

FILMES A BASE DO SUBPRODUTO DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU PLASTIFICADOS COM GLICEROL E SORBITOL

B. C. Maniglia¹, A. de A. Lucas², D. R. Tapia-Blácido¹

¹ Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

² Universidade de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais.
E-mail para contato: biancamaniglia@gmail.com

RESUMO – O interesse industrial do babaçu está na extração de óleo das amêndoas, sendo as demais partes do fruto, descartadas. O resíduo, principalmente, o mesocarpo de babaçu, apresenta um importante teor de amido sendo interessante para a produção de filmes biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade filmogênica do material extraído a partir do mesocarpo de babaçu. Também foi avaliado o efeito do glicerol e sorbitol nas propriedades mecânicas, solubilidade, molhabilidade, cristalinidade, barreira ao vapor de água e microestrutura dos filmes produzidos. A composição centesimal, a cristalinidade por DRX e a microestrutura do material extraído também foram determinados. Os filmes foram produzidos por *casting* a partir de uma suspensão de 4% (p/p) utilizando glicerol e sorbitol como plastificante (19 g plastificante/100 g de farelo). O material extraído por moagem úmida do mesocarpo de babaçu apresentou alto teor de amido e baixo teor de cinzas, proteínas, lipídeos e fibras. O filme preparado com glicerol apresentou maior resistência mecânica, maior alongação, maior solubilidade, menor barreira ao vapor de água e microestrutura mais regular do que filmes plastificados com sorbitol. Portanto, o glicerol foi o plastificante mais compatível com esta matriz polimérica do que o sorbitol.

1. INTRODUÇÃO

O crescente acúmulo de lixo não biodegradável, aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas na atualidade, tem lançado um desafio à comunidade científica mundial no sentido de desenvolver novos materiais biodegradáveis. Diante desse contexto de busca por soluções que minimizem a poluição, estudos estão sendo elaborados com o objetivo de formar filmes biodegradáveis a partir de resíduos ou subprodutos gerados pelas indústrias. Este é o caso do mesocarpo de babaçu que é um resíduo proveniente da extração do óleo das amêndoas do coco de babaçu.

O babaçu (*Orbignya phalerata Mart.*) é uma palmeira que nasce naturalmente no norte do Brasil, nos estados de Piauí, Tocantins e Maranhão, também no Cerrado e na floresta Amazônica, em um ecossistema chamado “Mata dos Cocais”. O fruto é uma drupa com elevado número de frutos por cacho, sendo estes em número de 4 (habitat natural), que varia de 15 a 25. Os frutos são em formato elipsoidal, mais ou menos cilíndricos, pesando de 90 a

280 g. Este fruto apresenta: epicarpo (camada mais externa e bastante rija), mesocarpo (com 0,5 a 1,0 cm e rico em amido), endocarpo (rijo, de 2 a 3 cm) e amêndoas (de 3 a 4 por fruto, com 2,5 a 6 cm de comprimento e 1 a 2 cm de largura). Os pesos médios de cada componente do coco babaçu são 11% de exocarpo, 23% de mesocarpo, 59% de endocarpo - camada de madeira dura - e kernels 7% (Teixeira, 2008).

Os principais produtos comerciais extraídos do Babaçu são o óleo (extraído da castanha) e a torta (porque resulta do processo de extração do óleo). Este óleo representa 7% do peso total do fruto, sendo o restante um resíduo. O endocarpo (parte lenhosa) possui elevado conteúdo de carbono fixo, sendo o mais indicado tanto para a carbonização quanto para a queima e o epicarpo (casca), por sua vez, mostra-se um bom combustível, porém apresenta baixo potencial de carbonização. E finalmente, o mesocarpo com menos de 5% de carbono fixo, mostra-se inadequado tanto para carbonização como para a queima. Portanto, o mesocarpo não é um bom material para ser utilizado como biomassa, sendo necessário encontrar outra utilidade para tal resíduo (Teixeira, 2008).

O óleo de babaçu apresenta aplicações industriais como em alimentos, detergentes e cosméticos e também para produção de biodiesel (De Medeiros et al., 2013). Em 2011, 102.499 toneladas de coco babaçu foram colhidas no Brasil, principalmente na região Nordeste região (IBGE, 2011).

O mesocarpo do fruto de babaçu apresenta ao redor de 63,75% a 71,29% de amido (Miotto et al., 2013). Os grânulos de amido de babaçu têm uma estrutura similar à dos cereais, mas diferente de raízes e tubérculos como, por exemplo, a mandioca e a batata. A temperatura de gelatinização é em torno de 63°C e 73°C devido ao teor significativo de amilose. Devido à composição rica em amido deste resíduo, este material se apresenta como um material promissor na produção de filmes biodegradáveis.

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da farinha obtida a partir do mesocarpo do coco babaçu na formação de filmes através da verificação de suas características mecânicas e funcionais. Também foi avaliada a interação dessa matriz com dois tipos diferentes de plastificantes: glicerol e sorbitol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O mesocarpo de coco Babaçu foi fornecido pela Coopaesp, empresa cooperativa presente em Esperantinópolis - Maranhão. O material recebido passou por moagem úmida seguida de peneiragem (80, 200 e 270 mesh). O material retido nas peneiras foi seco, moído e peneirado em peneira de aço inox de 400 mesh de abertura. Este material foi chamado de farinha de babaçu.

2.1. Caracterização da farinha de babaçu

Os teores de umidade, proteínas e cinzas foram determinados de acordo com o método oficial da AOAC (1997), os lipídeos pelo método de Bligh-Dyer (Bligh & Dyer, 1959) e o teor de fibras de acordo com o método descrito na norma TAPPI T19 m-54. O teor de amido foi calculado por diferença. A microestrutura da farinha de babaçu foi analisada por microscopia

eletrônica de varredura da marca ZEISS modelo EVO-50, a 20 kV. A cristalinidade foi determinada através de difração de raios-X em um espectrofotômetro de raios X Philips 1730, entre $2\theta = 5$ a $2\theta = 40^\circ$ e velocidade $1^\circ 2\theta/\text{min}$.

2.2. Produção dos filmes

Os filmes foram elaborados por *casting*. Inicialmente foi preparada uma suspensão de 4% (p/p) em água deionizada, e homogeneizada por 30 minutos utilizando um agitador magnético (IKA® C-MAG HS7-Marconi). Depois a suspensão foi aquecida a 81°C por 30 minutos e adicionado o plastificante (19 g glicerol ou sorbitol/ 100 g de farinha). A suspensão foi aquecida por mais 15 minutos. Posteriormente, a solução foi adicionado nas placas de acrílico ou teflon mantendo a gramatura de $0,15 \text{ g/m}^2$ e foi iniciado o período de secagem durante 12 h em estufa com circulação forçada (Q314M, QUIMIS ®) a 35°C . Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em atmosfera a 54% UR (solução saturada de NaBr).

2.3. Caracterização dos filmes

Propriedades mecânicas: O teste mecânico de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument). A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM D 882-95 (ASTM, 1995). A tensão (T) e elongação (E) na ruptura foram obtidas da curva de tensão versus elongação e o módulo de Young (MY) foi obtido como a inclinação da curva no intervalo linear.

Umidade, Solubilidade e permeabilidade ao vapor de água: A umidade dos filmes foi determinada segundo a técnica da ASTM D644-94 (ASTM, 1994). A solubilidade foi medida segundo a metodologia proposta por Gontard et al. (1992). A permeabilidade ao vapor de água foi determinada segundo o método padrão modificada ASTM E96-95 (ASTM, 1995).

Cristalinidade dos filmes: A cristalinidade dos filmes foi determinada através de um espectrofotômetro de raios X Philips 1730, entre $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 40^\circ$ e velocidade $1^\circ 2\theta/\text{min}$. A partir dos difratogramas de raios X dos filmes foram calculados os índices de cristalinidade, que representam a razão entre a área do pico de difração e a área total de difração.

Análises Térmicas dos filmes por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): As transições de fase dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol foram determinadas por análise calorimétrica de varredura, utilizando um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) acoplado a um acessório de refrigeração crioscópica. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre -150 a 150°C , em ambiente inerte ($45 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2). Foi utilizado, para referência, uma cápsula vazia, e o equipamento foi calibrado com amostra de índium ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$ e $H_m = 28,71 \text{ J/g}$) (TA Instruments). Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do software *Universal Analyser TA Software*.

Ângulo de contato dos filmes: As medidas de ângulo de contato foram obtidas empregando-se o OCA-20-Dataphysics, tomando-se imagens de uma gota de água (tensão superficial $72,7 \text{ mN/m}$) por um intervalo de dois minutos operado em ar e a temperatura ambiente. O medidor de ângulo de contato utiliza uma câmera para aquisição das imagens e

uma fonte de luz para a formação de uma imagem nítida da gota do líquido sobre a superfície estudada. Foi utilizado o software de tratamento de imagem GIMP 2.6.8 para aferição do ângulo de contato, que é identificado na tangente à borda da gota, partindo a intersecção dos meios: líquido, sólido e gasoso.

Microestrutura dos filmes: Amostras de filmes foram fraturadas em N₂ líquido para analisar a microestrutura superficial e a seção transversal. Depois foram recobertos com ouro e analisados em um microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS modelo EVO-50, a 20 kV.

2.4. Análise estatística

Para avaliar as diferenças nas propriedades dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol foi realizado o teste de Tukey a 95% de nível de significância ($p < 0.05$) utilizando o *software Statistica 6.0*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da farinha de babaçu

A farinha de babaçu apresentou baixo conteúdo de cinzas (0,96% \pm 0,23 b.s), lipídeos (0,19% \pm 0,07 b.s), proteínas (2,65% \pm 0,07 b.s), fibras (3,30% \pm 0,22 b.s) e um alto teor de amido (93%). A umidade foi de 9,58% \pm 0,89 (base úmida).

Na Figura 1 mostra-se a microestrutura da farinha de babaçu obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

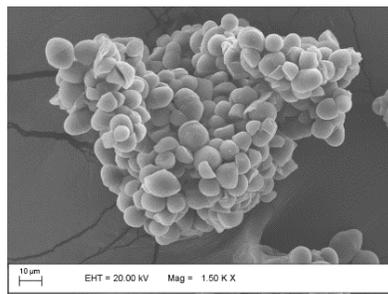


Figura 1 - Microestrutura da farinha de babaçu (aumento de 1500x)

A micrografia da farinha de babaçu revela a presença de grânulos de amido de formato poligonal ovalado, sem danos estruturais e de diferentes tamanhos ($\sim 10\mu\text{m}$). Também se observa que estes grânulos de amido encontram-se formando aglomerados, possivelmente devido à presença das proteínas, lipídeos e fibras.

A partir da análise de difração de raios-X da farinha de babaçu (Figura 2) nota-se a presença de cinco picos, um mais acentuado por volta de 17° e os picos menores por volta de 5° , 15° , 22° e 24° , indicando que o amido presente neste material é do tipo-B. O amido de babaçu se assemelha ao amido de inhame (Hoover, 2001) e ao amido de *C. edulis* por possuírem padrão de difração de raios-X tipo-B.

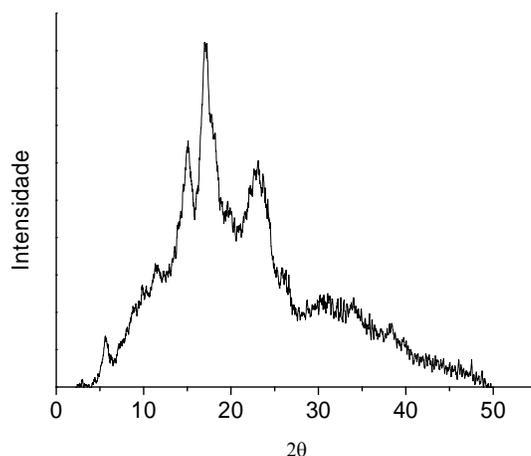


Figura 2 - Difratograma de raios –X da farinha de babaçu.

3.2. Caracterização dos filmes de farinha de babaçu

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas e funcionais dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol.

Tabela 1 - Propriedades dos filmes de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol

Propriedades	Glicerol	Sorbitol
Tensão (MPa)	43,6±7,5 ^a	15,4±2,2 ^b
Elongação (%)	4,0±0,4 ^a	1,0±0,3 ^b
Módulo de Young (MPa)	2372,3±465 ^a	1474,8± 513 ^b
PVAx10 ⁻¹⁰ (g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	11,6±0,1 ^a	3,1±0,5 ^b
Solubilidade (%)	27,5±0,5 ^a	13,3±0,8 ^b
Umidade (%)	12,2±0,7 ^a	9,7±0,7 ^b
Ângulo de contato	75,0	67,5
Espessura (mm)	0,088±0,003 ^b	0,094±0,005 ^a

a, b: letras minúsculas diferentes representa diferença significativa entre os plastificante segundo o teste de Tukey, p<0,05.

O filme de farinha de babaçu plastificado com glicerol apresentou maior tensão, alongação e módulo de Young do que o filme plastificado com sorbitol. As diferenças entre estes plastificantes podem estar relacionadas com os seus pesos moleculares (PM). Plastificantes com menor PM, como o glicerol (92 mol/g), exercem plastificação mais efetiva que os de maior PM, como o sorbitol (182 mol/g) (Tapia-Blácido et al., 2011).

O filme plastificado com sorbitol apresentou menor valor de permeabilidade ao vapor de água, menor solubilidade e menor umidade que o filme plastificado com glicerol. O

glicerol e sorbitol são polióis, no entanto, o glicerol possui 3 carbonos ligados a 3 hidroxilas, e o sorbitol, 6 carbonos ligados a 6 hidroxilas, o que faz com que tenha uma maior capacidade de interação com as moléculas de amido através dos grupos hidroxilas da amilose e amilopectina. Desta forma, diminuem os grupos hidroxilas disponíveis para a interação com as moléculas de água. Portanto em presença do sorbitol o filme de babaçu é menos solúvel e menos permeável ao vapor de água. Além disso, o glicerol é mais hidrofílico do que o sorbitol, A higroscopicidade do sorbitol é baixa devido a sua capacidade de cristalizar a temperatura ambiente e alta umidade relativa (Talja et al., 2007).

O ângulo de contato dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol foram menores de 90°, o qual indica que ambos os filmes apresentam característica hidrofílica (Bico *et. al*, 1999).

A análise térmica dos filmes permitiu obter a temperatura de transição de fase (T_g) dos filmes de farinha de babaçu (Tabela 2). Observa-se que ambos os filmes apresentaram duas T_g s. O valor de T_{g1} foi menor que 0°C e está relacionada com a fase rica de plastificante, sendo este valor maior para o sorbitol. A segunda temperatura de transição vítrea (T_{g2}) está presente em ambos os filmes e corresponde à fase rica em amido. Pode-se notar que o valor de T_{g2} do filme plastificado com sorbitol é maior do que o plastificado com glicerol. Estes valores indicam que em temperatura ambiente ($T < 40^\circ\text{C}$), os filmes apresentam estabilidade térmica, maior resistência mecânica e menos flexibilidade.

Tabela 2 - Temperatura de transição de fase (T_g) dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol

Plastificante	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
Glicerol	-68,82	40,14
Sorbitol	-21,72	49,63

Na Figura 3 apresentam-se os difratogramas dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol. Nestes difratogramas foram observados picos em 5°, 17° e 20° para ambos os filmes. O pico em 12° foi mais evidente nos filmes de farinha de babaçu. Estes valores indicam que houve um deslocamento dos picos nos filmes de farinha de babaçu quando comparado com a matéria prima (Figura 2) devido à presença de água, glicerol e sorbitol nos filmes. A partir destes difratogramas de raios-X foi possível obter o índice de cristalinidade de cada filme. Os filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol apresentaram maior índice de cristalinidade (37,98%) do que os filmes de sorbitol (27,71%). Devido a isto, os filmes com glicerol apresentaram maior resistência mecânica à ruptura do que os filmes com sorbitol. A maior cristalinidade também indica um maior ordenamento molecular e menores espaços livres ou volume livre entre as moléculas. Portanto, pode-se dizer que em presença do glicerol, a matriz formada pelo amido e proteína ficou mais ordenada e compactada. O glicerol foi bem incorporado na matriz, interagindo com os polímeros presentes (amido e proteína), contribuindo a aumentar a força de interação entre as estruturas e promovendo um maior ordenamento.

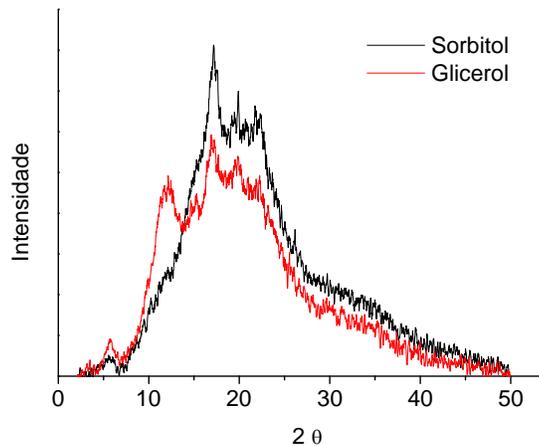


Figura 3 - Difratoograma de raios -X dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol e com sorbitol

Na Figura 4 estão apresentadas as micrografias dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol. Observa uma aparência mais rugosa para os filmes elaborados com o sorbitol do que com glicerol. A estrutura mais compactada no filme com glicerol proporcionou maior tensão na ruptura do que para os filmes com sorbitol.

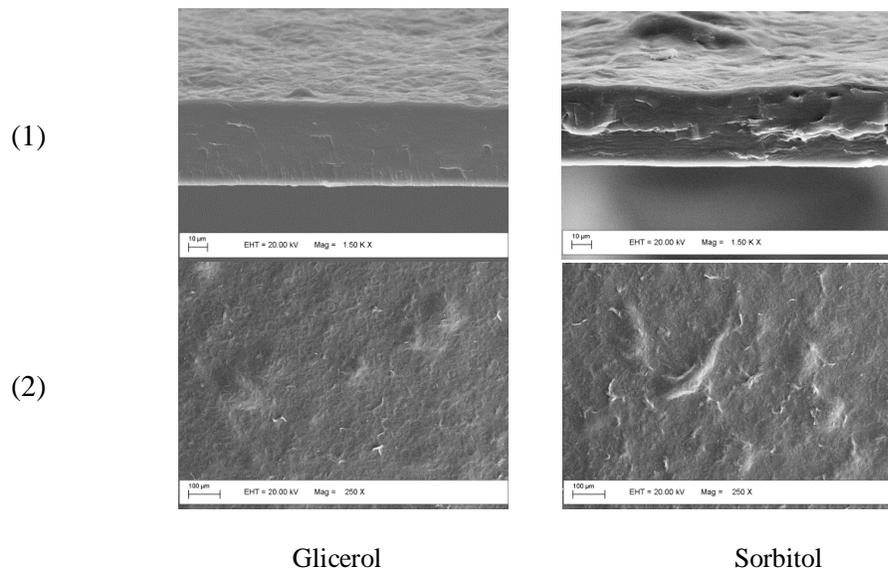


Figura 4 - Microscopia da (1) vista transversal e (2) horizontal dos filmes produzidos a partir da farinha de babaçu plastificados com glicerol e sorbitol

4. CONCLUSÃO

A farinha de babaçu obtido a partir do resíduo do mesocarpo se apresentou como material promissor para a formulação de filmes, sendo este material mais barato por ser extraído a partir de um resíduo. O filme preparado com glicerol foi mecanicamente mais resistente, mais flexível, mais solúvel e mais permeável ao vapor de água. A microestrutura

dos filmes de farinha de babaçu plastificados com glicerol foi mais densa e regular do que filmes plastificados com sorbitol, demonstrando maior compatibilidade com a matriz do filme de babaçu.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o financiamento da FAPESP (Processo N° 2009/1460-0) e à CAPES.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC. 16^a Edition. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1997.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual book of American Standard Testing Methods. D882-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- ASTM. Standard test method of water vapor transmission of materials. In: Annual book of American Standard Testing Methods. E96-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. Method D644-94. In Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1994.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J. Biochem Physiol.*, v.37, p. 911-917, 1959.
- BICO, J.; MARZOLIN, C.; QUERE, D. Pearl drops. *Europhys. Lett.*, v. 47, n 2, p. 220, 1999.
- DE MEDEIROS, E.J.L.; QUEIROGA, R.C.; DE SOUZA, A.G.; CORDEIRO, A.M.; DE MEDEIROS, A.N.; DE SOUZA, D.L.; MADRUGA, M.S. Thermal and quality evaluation of vegetable oils used in ruminant feed. *J Therm Anal Calorim*, v.112, p. 1515–1521, 2013.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.*, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A Review. *Carbohydr. Polym.*, v. 45, n. 3, p. 253-267, 2001.
- IBGE. Quantidade produzida na extração vegetal por tipo de produto extrativo. Sistema IBGE de recuperação automática – SIDRA: IBGE – Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura; 2011.
- MIOTTO, F.R.C.; RESTLE, J.; NEIVA, J.N.; CASTRO, N.; SOUSA, L.F.; DA SILVA, R., DE FREITAS, B., LEÃO, J. Replacement of corn by babassu mesocarp bran in diets for feedlot young Bulls. *Rev. Bras. Zootecn.*, v.42, n.3, p. 213-219, 2013.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *Food Sci Technol-LEB*, v.44, n.8, p.1731-1738, 2011.
- TALJA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical properties of potato starch-based films. *Carbohydr. Polym.*, v.67, n.3, p.288-295, 2007.
- TAPPI STANDARD. –“Method T19 o-54”, TAPPI Test Methods, 1991.
- TEIXEIRA, M. A. Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass. *Biomass Bioenerg.*, v. 32, p.857–864, 2008.