a PVA é considerada pobre quando a faixa está entre 10-100; moderada de 0,10-10 ou boa de 0,01-0,10 g.mm./(m².dia.kPa).

Segundo Silva et al. (2012) além da concentração e estrutura química dos componentes envolvidos na elaboração dos filmes, a PVA também é governada pela mobilidade da cadeia, sendo esta dependente das forças intermoleculares, grau de reticulação e cristalinidade. Bierhalz et al. (2014) relataram que o empacotamento interno frouxo das macromoléculas do filme aumenta o volume livre da estrutura do polímero, causando a elevação da permeabilidade.

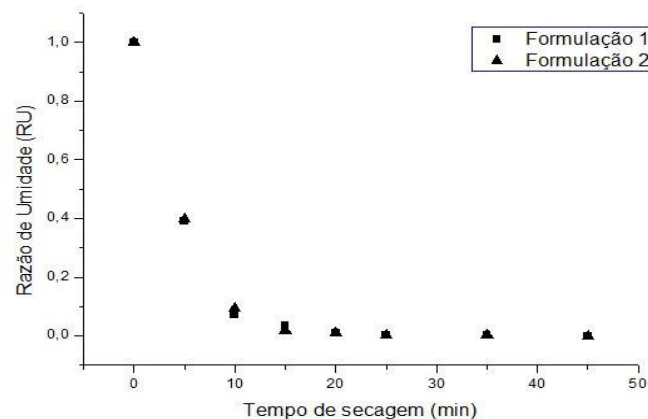
Baseado na mesma situação anterior (Tabela 2 e 3) notou-se que a formulação 1 tem uma relação inversamente proporcional entre os valores médios da PVA e espessura. Sobral (2000) em seus trabalhos sobre filmes à base de proteínas miofibrilar encontraram esse mesmo efeito, isto é, um aumento não linear da PVA com a espessura.

5.5 Cinética de Secagem

Devido ao alto teor de água presente na polpa do cupuaçu, a cinética de secagem dos filmes foi realizada a uma temperatura de 80 °C. Na Figura 4, observa-se os gráficos das variações das razões de umidade para os filmes de formulação 1 e 2.

É observada a influência do ar na cinética do processo sendo esperado que, quanto maior a temperatura, menor tempo para que a amostra se estabilize. As duas formulações apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento da curva, porém a formulação 2 apresentou um maior teor de secagem devido ao fato de possuir uma menor quantidade de glicerol, o que ocasiona um maior preenchimento de água no meio poroso.

Figura 4- Variação da razão de umidade em função do tempo.



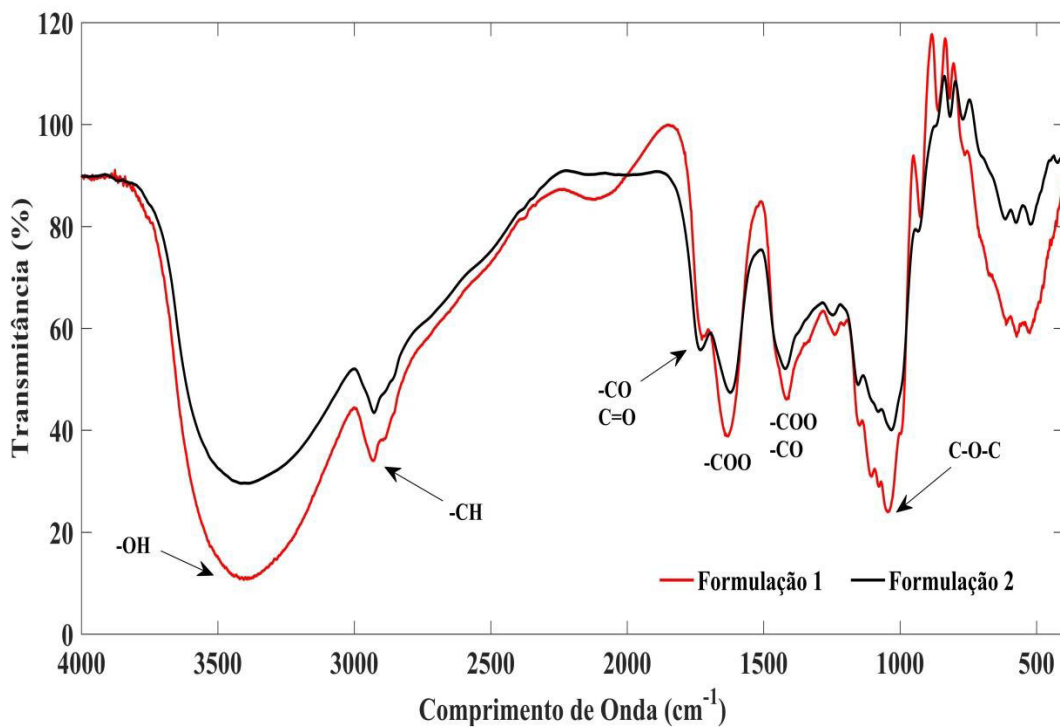
Fonte: Próprio Autor (2019).

5.6 Espectroscopia de transformada de Fourier de Infravermelho (FTIR)

A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho a fim de analisar as interações químicas entre os compostos utilizados para a obtenção dos filmes.

Nos espectros de ambos os filmes é possível observar em 3400 cm^{-1} picos característicos de OH-, relacionados às ligações do glicerol. Outro pico importante se dá em 2900 cm^{-1} com o grupo -CH, este se relaciona com as ligações orgânicas, ou seja, das proteínas, amido e pectina presentes na polpa do cupuaçu. O pico característico das ligações cruzadas causadas pelo reticulante é observado em 1000 cm^{-1} , confirmando a reticulação do alginato de sódio pelo cloreto de cálcio.

Figura 5- Espectro de FTIR dos biofilmes para ambas as formulações.

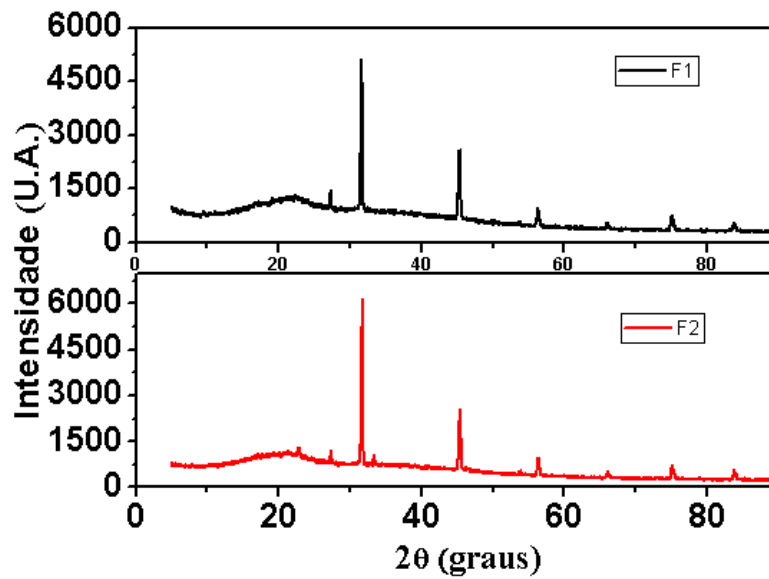


Fonte: Próprio Autor (2019).

5.7 Difração de Raio-X

As análises de DRX permitem identificar as fases cristalinas presentes, possibilitando a comprovação da estrutura cristalina desejada ou a identificação de impurezas na amostra. A Figura 6 mostra os difratogramas para os filmes de formulações 1 e 2.

Figura 6- Difratomogramas para ambas as formulações de biofilmes.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os difratogramas nos mostram dois picos intensos, o primeiro em 31° e o segundo em 46° para ambos os filmes, além de picos de menor intensidade localizados em 28° e 57° para a formulação 1 e 22° e 56° para a formulação 2, que evidenciam a região cristalina. A faixa abaixo dos picos variando de aproximadamente 10° a 60° , predomina a forma amorfa do material.

6 CONCLUSÕES

Os biofilmes apresentaram boa visibilidade, flexibilidade e fácil manuseio (facilidade de desprendimento do suporte). A polpa do cupuaçu possui um alto teor de água, por isso foi necessário aliá-la a uma matriz de melhor rigidez, como o mesocarpo do coco babaçu, para a confecção dos filmes biodegradáveis. Para uma futura produção de sacolas, mostrou-se ideal utilizar altas concentrações de alginato de sódio, mesocarpo de coco babaçu e glicerol.

Apesar da formulação com menor quantidade de glicerol ser mais solubilizável e degradável, ela apresentou manualmente maior resistência aos filmes. A formulação 1 apresentou menor conteúdo de PVA e de umidade, sendo assim tem como potencial utilização para cobertura de alimentos.

As interações físicas são comprovadas pela espectroscopia de infravermelho, indicando que o alginato de sódio reagiu com o cloreto de cálcio e assim obtendo bons resultados para a diminuição da solubilidade dos filmes em água.

De acordo com a análise de DRX realizada foi possível verificar que os filmes possuem estruturas cristalinas e amorfas.

A incorporação do extrato de cupuaçu aos filmes conferiu a eles uma maior resistência à solubilidade e uma maior espessura.

REFERÊNCIAS

- ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, A. C.; MELLO, C. A.; GAMERO, C. A. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta Amazônica**, v. 37, n. 3, p. 337-346. 2007.
- ANDERSON, A. B.; BALICK, M. J. Taxonomy of Babassu Complex (*Orbignya* sp.: Palmae). **Systematic Botany**. v. 13, p32-50, 1988.
- ANDRADE, J. R. **Eletrólitos Poliméricos Geís a base de Pectina**. 2010. 161 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ARARUNA, F.O.S. Obtenção e caracterização do amido do mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) como agente espessante para o auxílio na alimentação de pacientes com disfagia. 2015. Dissertação de mestrado. UFPI. 2015.
- ASTM E96/E96M-16, **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016.
- AZEVEDO, P. V.; SOUSA, I. F.; SILVA, B.B; SILVA, V.P.R. Water-use efficiency of dwarfgreen coconut (*Cocos nucifera* L.) orchards in northeast Brazil. **Agricultural Water Management**, v. 84, p. 259-264, 2006.
- BALICK, M. J.; The use of palms by the Apinayé and Guajajara Indians of northeastern Brazil. **Advances in Economic Botany**, v. 6. p. 65-90, 1988.
- 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.
- BIERHALZ, A. C. K. et al. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **Food Science and Technology**, v. 57, p. 494-501, 2014.
- BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 152, p. 17-26, 1997.
- BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: AVI Book, 450p, 1992.
- CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. e; SILVA, M. L. da. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu**. 2. ed. Brasília: ISPN, 2012.
- CAROCHO, M.; MORALES, P.; ISABEL, F. (2015). Natural food additives: Quo vadis?. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, n. 2, p. 284-295, 2015.
- CHRISTENSEN, C. M.; KAUFMANN, H. H. MICROFLORA. In: Christensen, C. M. Storage of cereal grain and their products. St. Paul: American Association of Cereals Chemists, p.158-192, 1974.
- CLEARFIELD, A. Introduction to diffraction. EM: CLEARFIELD, A.; REINBENSPIES, J. H.; BHUVANESH, N. **Principles and Applications Powder Diffraction**. Chichester: John Wiley & Sons LTD, p. 73-121, 2008.

CRUZ, E. R. S.; ALMEIDA, J. J. S. Qualidade do óleo de babaçu (*Orbignya spp*) expressado pelas análises físico-químicas extraído das amêndoas coletadas na zona rural (Vila Conceição) de Imperatriz – Maranhão. *Educação Ambiental em Ação*, n. 46, 2014.

ENCALADA, A. M. I.; BASANTA, M. F.; FISSORE, E. N. DE'NOBILI, M. D.; ROJAS, A. M. Carrot fiber (CF) composite films for antioxidante preservation: Particle size effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 136, p. 1041-1051, 2016.

FREIRE, M. T. DE A.; PETRUS, R. R.; FREIRE, C. M. DE A.; OLIVEIRA, C. A. F. de; FELIPE, A. M. P. F.; GATTI, J. B. Caracterização físico-química, microbiológica e sensorial de polpa de cupuaçu congelada (*Theobroma grandiflorum Schum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 1, p. 09-16, 2009.

GARAVAND, F; MILAD, R; RAZAVI, S.H; ILARIA, C; MOHAMMADI, R. “ Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review”. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p.687-707, 2017.

GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; TESTIN, R. F. Modifications of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. **Cereal Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 426-429, 1993.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten film: I. Influence of the main process variables on films properties of an edible using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190-200, 1992.

GONTARD, N.; MARCHESSEAU, S.; CUQ, J-A.; GUILBERT, S. Water vapor permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. **International Journal Food Science Technology**, v. 30, p. 49-56, 1995.

GRANT, G. T.; MORRIS, E.R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological Interactions Between Polysaccharides And Divalent Cations: The Egg-Box Model. **Febs Letters**, v. 32, n. 01, p. 195-198, 1973.

HARPER B. S.; BARBUT, S.; SMITH, A.; MARCONE, M. F. Mechanical and microstructural properties of “wet” alginate and composite films containing various carbohydrates. **E. Food Engineering & Materials Science**, v. 80, p. E85-E92, 2016.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

JIMÉNEZ, E. N. Propriedades mecânicas e de barreira, solubilidade e microestrutura de filmes de farinha de amaranto modificada com epiclorigrina ou misturada com poli (vinil álcool). 2007. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

JÚNIOR, J. S. **Obtenção e caracterização do pó de mesocarpo de coco babaçu e de filmes de pectina adicionado de isolado proteico de soro de leite e pó de mesocarpo de coco babaçu**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão-UFMA, São Luís, 2015.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *LWT – Food Science and Technology*, v. 43, n. 7, p. 1088-1094, 2010.

KEEY, R. B. **Drying: Principles and practice**. New York: Pergamon Press. 358p. 1972.

KNOTHE, G. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340p.

KROCHTA J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. de. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Food Technology**, v. 51, n 2, p . 61-74 1997.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R.). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante em pulpa de frutos. **Food Science and Technology**, v. 25, p. 726–732, 2005

LIMA, A. M. F.; ANDREANI, L.; SOLDI, V. Influence of the addition of plasticizer and the crosslinking processo n the morphology, water absorption and mechanical properties of sodium alginate films. **Química Nova**, v. 30, p. 832-837, 2007.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**. v. 55, p. 47-55, 2016.

MANIGLIA, B. C; TESSARO, L.; LUCAS, A. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. Bioactive films based on babaçu mesocarp flour and starch. **Food hydrocolloids**, v. 70, p. 383-391, 2017.

MOHANTY, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Selke, S. E.; Harte, B. R.; Hinrichsen, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. Gas and water vapor barrier properties of edible films from 69 protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**. Oxford, v. 25, n. 4, p. 497-507, 1995.

PERES, J.R.R.; FREITAS JR., E.; GAZZONI, D.L. **Biocombustíveis. Uma oportunidade para o agronegócio brasileiro**. **Revista de Política Agrícola**, v. 1, p.31-41, 2005.

PÉREZ-GAG; KROCHTA, J.M. Denaturation time and temperature affects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, v. 66, n. 5, p. 705-710, 2001.

PINENT, M.; CASTELL-AUVÍ, A.; GENOVESE, M. I.; SERRANO, J.; CASANOVA, A.; BLAY, M.; ARDÉV OL, A. Antioxidant effects of proanthocyanidin-rich natural extracts from grape see and cupuassu on gastrointestinal mucosa. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, p. 178–182, 2015.

PUGLIESE, A. G.; TOMAS-BARBERAN, F. A.; TRUCHADO, P.; GENOVESE, M. J. Flavonoids, proanthocyanidins, vitamin C, and antioxidant activity of Theobroma grandiflorum (cupuassu) pulp and seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, 2720–2728, 2013.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. v. 50, n. 8, 2005.

ROMERO-PEÑA, L.M.; KIECKBUSCH, T.G. Influência de condições de secagem na qualidade de fatias de tomate. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, p. 69-76, 2003.

SALGADO, J. M.; RODRIGUES, B. S.; DONADO-PESTANA, C. M.; DOS SANTOS DIAS, C. T.; MORZELLE, M. C. Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) peel as potential source of dietary fiber and phytochemicals in whole-bread preparations. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 66, p. 384–390, 2011.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 835 – 845, 2013.

SANTANA, A.A. **Influência de características físicas e químicas de plastificantes na confecção e no comportamento estrutural e higroscópico de filmes de alginato de cálcio**. 2010. 176 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010.

SANTANA, A.A.; MARTIN, L.G.P.; OLIVEIRA, R.A.; KUROZAWA, L.E.; PARK, K.J. Spray drying of babassu coconut milk using different carrier agents. **Drying Technology**, v. 35, n. 4, p. 76-87, 2017.

SARMENTO, A. L. S. C. **Elaboração e caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada**. 1999. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SEN, F.; UZUNSOY, I.; BATURK, E.; KAHRAMAN, M.V. Antimicrobial agente-free hybrid cationic starch/sodium alginate polyelectrolyte films for food packaging materials. **Carbohydrate polymers**, vol. 170, p. 264-270, 2017.

SEYDIM, C.; SARIKUS, G. Antimicrobial Activity of Whey Protein Based Edible Films Incorporated with Oregano, Rosemary and Garlic Essential Oils. **Food Research International**, v. 39, p. 639-644, 2006.

SILVA, D. C.; LOPES, I. A.; SILVA, L. J. S.; LIMA, M. F.; FILHO, A. K. D.; VELLEZ, H. A. V.; SANTANA, A. A. Physical properties of films based on pectin and babassu coconut mesocarp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 130, p. 419-428, 2019.

SILVA, D. C.; LIMA, M. F.; VELLEZ, H. A. V.; SANTANA, A. A. Estudo da modelagem de cinética de secagem da polpa de cupuaçu na produção de biopolímeros. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 4, n. 3, p. 49-57, 2017.

SILVA, M. A. da; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Modelling natamycin release from alginate/chitosan active films. **International Journal of Food Science e Technology**, v. 47, p. 740-746, 2012.

SILVA, C. M. L. Modificação de filmes do compósito alginato de sódio-poli(etileno glicol)glicerol com óxidos de tungstênio e titânio: interações físicas que influenciam no transporte de carga. 2014. 125 f. Tese (Doutorado em química)- Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2014.

SIVAROOBAN, T.; HETTIARACHCHY, Johnson, M.G. Physical and antimicrobial properties of grape seed extract, nisin, and EDTA incorporated soy protein edible films. **Food Res. Int.**, v. 41, p.781–785, 2008.

SOBRAL, P. J. A.; SANTOS, J. S.; GARCIA, F. T. Effect of protein and plasticizer concentrations in films forming solutions on physical properties of edible and films based on

- muscle proteins of a Thai Tilapia. **Journal of Food Engineering**, v. 70, n. 1, p. 93-1000, 2005.
- SOBRAL, P. J. do A.; OCUNO, D. Permeabilidade ao vapor de água de biofilmes à base de proteínas miofibrilares de carne. **Brazilian Journal food technology**, v. 3, p. 11-16, 2000.
- SOBRAL, P.J.A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesq. Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.
- SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of lactoglobulina films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 6298-6302, 2000.
- SOUZA M.H; MONTEIRO, C.A; FIGUEREDO P.M; NASCIMENTO F.R; GUERRA R.N.M. Ethopharmacological use of babaçu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babaçu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethopharmacology**, v. 133, p. 1-5, 2011.
- SOUZA, S. M. A. de; SOBRAL, P. J. do A.; MENEGALLI, F. C. Propriedades físicas de filmes comestíveis a base de proteínas miofibrilares de carne bovina. **Semina: ciências agrárias**, v. 33, n. 1, p. 283-296, 2012.
- STEVENS, M. “ Polymer additives. Part I. Mechanical property modifiers”. **Journal of Chemical Education**, v. 70, p. 444-448, 1993.
- TAN, Z., YI, Y., WANG, H., ZHOU, W., YANG, Y., & WANG, C. Physical and Degradable Properties of Mulching Films Prepared from Natural Fibers and Biodegradable Polymers. **Applied Sciences**, v. 6, n. 47, p. 1-11, 2016.
- THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatina films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 1, p. 172-176, 2005.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying: A new model. **Transactions of ASAE**, St. Joseph, v. 11, n. 4, p.582-586, 1968.
- TÔRRES, Y. J. S. S. Estudo da hidrólise enzimática do amido do mesocarpo de babaçu. 2014. 63 f. (Mestrado em Química) – Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.
- TURBIANI, F. R. B.; KIECKBUSCH, T. G. Propriedades mecânicas e de barreira de filmes de alginato de sódio reticulados com benzoato de cálcio e/ou cloreto de cálcio, **Braz. J. Food Technol.**, Campinas, v. 14, n. 2, p. 82-90, abr./jun. 2011.
- VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Effect of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin based films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 5, p. 889-907, 2005.

VARTIAINEN, J.; VAHA-NISSI, HARLIN, A. Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications- A Review of Recent Developments. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, p. 708-718, 2014.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos a base de amido. In: Cereda, M.P. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Fundação Cargill, 2003, cap. 18, p.499-529.

VRIESMANN, L. C.; PETKOWICZ, C. L. Polysaccharides from the pulp of cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*): Structural characterization of a pectic fraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 72-79, 2009.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transaction of ASAE**, St. Joseph, v.11, ASAE Paper n.78-3001, 1978.

YANG, H.; PROTIVA, P.; CUI, B.; MA, C.; BGGETT, S.; HEQUET, V.; MORI, S.; WEINSTEIN, I. B. E KENNELLY, E. J. New Bioactive Polyphenols from *Theobroma grandiflorum* ("Cupuaçu"). **Journal of Natural Products**, v. 66, p.1501-1504, 2003.

ZHANG, B; YAYUAN, Y; QIUJUAN, S; DONG, M; LANGHUAN, H; XIANG, C; SHAOZAO, T. A colon targeted drug delivery system based on alginate modified graphene oxide for colorectal liver metastasis. **Materials Science and Engineering: C**, v. 79, p.185-190, 2017.