

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

LUIS HENRIQUE SILVA QUEIROZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO FILME A PARTIR DO AMIDO
DE BABAÇU USANDO O SORBITOL COMO PLASTIFICANTE

IMPERATRIZ

2018

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

Queiroz, Luis Henrique Silva.
PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO FILME A PARTIR
DO AMIDO DE BABAÇU USANDO O SORBITOL COMO PLASTIFICANTE /
Luis Henrique Silva Queiroz. - 2018.
27 p.

Orientador(a): Paulo Roberto da Silva Ribeiro.
Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal
do Maranhão, Imperatriz, 2018.

1. Análise térmica. 2. Difração de Raios X. 3.
Filmes poliméricos. I. Ribeiro, Paulo Roberto da Silva.
II. Título.

LUIS HENRIQUE SILVA QUEIROZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO FILME A PARTIR DO AMIDO
DE BABAÇU USANDO O SORBITOL COMO PLASTIFICANTE

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro.

IMPERATRIZ
2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos por todo apoio e carinho durante esta jornada.

Ao professor Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro, pela orientação concedida.

A todos os professores do curso de Engenharia de Alimentos, pelas aulas e por todo conhecimento adquirido durante minha graduação.

A todos os meus amigos e colegas, em especial à Andreza Leite, Ian Felipe Reis, Jessica Kamilly e Thiago Serra, pela amizade e por sempre estamos juntos em todos os momentos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
2.1 – Preparação dos filmes de amido de babaçu	11
2.2 - Caracterizações.....	12
2.2.1 - Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRXP).....	12
2.2.2 – Termogravimetria (TG-DTG) e Análise térmica diferencial (DTA)	12
2.2.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1 - Filmes de amido de babaçu	13
3.2 - Difração de Raios X pelo Método do Pó (DRXP)	13
3.3 – Caracterização por Análises térmicas	15
4. CONCLUSÃO.....	19
REFERÊNCIAS	21
ANEXO	23
ANEXO 1 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA FOOD HYCROCOLLOIDS	23

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

DRXP	Difraco de Raios X pelo método do p
DSC	Do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i> : Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Do inglês <i>Differential Thermal Analysis</i> : Análise térmica diferencial
DTG	Do inglês <i>Derivate Thermogravimetry</i> : Termogravimetria derivada
TG	Termogravimetria

LUIS HENRIQUE SILVA QUEIROZ

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO FILME A PARTIR DO AMIDO
DE BABAÇU USANDO O SORBITOL COMO PLASTIFICANTE

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Maranhão - UFMA, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro.

Aprovado em: / / 2018

Prof. Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr^a. Ana Lúcia Fernandes Pereira (Membro)
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva (Membro)
Universidade Federal do Maranhão

IMPERATRIZ
2018

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO FILME A PARTIR DO AMIDO DE BABAÇU USANDO O SORBITOL COMO PLASTIFICANTE

Luis Henrique S. Queiroz^a, Ana Lucia F. Pereira^a, Virginia Kelly G. Abreu^a, Paulo Roberto da S. Ribeiro^{a*}.

^a Universidade Federal do Maranhão, Coordenação de Engenharia de Alimentos, Imperatriz-Maranhão, Brasil.
E-mails: henrique_queiroz26@hotmail.com, anafernandes@gmail.com, vkellyabreu@gmail.com, pauloufv@hotmail.com

* Autor correspondente: Paulo Roberto da Silva Ribeiro, Universidade Federal do Maranhão, Coordenação de Engenharia de Alimentos, Av. da Universidade, s/n, Bairro Dom Felipe Gregory – Imperatriz-MA, CEP: 65915-060, Fone (99) 3529-6068 / (99) 98112 - 0886, email:pauloufv@hotmail.com. O experimento foi conduzido pelo primeiro autor na Universidade Federal do Maranhão, Coordenação de Engenharia de Alimentos.

RESUMO

O amido é um material renovável, biodegradável, amplamente disponível e com baixo custo quando comparados aos polímeros sintéticos. O amido pode ser plastificado com diferentes compostos orgânicos de baixo peso molecular como sorbitol, para produzir materiais como filmes, espumas e peças plásticas. O composto plastificante elimina ligações de hidrogênio e aumenta o volume, levando a maior mobilidade das cadeias de amido e na temperatura de transição vítrea. Neste estudo, foram elaborados filmes a partir de solução aquosa com 5,0% de amido de farinha do mesocarpo de babaçu, plastificante sorbitol e óleo babaçu. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X pelo método do pó (DRXP), Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os difratogramas dos compostos formadores mostraram que o amido de babaçu utilizado foi do tipo B e o sorbitol na forma Γ . Os difratogramas dos filmes apresentaram picos de difração correspondente com o amido. As curvas de análise térmica mostraram que os compostos formadores e os filmes tem boa estabilidade térmica de 251 °C para o amido, 233° C para óleo de babaçu e de 202 °C para os filmes de amido de babaçu. Pelas curvas DSC foi observado um aumento da temperatura de transição vítrea nos filmes em relação ao amido. Dessa forma, este aumento está relacionado com uma maior faixa de temperatura de estabilidade em estado vítreo, onde os filmes se apresentam mais duros, rígidos e quebradiços, sendo mais resistentes à permeação dos gases e ao vapor de água.

Palavras-chave: Filmes poliméricos; difração de Raios X; Análise térmica.

ABSTRACT

Starch is a renewable, biodegradable, available and inexpensive material when compared to synthetic polymers. The starch may be plasticized with low molecular weight compounds such as sorbitol to obtain materials such as films, foams and plastic parts. The plasticizer compound eliminates the hydrogen bonds and increases the volume, leading to greater motility of the starch chains and the glass transition temperature. In this study, films were prepared from aqueous solution with 5,0% flour starch of the babassu mesocarp, sorbitol plasticizer and babassu oil. The materials were characterized by X-ray diffraction by the powder method (DRXP), thermogravimetry/derivate thermogravimetry (TG/DTG), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The diffractograms of the forming compounds showed that the babassu starch used was type B and the sorbitol in the forma form. The diffractograms of the films showed corresponding diffraction peaks with the starch. Thermal analysis curves showed that the forming compounds and films have good thermal stability of 251 ° C for starch, 233 ° C for babassu oil and 202 ° C for babassu starch films. By the DSC curves it was observed an increase of the glass transition temperature in the films in relation to the starch. Thus, this increase is related to a higher temperature range of stability in the vitreous state, where it presents more hard, rigid and brittle, being more resistant to the permeation of the gases and the water vapor.

Keywords: Polymer films; X-ray diffraction; Thermal analysis.

1 INTRODUÇÃO

O babaçu (*Orbignya sp.*) é uma palmeira nativa que cresce nos estados do norte e nordeste do Brasil. O fruto é elipsoidal e dividido em epicarpo (11-13%), mesocarpo (20-23%), endocarpo (57-63%) e amêndoas (7-9%). É possível extrair óleo da amêndoa de babaçu, que corresponde a 7% do peso do fruto. O óleo da semente é o principal produto obtido do fruto; tem aplicação nas indústrias oleoquímica, cosmética, biocombustível e alimentícia. Outras partes do fruto do babaçu têm potencial considerável para produção de carvão, alcatrão, gás combustível, extração do amido e álcool (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016).

O mesocarpo de babaçu é um subproduto da extração de óleo de babaçu, que é rico em amido. Este é um material totalmente biodegradável, amplamente disponível e matéria-prima de baixo custo que consiste em dois polímeros homólogos: a amilose e a amilopectina,

cujos pesos moleculares variam de 10^4 a 10^6 g mol⁻¹ e de 10^7 a 10^9 g mol⁻¹, respectivamente (MONNIER *et al.*, 2017; NUNES *et al.*, 2018).

Embora o amido seja o polímero de reserva de energia na maioria das plantas, suas características mudam entre as fontes. Os grânulos de amido de babaçu têm estrutura semelhante aos cereais, mas diferentes de raízes e tubérculos, mandioca e batata. A temperatura de gelatinização deste tipo de amido, um passo importante para os processos de liquefação e sacarificação, situa-se na faixa de temperatura de 63°C e 73 ° C devido ao significativo teor de amilose (DE ALMEIDA *et al.*, 2011).

O teor de amilose pode influenciar as propriedades de gelatinização e retrogradação dos amidos, definindo assim seu efeito aplicação de uso. Seu alto teor pode promover a retrogradação, formando um estrutura cristalina organizada e mais rígida, enquanto que uma matriz com baixo teor de amilose pode resultar em estrutura mais aberta que tende a se desintegrar na água (BIDUSKI *et al.*, 2018).

O amido pode ser plastificado com diferentes compostos orgânicos de baixo peso molecular (glicerol, sorbitol, álcool polivinílico) para produzir vários materiais, tais como filmes, espumas e peças plásticas (BERGEL *et al.*, 2018). Um passo inevitável para produção de filmes de amido consiste na adição de plastificantes. O papel do plastificante consiste na eliminação de ligações de hidrogênio e no aumento de volume, levando a maior mobilidade das cadeias de amido e uma diminuição da transição vítrea (Tg) (NGUYEN VU; LUMDUBWONG, 2016). A Tg tem sido amplamente estudada em numerosos sistemas, incluindo materiais de liga granular, polimérica e amorfa. Para investigar a estabilidade térmica de um material específico, é importante medir sua temperatura de Tg (YANG *et al.*, 2018).

O conteúdo dos plastificantes tem uma influência direta na temperatura de Tg. Enquanto a Tg de amido nativo seco é de 227 ° C, o valor para amido com teor de umidade de 13% é aproximadamente 56 ° C e apresentando efeitos semelhantes para outras concentrações de água ou plastificantes diferentes. A água é a opção mais simples para a preparação de filmes, entretanto, o amido plastificado com água apresenta propriedades mecânicas pobres devido, principalmente, à fragilidade (IVANIČ *et al.*, 2017). O glicerol e o sorbitol são os plastificantes de poliálcool mais utilizados em filmes à base de amido (NGUYEN VU; LUMDUBWONG, 2016).

Assim, o sorbitol é um álcool de açúcar linear ocorrendo naturalmente em uma ampla variedade de frutas e bagas e é usado como um adoçante em massa em numerosos produtos alimentícios (MA *et al.*, 2018). Este poliálcool pode suportar altas temperaturas e não

participa de reações de Maillard (MA *et al.*, 2018). Tem um efeito favorável sobre as propriedades mecânicas dos filmes de membrana polimérica onde se verifica que diminuição da dureza e módulo de elasticidade com o aumento da concentração de plastificante (LV *et al.*, 2018).

Este trabalho objetivou preparar um novo filme a partir do amido e óleo de babaçu utilizando o sorbitol como plastificante. Além disso, foram realizadas as caracterizações por Difração de Raios X pelo método do pó (DRXP), Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG-DTG), Análise térmica diferencial (DTA) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Preparação dos filmes de amido de babaçu

A extração do amido foi realizada de acordo com Maniglia e Tapia-Blácido (2016) com modificações. Para isso, a farinha do mesocarpo de babaçu foi homogeneizada com solução de hidróxido de sódio NaOH (0,25%) e armazenada sob refrigeração (7 °C) por 18 horas. Após esse período, o sobrenadante foi descartado, material retido foi filtrado em peneira (80 mesh) e lavado 4 vezes com água destilada. O material lavado foi submetido a branqueamento em solução de NaOH (0,25 %) e peróxido de hidrogênio H₂O₂ (35 %) sob agitação mecânica por 2 horas. Após esse processo, foram realizadas lavagens sucessivas com água destilada até a separação máxima de amido, deixando o amido decantar por aproximadamente 3 horas. Por fim, descartou-se o sobrenadante e o amido úmido a secagem a 40 °C por 6 horas em estufa de circulação forçada de ar.

Os filmes foram elaborados a partir de solução aquosa com 5,0% de amido de farinha do mesocarpo de babaçu, plastificante sorbitol (30%) e óleo de babaçu (0%, 10%, 15% e 20%). O teor de sorbitol e óleo de babaçu foram calculados em relação ao percentual de amido. A solução foi gelatinizada em chapa aquecedora com agitação mecânica até atingir 85 °C (Figura 1a) e resfriada em banho de gelo com agitação até atingir 30 °C. Após a mistura foi espalhada em uma superfície plana (Figura 1b) para secagem durante 24h em temperatura ambiente (25°C±1°C). Em seguida, os filmes foram armazenados em dessecador até o momento da caracterização.

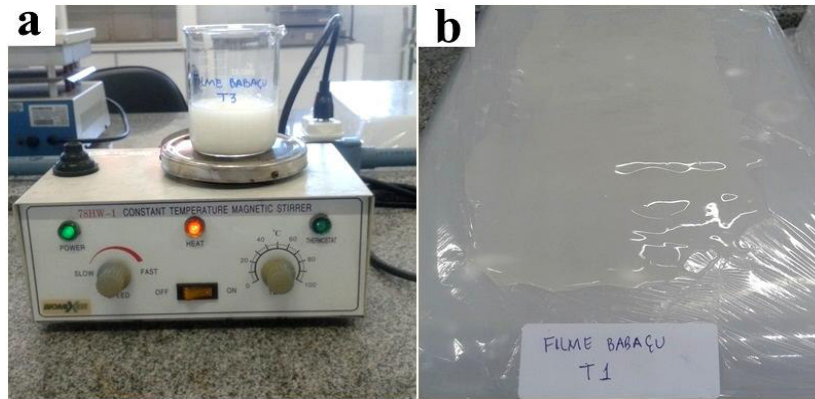


Figura 1 - Preparo dos filmes de amido de babaçu

2.2 - Caracterizações

2.2.1 - Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRXP)

Os compostos de partida e os filmes de amido de babaçu foram caracterizados por Difração de Raios X pelo método do pó, em difratômetro Rigaku Miniflex II empregando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Os padrões de difração foram coletados no intervalo de 5° a 45° (2θ), utilizando um passo angular de $0,02^{\circ}$ e com tempo de contagem de 2 segundos de aquisição por passo.

2.2.2 – Termogravimetria (TG-DTG) e Análise térmica diferencial (DTA)

Os filmes e compostos formadores foram analisados simultaneamente em um analisador térmico *Shimadzu Instruments* DTG-60 com balança do tipo "Top plan" de guia diferencial paralela. Foram realizados ciclos únicos de aquecimento até temperatura de 600°C , sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Utilizou-se um suporte de amostra de α -alumina e massas de amostra entre 4 e 6 mg. A interpretação das inflexões nas perdas de massas e das diferenças de temperatura (curva TG-DTA) foram determinadas pelo software TA 60.

2.2.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC dos compostos de partida e dos filmes foram obtidas em um analisador térmico *Shimadzu Instruments* DSC-60. Foram realizados ciclos únicos de aquecimento dentro da faixa de temperatura de estabilidade térmica de cada composto, sob atmosfera de ar sintético e com uma vazão de 100 mL min^{-1} e com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Utilizou-se um cadinho de alumínio com tampa prensada como suporte para as amostras analisadas e como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio similar, porém

vazio.

O equipamento de DSC foi previamente calibrado para a temperatura e energia utilizando como padrão o ponto e entalpia de fusão do índio metálico ($T_{onset} = 156,4^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_{fus} = 28,5 \text{ J g}^{-1}$) com pureza de 99,99%. Os fatores de correção foram calculados conforme procedimento e especificação do fabricante. Todas as medidas foram realizadas sob pressão atmosférica, utilizando-se massas de amostras na faixa de 2,5 a 5 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Filmes de amido de babaçu

Foram realizados quatro tratamentos do filme de amido de babaçu, apresentando como variável a concentração de óleo babaçu (0 a 20%). Na Figura 2 podemos observar os tratamentos realizados.

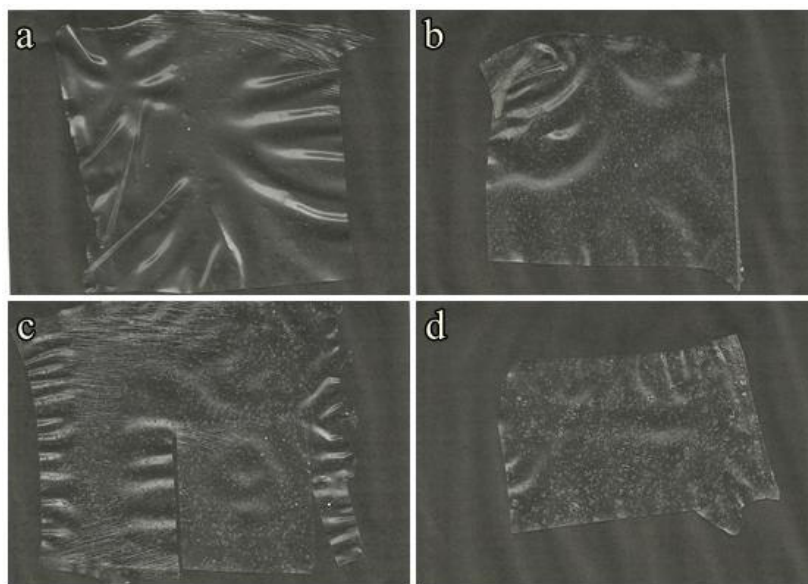


Figura 2 - Filmes de amido de babaçu com concentração de óleo de (a) 0%; (b) 10%; (c) 15% e (d) 20%.

O filme T1, sem óleo, ficou mais transparente. Podemos observar, que quando o teor de lipídio aumenta, há um aumento proporcional da opacidade.

3.2 - Difração de Raios X pelo Método do Pó (DRXP)

Na Figura 3 mostra os difratogramas dos materiais formadores dos filmes poliméricos.

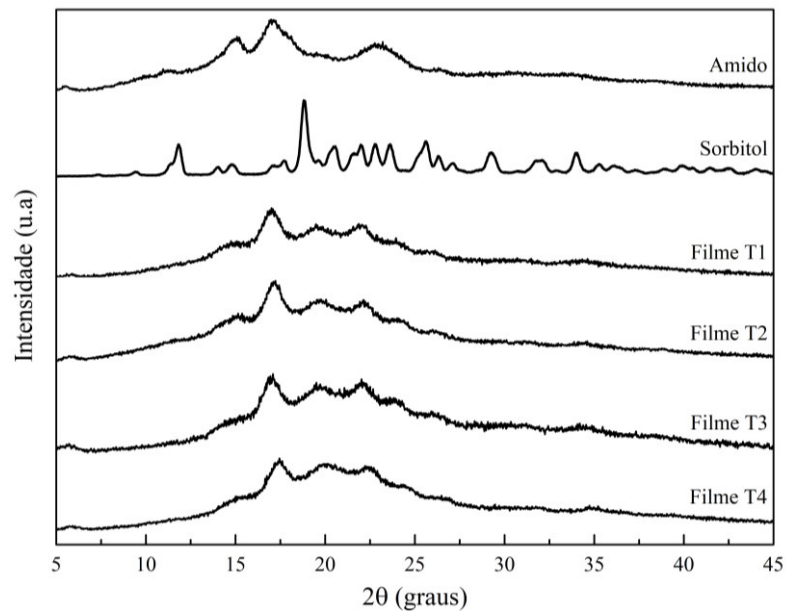


Figura 3 – Difratomogramas do amido de babaçu, sorbitol e dos filmes de amido de babaçu.

Os padrões de DRX observados mostraram que o amido de babaçu consiste no chamado tipo B, que também ocorre nas sementes de leguminosas e no amido e farelo de banana verde (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). Nota-se a presença de cinco picos no difratograma do amido de babaçu (Figura 3), os mais acentuados em $15,13^\circ$, $17,05^\circ$ e $22,89^\circ$ e picos menores por volta de $5,5^\circ$ e $11,4^\circ$.

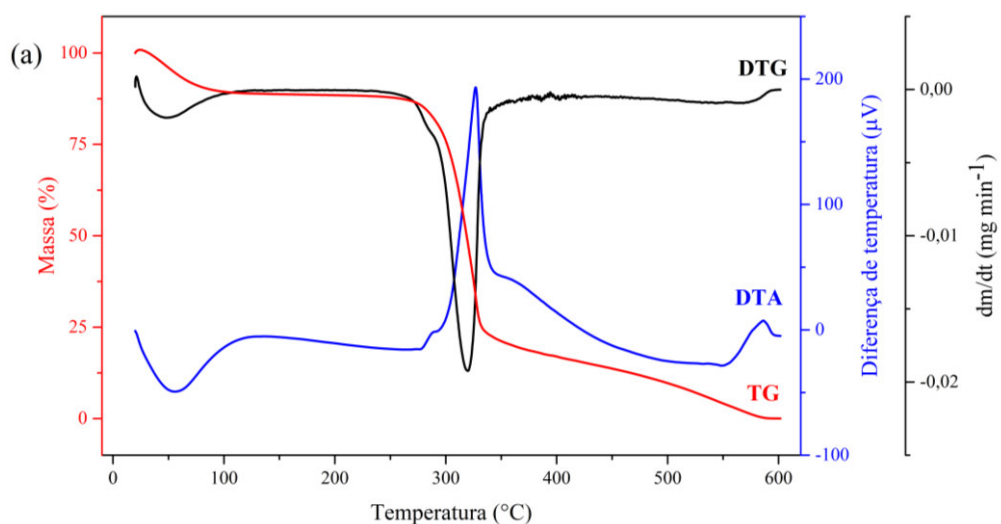
O D-sorbitol, à temperatura ambiente, pode ser encontrado em sete formas diferentes e podem ser identificadas a partir dos seus padrões de difração de Raios X e de suas temperaturas de fusão: duas formas são hidratadas (chamados hidrato sorbitol I e II) e cinco são anidras (chamados A, B, Γ , Δ e E sorbitol) (RUKIAH *et al.*, 2004). No trabalho de Rukiah *et al* (2004), foi determinado a estrutura da forma Γ do D-sorbitol X com principais picos definidos em $7,40^\circ$, $9,47^\circ$, $11,86^\circ$, $14,0^\circ$, $14,80^\circ$, $18,85^\circ$ e $20,54^\circ$. Assim, podemos observar uma correspondência dos picos de difração do sorbitol utilizado neste estudo com o caracterizado Ruliah *et al* (2004), confirmando que o sorbitol utilizado se encontra na forma Γ .

A amilose encontra-se no estado amorfo no amido granular e a cristalinidade dos grânulos ser atribuída à amilopectina. Nos filmes de amido, a amilose cristaliza-se rapidamente. Essa diferença ocorre porque a amilose possui uma cinética de cristalização maior que a amilopectina, devido à sua estrutura linear. Portanto, a formação das estruturas cristalinas no filme de amido depende da razão amilose/amilopectina e das condições de armazenamento como tempo, temperatura e umidade (SCHLEMMER; SALES; RESCK, 2010).

Os difratogramas dos filmes de amido de babaçu (Figura 3) mostraram picos que se assemelham com os picos de difração do amido, sugerindo que a adição do óleo de babaçu não provocou mudanças significativas na sua estrutura. Os filmes apresentam picos de difração em $5,9^\circ$, $15,0^\circ$, $17,18^\circ$, $19,70^\circ$ e $22,14^\circ$ (2θ). Estes valores indicam que houve um deslocamento e um arredondamento dos picos nos filmes de amido de babaçu quando comparado com a matéria prima devido à presença de água, óleo de babaçu e D-sorbitol nos filmes tornando-se um composto mais amorfo.

3.3 – Caracterização por Análises térmicas

As curvas TG-DTG tem sido utilizada no estudo da estabilidade térmica e da decomposição de polímeros. A técnica examina a mudança da massa da amostra como uma função da temperatura ou do tempo, enquanto é submetida a uma programação controlada de aquecimento. A DTG é um recurso matemático que representa a derivada da primeira curva, que apresenta o pico de temperatura de degradação e a área desse pico é proporcional à perda de massa naquele evento térmico (LEITE *et al.*, 2013). A Figura 4 mostra as curvas termogravimétricas dos compostos formadores dos filmes poliméricos e a Figura 5 mostra as curvas de DSC destes mesmos compostos.



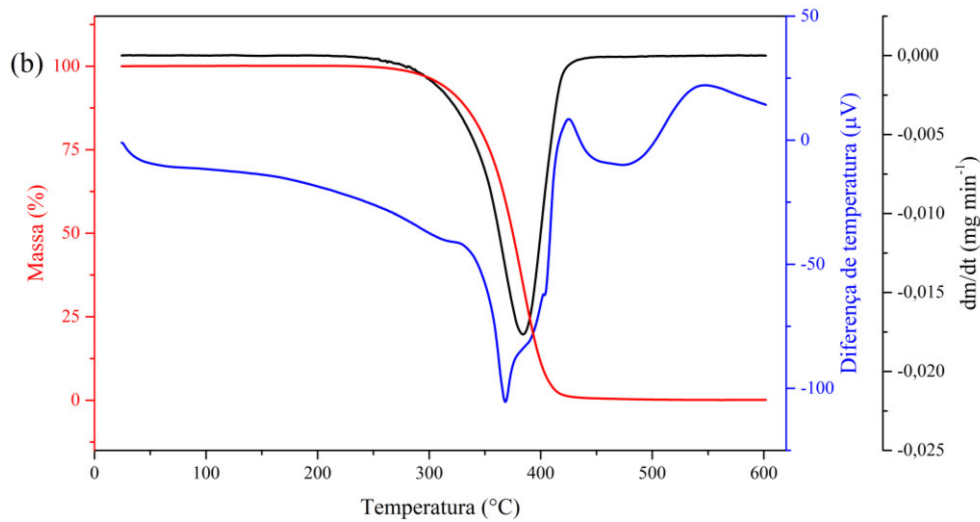


Figura 4 - Curvas TG-DTG/DTA do: (a) amido de babaçu e (b) óleo de babaçu

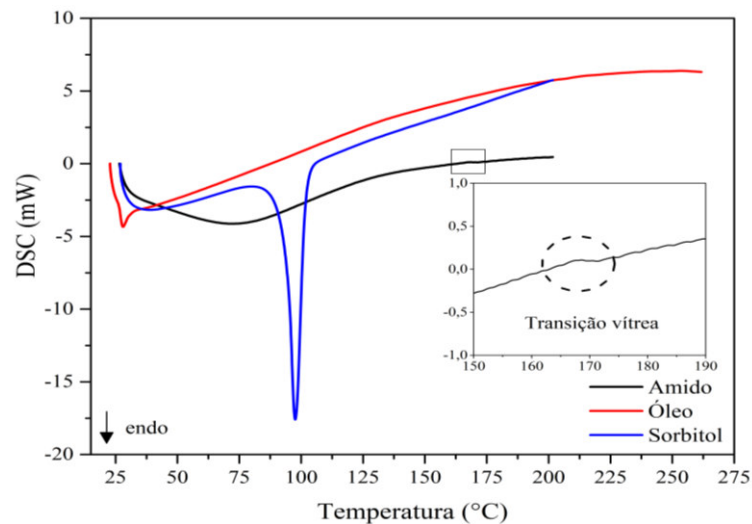


Figura 5 - Curvas DSC para o amido de babaçu, óleo de babaçu e sorbitol

Nas curvas TG/DTG do amido de babaçu (Figura 4a), dois eventos de perda de massa mais acentuados são observados. O primeiro ocorre em faixa de temperatura de 20-124 °C, e é atribuída a vaporização da água fisicamente adsorvida, correspondendo a uma perda de massa de 11,37%, sendo referente à liberação de pequenas massas ricas em carbono e moléculas de água do material, ou simplesmente à perda de umidade da amostra. Na curva DTA, este primeiro evento refere-se à faixa de gelatinização do amido. O pico do processo de gelatinização estar situado em 55,76 °C. Na gelatinização, ocorre a perda da organização estrutural e começa pelas regiões de característica amorfa devido à fragilidade das ligações de hidrogênio. Posteriormente, ocorre nas regiões cristalinas, pois são altamente ordenadas (provenientes de fortes ligações de hidrogênio entre suas moléculas). Isso causa um aumento no inchamento e na solubilidade do grânulo. Este evento é observado na curva DSC (Figura

5) como um pico endotérmico que chega em torno de 150 °C. Outro evento pode ser observado na curva DSC do amido de babaçu, este é caracterizado como a transição vítrea do material que ocorre em torno de 167 °C.

O segundo e maior evento de perda de massa, ocorre em faixa de temperatura de 251-346°C. Este é característico da degradação do material orgânico que compõe o mesocarpo do babaçu, como o amido, registrando perda de massa de 66,13%. A temperatura de início deste evento representa a estabilidade térmica do amido. No segundo estágio da TG, essa degradação é confirmada com as entalpias observadas na curva DTA com evento exotérmico. O processo de degradação em altas temperaturas promove a quebra aleatória das ligações C-C das moléculas orgânicas afetando as cadeias moleculares e/ou as poliméricas desses compostos, formando unidades monoméricas.

Mesmo após 420 °C, o material ainda continua a perder massa, registrando perda de massa de 13,62% entre 450-600 °C, atribuída a decomposição de resíduos carbonáceos oriundos do evento de decomposição térmica principal.

As curvas TG-DTG do óleo de babaçu (Figura 4b) apresenta degradação térmica deste composto em um único evento bem definido, iniciado próximo de Tonset 233 °C, com T_{pico} (curva DTG) em 385 °C e finalizando em Tendset 440 °C que se referem à decomposição e carbonização do óleo. Este evento mostrou uma perda de massa de 6,127 mg, equivalente a 99,351% da massa inicial (6,167 mg). O óleo de babaçu analisado apresentou uma maior estabilidade térmica em relação ao analisado por FARIA et al (2002) o qual obteve uma perda de massa entre 180 °C e 440 °C. A curva DTA apresenta dois picos endotérmicos a 358 °C e 473 °C que se referem à vaporização do óleo. Pela curva DSC do óleo (Figura 5) podemos observar que o material mostrou boa estabilidade térmica, confirmando os resultados das curvas TG-DTG.

Na Figura 6 podemos observar as curvas termogravimétricas dos tratamentos realizados para os filmes a base de amido de babaçu e na Figura 7 as suas respectivas curvas DSC.

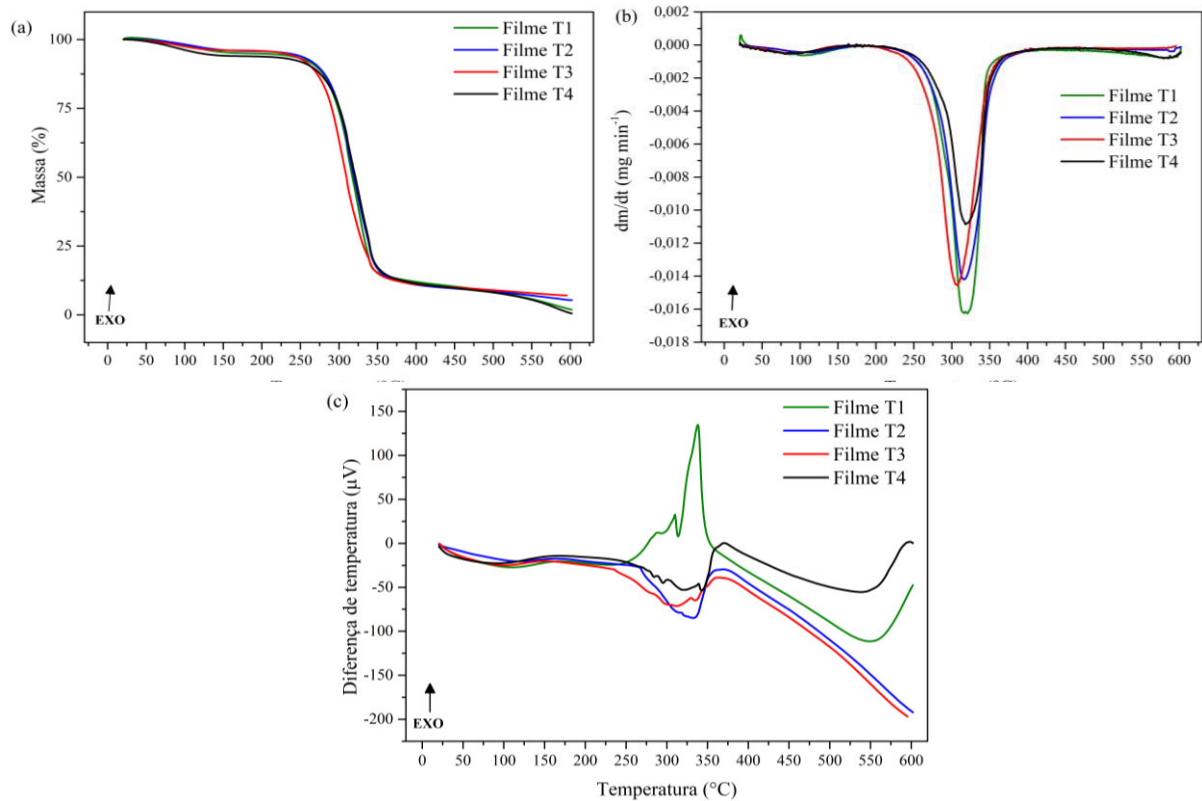


Figura 6 - Análises térmicas dos filmes de amido de babaçu: a) Curvas termogravimétricas (TG); b) primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) e c) Curvas de análise térmica diferencial (DTA).

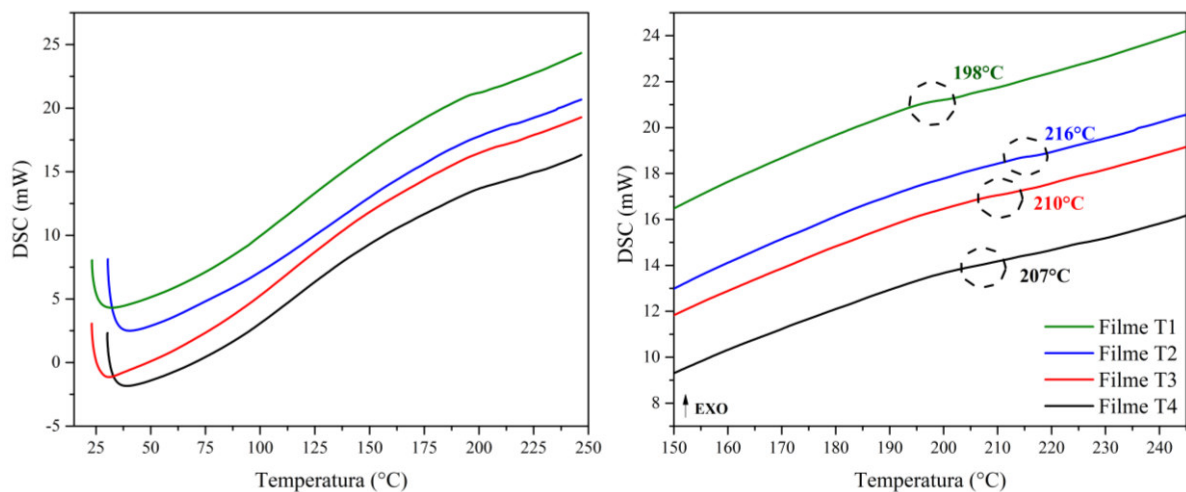


Figura 7 - Curvas de DSC dos filmes de amido de babaçu e suas respectivas transições vítreas

Na Figura 6, podemos observar dois eventos térmicos de perda de massa. O primeiro estágio ocorre devido à perda de água, com faixa de temperatura entre 20-168 °C. O segundo estágio de perda de massa, atribuída pela degradação térmica do amido de babaçu e do óleo babaçu, com faixa de temperatura entre 202-418 °C. A temperatura de início deste evento é

considerada a temperatura de estabilidade térmica do material.

As curvas DTA mostraram eventos de degradação térmica distintos entre os filmes (Figura 6c). O primeiro evento ocorre para os quatro tratamentos e comparando com a curva TG pode-se atribuir à vaporização da água das amostras. Em relação ao segundo estágio, no Filme T1 ocorre um evento exotérmico, atribuído à degradação térmica do amido, já que neste tratamento não há óleo de babaçu em sua composição. Nos demais tratamentos, apresentaram eventos endotérmicos, podendo ser resultante de vários eventos exotérmicos e endotérmicos simultâneos, atribuídos pela degradação do amido e pela vaporização do óleo babaçu. As curvas DSC dos filmes de amido de babaçu são apresentadas na Figura 7.

As curvas DSC, confirmam a perda de água no primeiro estágio de perda de massa, e mostram as transições vítreas que os filmes sofrem depois deste primeiro evento. A Tg pode ser percebida nos gráficos por uma mudança muito sutil na linha de base, que só é detectada por equipamentos mais sensíveis, e é quando ocorre uma variação no calor específico (Cp) sem mudança significativa da temperatura. Nessa transição não ocorre variação de entalpia (SILVA, 2011).

As temperaturas Tg dos filmes apresentaram resultados diferentes dos encontrados na literatura. Enquanto o uso de plastificantes diminuiria a temperatura Tg observada do amido de babaçu (167 °C), foi observado um aumento na temperatura que ocorre o evento térmico. O Filme T1 apresentou Tg em 198 °C, este não contendo óleo de babaçu. Nos Filmes T2, T3 e T4 contendo óleo 10%, 15% e 20%, respectivamente, foram observados um aumento da Tg do Filme T2 (216 °C) em relação ao Filme T1. A partir do aumento da concentração de óleo babaçu, houve uma diminuição desta Tg onde o Filme T3 apresentou Tg em 210 °C e o Filme T4 em 207 °C, observando o efeito plastificante do óleo babaçu.

Assim um aumento da Tg dos filmes de amido de babaçu está relacionado com um aumento da faixa de temperatura de estabilidade em estado vítreo, onde ele se apresenta mais duro, rígido e quebradiço. Acima da Tg, a permeação dos gases e ao vapor de água é maior, por causa do maior movimento das cadeias poliméricas (SILVA, 2011).

4. CONCLUSÃO

Os difratogramas mostraram que o amido de babaçu tem estrutura do amido tipo B. O sorbitol utilizado está na forma Γ , confirmado pelo refinamento pelo método de Rietveld. Os difratogramas dos filmes de amido de babaçu apresentaram mesmo padrão de difração do amido, com picos correspondentes. Pelas curvas de TG/DTG, DTA e DSC, o amido de babaçu, o sorbitol e o óleo babaçu apresentaram boa estabilidade térmica, assim como o filme

que apresentou estabilidade térmica em até 202 °C, mostrando uma perda de massa inicial devido à vaporização de água e uma segunda perda de massa devido à degradação de compostos amiláceos. As temperaturas Tg dos filmes mostrados nas curvas DSC, apresentaram resultados diferentes dos encontrados na literatura, enquanto o uso de plastificantes diminuiria a temperatura Tg do amido, foi observado um aumento na temperatura que ocorre o evento térmico.

AGRADECIMENTOS

À Capes e Fapema pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BERGEL, B. F.; DIAS OSORIO, S.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 106-114, 2018/11/15/ 2018.
- BIDUSKI, B.; SILVA, W. M. F. D.; COLUSSI, R.; HALAL, S. L. D. M. E.; LIM, L.-T.; DIAS, Á. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R. Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 113, p. 443-449, 2018/07/01/ 2018.
- DE ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L. G.; MURAKAMI, F. S.; BANNACH, G.; DEMIATE, I. M.; SOCCOL, C. R.; FILHO, M. A. D. S. C.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1, p. 50-54, 2011/05/20/ 2011.
- FARIA, E. A. D.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. D. O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Thermal stability of vegetal oils and fats by TG/DTG and DTA. **Eclética Química**, v. 27, p. 00-00, 2002.
- IVANIČ, F.; JOCHEC-MOŠKOVÁ, D.; JANIGOVÁ, I.; CHODÁK, I. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 93, p. 843-849, 2017/08/01/ 2017.
- LEITE, D. C.; PERES, G. L.; SCHMITZ, D. C.; SILVEIRA, N. P. D. Estudo da estabilidade térmica e das propriedades moleculares de complexos de chumbo e cobre com amilopectina. Congresso Brasileiro de Polímeros (12.: 2013 set. 22-26: Florianópolis, SC).[Anais][recurso eletrônico]. Florianópolis, SC: Associação Brasileira de Polímeros, 2013., 2013.
- LV, C.; TIAN, H.; ZHANG, X.; XIANG, A. LF-NMR analysis of the water mobility, state and distribution in sorbitol plasticized polyvinyl alcohol films. **Polymer Testing**, v. 70, p. 67-72, 2018/09/01/ 2018.
- MA, X.; QIAO, C.; ZHANG, J.; XU, J. Effect of sorbitol content on microstructure and thermal properties of chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 1294-1297, 2018/11/01/ 2018.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47-55, 2016/04/01/ 2016.

MONNIER, X.; MAIGRET, J.-E.; LOURDIN, D.; SAITER, A. Glass transition of anhydrous starch by fast scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 77-83, 2017/10/01/ 2017.

NGUYEN VU, H. P.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112-120, 2016/12/10/ 2016.

NUNES, M. A. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281-288, 2018/09/01/ 2018.

RUKIAH, M.; LEFEBVRE, J.; HERNANDEZ, O.; BEEK, W. V.; SERPELLONI, M. Ab initio structure determination of the Γ form of d-sorbitol (d-glucitol) by powder synchrotron X-ray diffraction. **Journal of applied crystallography**, v. 37, n. 5, p. 766-772, 2004.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SILVA, E. M. D. Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão. 2011. 43 p. Trabalho de diplomação em engenharia química. Escola de engenharia. Departamento de engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

YANG, H.-N.; HE, S.-J.; ZHANG, T.; MAN, J.-X.; JIANG, N.; WANG, D.-K.; LU, Z.-H. Glass transition temperatures in pure and composite organic thin-films. **Organic Electronics**, v. 60, p. 45-50, 2018/09/01/ 2018.

ANEXO

ANEXO 1 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA FOOD HYCROCOLLOIDS

Article structure

Subdivision - numbered sections

Divide your article into clearly defined and numbered sections. Subsections should be numbered 1.1 (then 1.1.1, 1.1.2, ...), 1.2, etc. (the abstract is not included in section numbering). Use this numbering also for internal cross-referencing: do not just refer to 'the text'. Any subsection may be given a brief heading. Each heading should appear on its own separate line.

Introduction

State the objectives of the work and provide an adequate background, avoiding a detailed literature survey or a summary of the results.

Material and methods

Provide sufficient details to allow the work to be reproduced by an independent researcher. Methods that are already published should be summarized, and indicated by a reference. If quoting directly from a previously published method, use quotation marks and also cite the source. Any modifications to existing methods should also be described.

Results

Results should be clear and concise.

Discussion

This should explore the significance of the results of the work, not repeat them. A combined Results and Discussion section is often appropriate. Avoid extensive citations and discussion of published literature.

Conclusions

The main conclusions of the study may be presented in a short Conclusions section, which may stand alone or form a subsection of a Discussion or Results and Discussion section.

Appendices

If there is more than one appendix, they should be identified as A, B, etc. Formulae and equations in appendices should be given separate numbering: Eq. (A.1), Eq. (A.2), etc.; in a subsequent appendix, Eq. (B.1) and so on. Similarly for tables and figures: Table A.1; Fig. A.1, etc.

Essential title page information

- **Title.** Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.
- **Author names and affiliations.** Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. You can add your name between parentheses in your own script behind the English transliteration. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lower case superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.
- **Corresponding author.** Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. This responsibility includes answering any future queries about Methodology and Materials. Ensure that the e-mail address is given and that contact details are kept up to date by the corresponding author.
- **Present/permanent address.** If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason, References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

The abstract should not exceed 250 words.

Graphical abstract

A graphical abstract is mandatory for this journal. It should summarize the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership online. Authors must provide images that clearly represent the work described in the article. Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: please provide an image with a minimum of 531×1328 pixels (h \times w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5×13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. You can view Example Graphical Abstracts on our information site. Authors can make use of Elsevier's Illustration Services to ensure the best presentation of their images also in accordance with all technical requirements.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). You can view example Highlights on our information site.

Keywords

Immediately after the abstract, provide a maximum of 6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, 'and', 'of'). Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Acknowledgements

Collate acknowledgements in a separate section at the end of the article before the references and do not, therefore, include them on the title page, as a footnote to the title or otherwise. List here those individuals who provided help during the research (e.g., providing language help, writing assistance or proof reading the article, etc.).

Formatting of funding sources

List funding sources in this standard way to facilitate compliance to funder's requirements:

Funding: This work was supported by the National Institutes of Health [grant numbers xxxx, yyyy]; the Bill & Melinda Gates Foundation, Seattle, WA [grant number zzzz]; and the United States Institutes of Peace [grant number aaa].

It is not necessary to include detailed descriptions on the program or type of grants and awards. When funding is from a block grant or other resources available to a university, college, or other research institution, submit the name of the institute or organization that provided the funding.

If no funding has been provided for the research, please include the following sentence:

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Footnotes

Footnotes should be used sparingly. Number them consecutively throughout the article. Many word processors can build footnotes into the text, and this feature may be used. Otherwise, please indicate the position of footnotes in the text and list the footnotes themselves separately at the end of the article. Do not include footnotes in the Reference list.

Formulae

1. Formulae should be typewritten. Leave ample space around the formulae.

2. Subscripts and superscripts should be clear.
3. Greek letters and other non-Latin or handwritten symbols should be explained where they are first used. Take special care to show clearly the difference between zero (0) and the letter O, and between one (1) and the letter l.
4. Give the meaning of all symbols immediately after the equation in which they are first used.
5. For simple fractions use the solidus (/) instead of a horizontal line.
6. Equations should be numbered serially at the right-hand side in parentheses. In general only equations explicitly referred to in the text need be numbered.
7. The use of fractional powers instead of root signs is recommended. Also powers of e are often more conveniently denoted by exp.
8. Levels of statistical significance which can be mentioned without further explanation are * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$.
9. In chemical formulae, valence of ions should be given as, e.g. Ca^{2+} and CO_2^{-3} , not as Ca^{++} or CO^{-}_3 .
10. Isotope numbers should precede the symbols, e.g. ^{18}O .
11. The repeated writing of chemical formulae in the text is to be avoided where reasonably possible; instead, the name of the compound should be given in full. Exceptions may be made in the case of a very long name occurring very frequently or in the case of a compound being described as the end product of a gravimetric determination (e.g. phosphate as P_2O_5).

Artwork

General points

- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Embed the used fonts if the application provides that option.
- Aim to use the following fonts in your illustrations: Arial, Courier, Times New Roman, Symbol, or use fonts that look similar.
- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files.
- Provide captions to illustrations separately.
- Size the illustrations close to the desired dimensions of the published version.
- Submit each illustration as a separate file.

A detailed guide on electronic artwork is available. You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here.

Formats

If your electronic artwork is created in a Microsoft Office application (Word, PowerPoint, Excel) then please supply 'as is' in the native document format.

Regardless of the application used other than Microsoft Office, when your electronic artwork is finalized, please 'Save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below):

EPS (or PDF): Vector drawings, embed all used fonts.

TIFF (or JPEG): Color or grayscale photographs (halftones), keep to a minimum of 300 dpi.

TIFF (or JPEG): Bitmapped (pure black & white pixels) line drawings, keep to a minimum of 1000 dpi.

TIFF (or JPEG): Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale), keep to a minimum of 500 dpi.

Please do not:

- Supply files that are optimized for screen use (e.g., GIF, BMP, PICT, WPG); these typically have a low number of pixels and limited set of colors;
- Supply files that are too low in resolution;
- Submit graphics that are disproportionately large for the content;
- Supply raw outputs from instruments even at the review stage. Plots must be redrawn following the format guidelines outlined above. Submissions with raw data will be returned to authors to bring them up to publication quality.

Color artwork

Please make sure that artwork files are in an acceptable format (TIFF (or JPEG), EPS (or PDF), or MS Office files) and with the correct resolution. If, together with your accepted article, you submit usable color figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in color online (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in color in the printed version. For color reproduction in print, you will receive information regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article. Please indicate your preference for color: in print or online only. Further information on the preparation of electronic artwork.

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. Supply captions separately, not attached to the figure. A caption should comprise a brief title (not on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Tables can be placed either next to the relevant text in the article, or on separate page(s) at the end. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules and shading in table cells.

References

Citation in Text; Proof of 'in press' required Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication and a copy of the title page of the relevant article must be submitted.

All citations in the text should refer to:

1. Single author: the author's name (without initials, unless there is ambiguity) and the year of publication (Smith, 2003).
2. Two authors: both authors' names and the year of publication (Smith & Jones, 2004).
3. Three, four or five authors: all authors names and year of publication (Smith, Jones, & Brown, 2005). For all subsequent citations of this work use et al. (Smith et al., 2005).
4. Six or more authors: first author's name followed by et al. and the year of publication (Black et al., 2007).