

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca com  
incorporação de resíduos agroindustriais para utilização como embalagens**

Autor: Marina Mac Ginity  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Jordana Corralo Spada  
Co-orientadora: Dra. Cláudia Leites Luchese

Porto alegre  
2018



---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha mãe por ter me dado todo o suporte e apoio necessário e a minha família pelo incentivo e exemplo, que me fizeram escolher este caminho.

Ao Matheus por estar ao meu lado ao longo de todos esses anos, com carinho e compreensão, teus conselhos e ensinamentos me fizeram evitar muitas pedras no caminho.

À minha orientadora Jordana C. Spada pela oportunidade de realizar este trabalho e pela orientação ao longo de todo o percurso e à minha co-orientadora Cláudia L. Luchese por todo o auxílio, amizade, ensinamentos e pela enorme disposição em tirar minhas dúvidas.

A todos do LATEM e LASEM pela convivência e ajuda.

Aos colegas de graduação e amigos que estiveram ao meu lado dos piores aos melhores momentos.

Aos professores que contribuíram com a minha formação e ao departamento de Engenharia Química da UFRGS.

Muito obrigada!

## RESUMO

O poliestireno expandido é amplamente utilizado como embalagem para alimentos, entretanto sua separação e reciclagem dificilmente ocorrem, acarretando em elevados volumes de lixo dispostos inadequadamente no meio ambiente. Diante desse cenário, este estudo visa à produção de embalagens biodegradáveis e sustentáveis tipo espuma, à base de amido de mandioca e resíduos agroindustriais. Para tanto, avaliou-se a incorporação de farelo de arroz, cascas de noz pecã e cascas de pinhão às formulações das espumas, prosseguindo com a caracterização das amostras obtidas. As espumas foram produzidas pelo processo de termocompressão sendo compostas por água, amido, glicerol e 30 % (m/m) de resíduo, exceto as amostras controle (sem incorporação de resíduo). As amostras desenvolvidas com o farelo de arroz não apresentaram expansão, demonstrando a impossibilidade de produção e caracterização das espumas com esta formulação. As espumas controle e as espumas contendo cascas de nozes e cascas de pinhão foram caracterizadas quanto à espessura, densidade, hidrofobicidade, capacidade de absorção de água, estrutura química, morfologia, propriedades térmicas e propriedades mecânicas. A adição do resíduo não promoveu diferenças significativas entre os valores de densidade e espessura. Entretanto, verificou-se que as amostras contendo resíduo na formulação apresentaram menores valores de capacidade de absorção de água para todos os tempos avaliados. Para as espumas contendo cascas de pinhão esse resultado foi corroborado pelo caráter hidrofóbico (ângulo de contato superior a 90°) das amostras. Os espectros de infravermelho demonstraram similaridade entre os perfis das matérias-primas e das espumas, e a análise morfológica permitiu vislumbrar maiores irregularidades nas espumas após incorporação das cascas de nozes. A presença de elevados teores de lignina na composição dos resíduos influenciou na estabilidade térmica das espumas produzidas. Quanto às propriedades mecânicas, tanto nos ensaios de tração quanto flexão, as espumas contendo cascas de nozes apresentaram os valores mais baixos de máxima resistência à tensão e módulo de elasticidade. O alongamento (ensaios de tração e de flexão) percentual das amostras não foi influenciado pela adição de resíduos agroindustriais na formulação.

**Palavras-chave:** cascas de pinhão, cascas de nozes pecã, farelo de arroz, embalagens biodegradáveis.

---

**LISTA DE FIGURAS**

- Figura 1: Fluxograma simplificado contendo as quantidades aproximadas de grãos inteiros e coprodutos obtidos a partir do processo de beneficiamento do arroz..... 12
- Figura 2: Molde metálico com revestimento antiaderente em *teflon* utilizado para produção das espumas. .... 16
- Figura 3: Aspecto visual das (a) espumas controle, (b) com incorporação de casca de noz, (c) casca de pinhão e (d) farelo de arroz.....22
- Figura 4: Imagens de microscopia óptica das (a) espumas controle, (b) espumas com incorporação de cascas de nozes e (c) espumas com adição de cascas de pinhão (c), com ampliação de 10 x. ....22
- Figura 5: Fotografia comparativa do aspecto visual das (a) amostras controle, (b) espumas com adição de cascas de nozes e (c) espumas com cascas de pinhão. ....23
- Figura 6: Capacidade de absorção de água das espumas controle, com cascas de nozes e de pinhão para diferentes tempos de imersão em água destilada. ....24
- Figura 7: Fotografias do ângulo de contato entre uma gota d'água e as (a) espumas controle, (b) espumas contendo cascas de nozes e (c) espumas contendo cascas de pinhão. ..26
- Figura 8: Espectros de FTIR (a) das matérias-primas - amido de mandioca, casca de pinhão e casca de noz; e (b) das espumas - controle, com incorporação de casca de pinhão e casca de nozes.....27
- Figura 9: Estabilidade térmica: (a) análise termogravimétrica, TGA e (b) derivada da perda de massa em relação à temperatura, DTG para o amido de mandioca, cascas de pinhão e cascas de nozes.....27
- Figura 10: Estabilidade térmica: (a) análise termogravimétrica, TGA e (b) derivada da perda de massa em relação à temperatura, DTG para as espumas controle, espumas com adição de cascas de pinhão e com adição de cascas de nozes.....29

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Aplicações de embalagens plásticas rígidas, semirrígidas e flexíveis. ....	4
Tabela 2: Características de amidos de diferentes fontes vegetais. ....	6
Tabela 3: Intervalos de temperatura de gelatinização para diferentes amidos. ....	8
Tabela 4: Formulações utilizada para preparo das espumas de amido de mandioca com incorporação de resíduos .....	15
Tabela 5: Composição centesimal das cascas de nozes, cascas de pinhão e farelo de arroz. ....	19
Tabela 6: Composição das fibras presentes nos resíduos de cascas de nozes e cascas de pinhão. ....	20
Tabela 7: Análise granulométrica do amido de mandioca e dos resíduos de cascas de pinhão, cascas de nozes e farelo de arroz. ....	21
Tabela 8: Espessura e densidade das espumas controle, incorporadas com cascas de nozes e cascas de pinhão. ....	23
Tabela 9: Ângulo de contato das espumas controle, com adição de cascas de nozes e de cascas de pinhão. ....	25
Tabela 10: Máxima resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade das espumas controle, espumas contendo cascas de pinhão e cascas de nozes. ....	30
Tabela 11: Máxima resistência à flexão, deflexão e módulo de elasticidade das espumas controle, das amostras incorporadas com cascas de pinhão e com cascas de nozes. ....	30

---

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. OBJETIVO .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1. EMBALAGENS .....	3
2.2. EMBALAGENS PLÁSTICAS .....	4
2.3. EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS .....	5
2.4. AMIDO .....	6
2.5. ESPUMAS À BASE DE AMIDO .....	7
2.6. AMIDO DE MANDIOCA .....	8
2.7. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS EM ESPUMAS .....	9
2.7.1. Casca de pinhão .....	10
2.7.2. Casca de noz pecã .....	11
2.7.3. Farelo de arroz .....	11
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	13
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	13
3.1.1. Composição centesimal .....	13
3.1.2. Análise granulométrica .....	14
3.1.3. Análise da estrutura química .....	14
3.1.4. Análise termogravimétrica .....	14
3.2. FORMULAÇÕES E PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS ESPUMAS .....	15
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS OBTIDAS .....	16
3.3.1. Avaliação da morfologia .....	16
3.3.2. Espessura e densidade .....	17

3.3.3.	Capacidade de absorção de água.....	17
3.3.4.	Caráter hidrofílico .....	17
3.3.5.	Propriedades mecânicas: tração e flexão .....	18
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	19
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS .....	19
4.2.	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	20
4.3.	ASPECTO VISUAL DAS ESPUMAS.....	21
4.4.	MORFOLOGIA.....	22
4.5.	ESPESSURA E DENSIDADE.....	23
4.6.	CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	24
4.7.	ÂNGULO DE CONTATO .....	25
4.8.	ESTRUTURA QUÍMICA .....	26
4.9.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	27
4.10.	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	29
5.	<b>CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	32
6.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	34



## 1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento na utilização de embalagens demonstra o desenvolvimento do mercado, no entanto o empenho para a destinação destes materiais após o consumo não vem acompanhando este crescimento. A deficiência no sistema de reciclagem somada ao descarte incorreto e à alta resistência à degradação biológica da maior parte das embalagens resulta em um elevado impacto ambiental. Diante deste cenário, pesquisas têm sido desenvolvidas para a produção de embalagens biodegradáveis produzidas a partir de recursos naturais e renováveis.

A indústria de alimentos é um dos setores que mais utiliza embalagens, dentre elas estão as semirrígidas produzidas com poliestireno expandido que são amplamente aplicadas, devido às suas características como baixa densidade, boa flexibilidade e elevada resistência à umidade, que as tornam adequadas para o armazenamento de alimentos. Entretanto, este tipo de material é produzido em grande volume, possui baixo tempo de utilização e elevado tempo de degradação, gerando sérias preocupações quanto à disposição final, uma vez que o processo de reciclagem não possui vantagens econômicas.

As espumas produzidas a partir de amido termoplástico têm-se apresentado uma alternativa viável para a substituição do poliestireno expandido em algumas aplicações, uma vez que essa matéria-prima possui baixo custo de comercialização e elevada disponibilidade, podendo ser obtido a partir de diversas fontes. Dentre as fontes de amido, a mandioca destaca-se pelo alto percentual desse polissacarídeo, sendo a sua utilização muito conveniente, visto que o Brasil é o 4º maior produtor mundial, com destaque para a região sul (CONAB, 2018).

Apesar do grande potencial das espumas à base de amido de mandioca, elas apresentam algumas limitações como baixa resistência mecânica, baixa flexibilidade e alta afinidade pela água. Desta forma, a incorporação de materiais de reforço pode melhorar essas propriedades, dentre eles, as fibras vegetais, que quando incorporadas à matriz polimérica, podem resultar na formação de materiais compósitos com melhor desempenho.

Nesse contexto, visando maior sustentabilidade e minimizar o custo das embalagens, pretende-se incorporar resíduos agroindustriais tais como o farelo de arroz, cascas de noz pecã e cascas de pinhão nas formulações. Estes resíduos resultam do processamento de culturas amplamente difundidas na região sul do Brasil e que ainda não possuem destinação adequada, sendo considerados de baixo valor agregado.

### 1.1. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de resíduos agroindustriais em formulações à base de amido de mandioca, a fim de obter espumas por termocompressão. Assim como caracterizar as propriedades das espumas produzidas, visando desenvolver embalagens sustentáveis como alternativa para substituição do poliestireno expandido (EPS) em algumas aplicações. Buscando atingir o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos podem ser citados:

- caracterização do amido de mandioca quanto à distribuição granulométrica, propriedades térmicas e estrutura química;
- caracterização dos resíduos quanto à composição centesimal, distribuição granulométrica, degradação térmica e estrutura química;
- desenvolvimento de espumas à base de amido (formulação controle) e espumas com a incorporação de resíduos da agroindústria (30 % m/m), tais como farelo de arroz, cascas de pinhão e cascas de nozes;
- determinar a espessura, densidade, morfologia, estrutura química, hidrofobicidade, capacidade de absorção de água, propriedades térmicas e propriedades mecânicas das espumas desenvolvidas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. EMBALAGENS

A utilização de embalagens é considerada um indicador de desenvolvimento econômico dos países industrializados (LANDIM; BERNARDO; MARTINS, et al., 2015). O setor de embalagens movimentou R\$ 71,5 bilhões no Brasil em 2017, tendo previsão de crescimento de 2,96 % para o ano de 2018 (ABRE, 2018). Entretanto, o grande volume de embalagens produzido aliado ao descarte incorreto, à não-biodegradabilidade das matérias-primas e à ineficiência da logística de reciclagem torna necessária a busca por materiais alternativos, que minimizem os danos ambientais.

Entende-se por embalagem um conjunto de componentes, contendo um ou mais materiais, agregados de forma a desempenhar diversas funções (MARQUES, 2009). Podem ser produzidas de diferentes materiais como metais, vidro, papéis, plásticos ou pela composição desses, como as embalagens multicamadas ou laminadas (BARÃO, 2011; LANDIM, et al., 2015). Além de conter o produto, esses invólucros podem apresentar outras funções, como garantir a segurança, manter a qualidade, permitir a comercialização, e funcionar como ferramenta de informação e marketing (SOUZA et al., 2012; JORGE, 2013). Por fim, ainda é necessário que o material tenha baixo custo, fácil processabilidade e durabilidade compatível com o produto armazenado (GÓMEZ, 2013).

A fim de desempenhar as atribuições descritas, algumas características são fundamentais aos materiais utilizados para o desenvolvimento de embalagens. As propriedades mecânicas, como resistência à tração, à compressão e à flexão são parâmetros importantes para garantir a integridade física do produto armazenado. Enquanto a resistência à umidade, assim como as propriedades de barreira contra gases e microrganismos, são características primordiais para auxiliar na preservação da segurança e qualidade do conteúdo (CARR, 2007).

Uma das áreas de maior aplicação de embalagens é a indústria alimentícia, sendo um dos fatores que possibilitam a manutenção da qualidade sensorial e microbiológica dos alimentos, o desenvolvimento de novos produtos e o seu bom desempenho no mercado consumidor (PERI, 2006). Neste setor, as embalagens têm um papel fundamental, devido as suas características funcionais e a sua capacidade de adaptação para atender as demandas do mercado (JORGE, 2013).

## 2.2. EMBALAGENS PLÁSTICAS

As embalagens plásticas representaram 38,85 % do valor bruto destinado à produção de embalagens no ano de 2017 (ABRE, 2018). Seu uso no mercado tem crescido em detrimento dos demais materiais, devido as suas características típicas como baixo custo, baixo peso, alta resistência à umidade e ampla versatilidade, que permitem as mais diversas aplicações (BARRANTES, 2013; GONÇALVES-DIAS, 2006; SOUZA et al., 2012).

Os plásticos são compostos poliméricos sintéticos ou semissintéticos (polímeros naturais com modificações químicas), derivados primariamente de fontes de carbono fóssil, como a nafta, obtida durante o refino do petróleo. A partir dessas matérias obtém-se os monômeros, que por polimerização dão origem aos polímeros, conhecidos comercialmente como plásticos (BARRANTES, 2013; LANDIM, et al., 2015).

De acordo com Jorge (2013), as embalagens plásticas podem ser classificadas de acordo com a sua rigidez em rígidas, semirrígidas e flexíveis. Cada uma dessas categorias busca o aperfeiçoamento de algumas propriedades do material, visando aplicações específicas como pode ser visto na Tabela 1. As embalagens rígidas apresentam maior resistência mecânica, fornecendo proteção física ao conteúdo. As semirrígidas visam proteções mais moderadas às ações físicas e mecânicas, e muitas vezes também são responsáveis pela comunicação com o consumidor. Enquanto as embalagens flexíveis são aquelas moldadas no formato do produto a ser acondicionado, atuando principalmente como barreira a ações externas (BARÃO, 2011).

Tabela 1: Aplicações de embalagens plásticas rígidas, semirrígidas e flexíveis.

<b>Embalagens</b>	<b>Aplicação</b>
<b>Rígidas</b>	Bandejas, garrafas, potes, grades e caixas
<b>Semirrígidas</b>	Bandejas em poliestireno expandido, frascos, copos e potes termo formados
<b>Flexíveis</b>	Filmes, estruturas laminadas

Fonte: adaptado de Jorge (2013).

Dentre as embalagens plásticas, as semirrígidas produzidas com poliestireno expandido (EPS) tem grande aplicação na indústria de alimentos. Apesar de existir possibilidade técnica para a reciclagem do EPS, não há interesse por parte do mercado, devido à baixa densidade do material, que inviabiliza economicamente a logística de reciclagem (GONÇALVES-DIAS, 2006). Em virtude disso, apesar desse material ser quimicamente inerte, não gerando

contaminação para o solo e corpos hídricos quando descartado, constitui um grande problema ambiental devido aos grandes volumes a serem destinados (CHAGAS; BERRETA-HURTADO; GOUVÊA, 2011).

### 2.3. EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Apesar da importância econômica e versatilidade das embalagens plásticas, sua ampla produção e utilização resulta em um grande volume de material descartado, promovendo sérias preocupações em relação ao impacto ambiental causado. Esses polímeros, produzidos a partir de material fóssil, não são biodegradáveis e apesar de serem recicláveis, muitas vezes, devido a despreocupação e falta de interesse da população e da indústria, aliada ao sistema ineficiente de coleta de lixo, acaba resultando no descarte incorreto desses materiais. Além disso, a reciclagem é dificultada pelo fato de algumas embalagens serem compostas por diferentes tipos de materiais, com acréscimo de aditivos em alguns casos (BARRANTES, 2013; BERGEL, 2017, LANDIM, et al., 2015).

Uma alternativa para reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte incorreto é a utilização de polímeros biodegradáveis, que possuem um período de decomposição reduzido, quando comparados aos seus similares de origem fóssil (ALVEZ; SAMPAIO; ZAVOLSKI, et al., 2012). A biodegradação é um processo natural cuja degradação do material é resultante da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, convertendo o polímero em biomassa e em moléculas mais simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (biodegradação aeróbia) ou CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (biodegradação anaeróbia) (BARDI, et al., 2007; BRITO, et al., 2011).

Muitas fontes de origem renovável podem ser utilizadas como matérias-primas para a produção de embalagens biodegradáveis, como celulose, quitosana, colágeno, gelatina, proteínas de origem animal e vegetal, entre outras. Entretanto, alguns materiais podem gerar embalagens com performance mecânica e de barreira limitadas, além do elevado custo de comercialização, quando comparadas àquelas produzidas a partir de polímeros tradicionais (TEIXEIRA, 2007). Por isso, os materiais de origem agrícola são os mais promissores, pois apresentam baixo custo, são amplamente disponíveis e provêm de fontes renováveis. Além disso, polímeros que ocorrem naturalmente são capazes de executar intrinsecamente um conjunto de funções, como propriedades de barreira desempenhadas pelos lipídios e estruturas de suporte apresentadas pelas proteínas, características desejáveis para aplicações do material desenvolvido como embalagem (CARR, 2007; KAPLAN, 1998).

## 2.4. AMIDO

Dentre os polímeros biodegradáveis de origem agrícola, o amido tem demonstrado elevado potencial, principalmente para a produção de embalagens, sendo atrativo devido ao baixo custo, alta disponibilidade e biodegradabilidade. O amido atua como reserva energética para os vegetais, sendo encontrado principalmente em cereais, legumes, tubérculos, sementes e raízes, consistindo em uma das fontes de carboidratos mais abundante (STOFFEL, 2015; TEIXEIRA, 2007).

Segundo Debiagi et al. (2012), o amido é um polissacarídeo composto por dois polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, cujos níveis variam conforme a fonte. Este polissacarídeo é o único produzido na forma de pequenos grânulos, que adquirem tamanhos e formas particulares, de acordo com sua origem botânica. A morfologia e composição dos grânulos é relevante, pois pode interferir nas características do amido, conforme ilustrado na Tabela 2 (ALVES, et al., 2012; LIMA, et al., 2012).

Tabela 2: Características de amidos de diferentes fontes vegetais.

Fonte	Tipo de amido	Formato do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	Cereal	Redondo, poligonal	5-26	28	72
Trigo	Cereal	Redondo	2-10 ; 20-35	28	72
Arroz	Cereal	Poligonal, angular	3-8	30	70
Mandioca	Tubérculo	Redondo, oval	5-30	14-18	86-82
Batata	Tubérculo	Redondo, oval	15-100	18-20	82-80

**Fonte:** VALDEJÃO E JANSON, 1996; SWINKELS, 1985.

Os grânulos de amido apresentam caráter semicristalino, sendo formados por regiões amorfas e cristalinas, distribuídas alternadamente. A amilose é uma molécula essencialmente linear, responsável pela região amorfa, possuindo conformação helicoidal, cujas hélices apresentam caráter hidrofóbico no seu interior. A amilopectina é uma molécula muito maior

que a anterior, tendo uma estrutura altamente ramificada, sendo responsável pela cristalinidade dos grânulos de amido, devido a formação de estruturas tipo dupla hélice (DEBIAGI, et al., 2012; STOFFEL, 2015).

O amido é considerado insolúvel em água fria, apesar de sofrer um certo grau de inchamento, isso se dá devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias unidas (TEIXEIRA, 2007). Entretanto, quando é submetido ao aquecimento, algumas das ligações internas são rompidas, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis, como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora, sendo este processo conhecido como gelatinização (AZEVEDO; CORDEIRO DE SÁ; ROVANI, et al., 2018). O amido gelatinizado apresenta-se na forma de um gel com comportamento pseudoplástico, cuja viscosidade, além de ser determinada pelo teor de amilose, também se eleva com o aumento da concentração (CARR, 2007).

Após o processo de gelatinização, as moléculas de amido podem se reaproximar, rearranjando-se em novas zonas cristalinas; a este movimento dá-se o nome de retrogradação. Este processo resulta na expulsão de parte da água anteriormente absorvida, tornando o polímero mais rígido e quebradiço, prejudicando as propriedades mecânicas das embalagens formadas (CARR, 2007; DEBIAGI, et al., 2012). Além da retrogradação, a suscetibilidade do amido a alterações de umidade devido a sua natureza hidrofílica também pode se tornar uma barreira para a aplicação de materiais produzidos com este polímero (KAPLAN, 1998).

## 2.5. ESPUMAS À BASE DE AMIDO

Quando uma massa de amido e água passa pelo processo de gelatinização, resulta em um amido plastificado que recebe o nome de amido termoplástico (TPS). Este material, quando submetido a alta temperatura, geralmente na faixa de 180-250 °C, sofre um processo irreversível de expansão, promovido pela rápida evaporação da água, formando uma espuma à base de amido (BERGEL, 2017). Essas espumas têm sido amplamente estudadas para atuar como uma alternativa, biodegradável e renovável, às embalagens à base de EPS.

Para que a formação das espumas ocorra adequadamente são necessárias condições específicas de processamento, como por exemplo, a utilização de temperatura acima da temperatura de gelatinização do amido (CARR, 2007). Na Tabela 3 é possível visualizar alguns intervalos de temperatura de gelatinização ideais para diferentes fontes de amidos. Outro fator essencial para a formação das espumas é a adição de plastificante, que permite evitar que a

decomposição dos grânulos ocorra antes da sua desestruturação, podendo também retardar o processo de retrogradação (TEIXEIRA, 2007).

Tabela 3: Intervalos de temperatura de gelatinização para diferentes amidos.

Fonte	Temperatura de gelatinização (°C)
Milho	62-72
Batata	56-66
Arroz	61-77
Trigo	52-63
Mandioca	58-70

**Fonte:** Adaptado de Bobbio e Bobbio (2003).

Com o aquecimento da mistura, a água da formulação evapora, promovendo a expansão dos grânulos de amido. Quando esse processo ocorre em moldes fechados, e submetidos ao processo de termocompressão, o vapor provoca a expansão da mistura preenchendo todo o molde. A utilização desse método, conforme o tipo de molde utilizado, permite obter por exemplo copos, pratos e bandejas, semelhantes às confeccionadas com EPS (NAIME; PONCE; LUGÃO, 2009).

Quanto à literatura, diversos trabalhos foram encontrados relatando o uso do amido para formação de espumas; Engel et al. (2014) desenvolveram espumas à base de amido de batata, Stoffel (2015) e Naime et al. (2012) produziram espumas utilizando amido de mandioca e Bergel (2017) produziu espumas à base de amido de batata, mandioca e milho.

## 2.6. AMIDO DE MANDIOCA

Denominada botanicamente de *Manihot esculenta Crantz*, a mandioca é uma cultura amplamente difundida por todo o território brasileiro, tendo o Brasil sido responsável pela produção de 20,6 mil toneladas em 2017 (CARR, 2007; IBGE, 2018). Destaca-se entre as fontes de amido disponíveis por ser de fácil propagação, ter alta produtividade, alta resistência a estiagem, bom rendimento e alto teor de amido (TEIXEIRA, 2007).



O amido de mandioca também pode ser conhecido como fécula de mandioca ou polvilho doce. De acordo com Debiagi et al. (2012), caracteriza-se por ser um pó fino, branco, inodoro e insípido que pode ser obtido das raízes da mandioca, após adequado processamento.

Para isolar o amido as raízes de mandioca são lavadas, descascadas e trituradas. Ocorre então a desintegração, onde as células são rompidas e o amido liberado, formando uma massa que segue para a etapa de extração com água, onde o amido é separado das fibras. O líquido oriundo da extração é purificado, peneirado e encaminhado para secagem, atingindo umidade de aproximadamente 45 %. O amido seco passa ainda por etapa de desidratação, visando obter o produto com umidade em torno de 12 % (CEREDA; VILPOUX, 2004).

## 2.7. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS EM ESPUMAS

Apesar das diversas vantagens de utilizar o amido como matéria-prima, as embalagens resultantes podem apresentar limitações devido à sua susceptibilidade à umidade e baixa resistência mecânica (SALGADO; SCHMIDT; ORTIZ, et al., 2008). A fim de promover melhoras nas propriedades das espumas, a modificação da matriz polimérica, por meio da incorporação de aditivos, parece ser bastante promissora (CARR, 2007; DEBIAGI, et al., 2010; SHEY, et al., 2005).

Quando aditivos de reforço, como fibras e proteínas, são incorporados à base de amido tem-se a formação de materiais compósitos. Caso esses agentes de reforço sejam de origem natural, o material formado poderá ser classificado como um biocomposto, considerado um compósito totalmente biodegradável (MACHADO, 2016). Diversos estudos vêm sendo conduzidos a fim de avaliar a utilização desse tipo de aditivos, como a incorporação de proteínas de girassol e fibras de celulose (SALGADO; SCHMIDT; ORTIZ, et al., 2008) e a utilização de látex natural como aditivo (SHEY; IMAM; GLENN, et al., 2005).

As fibras naturais são usualmente designadas como materiais lignocelulósicos, sendo excelentes matérias-primas para a química de polímeros e materiais compósitos. Estas fibras são compostas prioritariamente de celulose, lignina e hemicelulose, com pequenas quantidades de carboidratos simples, resinas, gorduras, graxas, entre outros. Dentre estes constituintes, a lignina se destaca por ter caráter hidrofóbico, tornando atrativa a incorporação de fibras naturais nas espumas de amido, devido à possibilidade de promoverem aumento da resistência à umidade (SILVA; HARAGUCHI; MUNIZ, et al., 2009)

Dentre os materiais lignocelulósicos com potencial utilização como aditivos naturais vale destacar a utilização de resíduos da agroindústria, que podem apresentar graves problemas de disposição final devido à elevada carga orgânica, além de representarem desperdício de biomassa, nutrientes, matérias-primas e energia (PELIZER, et al., 2007; PINTO, et al., 2005). Alguns estudos também já estão sendo realizados com este tipo de aditivo, como o conduzido por Debiagi et al. (2010) que estudou a incorporação de fibra de cana-de-açúcar e de casca de aveia, obtendo redução da solubilidade das amostras em água devido à incorporação destes resíduos. Longhi (2016) analisou a incorporação de arroz quebrado e Machado et al. (2017) investigaram a utilização de torta de gergelim, reportando melhora da resistência à umidade e das propriedades mecânicas das espumas desenvolvidas. Mello et al. (2014) explorou a utilização de bagaço de malte, obtendo redução da hidrofobicidade das espumas.

### **2.7.1. Casca de pinhão**

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore nativa da região sul e sudeste do Brasil, sua florada produz cachos recobertos por escamas que são chamados de pinhas. A árvore produz cerca de 40 pinhas por ano e cada pinha contém entre 100 e 150 sementes, denominadas pinhão. As sementes são consideradas pseudofrutos, ricos em nutrientes, sendo amplamente utilizadas na culinária regional (ROYER, 2008).

A parte comestível do pinhão é a polpa, porém este contém um revestimento muito resistente, denominado casca, um material lignocelulósico conhecido pelo elevado teor de compostos fenólicos. A casca corresponde a 22 % da massa da semente e é geralmente descartada como resíduo, levando um tempo considerável para se decompor (REZENDE, 2016).

Alguns estudos já foram desenvolvidos buscando aplicações para a casca, como o realizado por Royer (2008), que estudou a utilização da casca de pinhão como bioissorvente para remoção de corantes têxteis. Spada et al. (2017) analisaram a incorporação de casca de pinhão como carga em filmes flexíveis de amido; Rezende (2016) visou a produção de polióis utilizando a casca de pinhão como substrato e Santos et al. (2011) avaliaram a aplicação desse resíduo para bioissorção de cromo e ferro em tratamento de efluentes de galvanoplastia.

### 2.7.2. Casca de noz pecã

A noqueira-pecã, botanicamente denominada *Carya illinoensis*, é nativa dos Estados Unidos. No Brasil esta semente é cultivada principalmente nas regiões sul e sudeste, com destaque para o Rio Grande do Sul, estado que detém maior produção. A planta produz frutos que se agrupam em cachos de três a sete unidades, contendo uma noz cada, a mesma separa-se na fase de maturação do fruto. A noz tem boa aceitação no mercado consumidor, sendo utilizada em uma grande variedade de produtos alimentícios, principalmente devido ao seu alto teor lipídico e de compostos antioxidantes (PRADO, 2008).

Durante o processamento ocorre o descarte de aproximadamente 40 a 50 % em massa de nozes na forma de cascas, esse resíduo pode ser considerado uma fonte alternativa de compostos fenólicos, com ação antioxidante (SILVA; BAPTISTA; CAMACHO, et al., 2015). Visando aproveitar essas propriedades, Silva et al. (2015) estudaram a aplicação de cascas de nozes pecã em pó para elaboração de barras de cereal. Outros estudos também vêm sendo conduzidos buscando a aplicação deste resíduo como adsorvente. Costa et al. (2015) verificaram a utilização desse resíduo como substituinte ao carvão ativado para adsorção de azul de metileno, assim como Rodrigues (2012), que analisou a aplicação das cascas para biossorção de manganês proveniente de drenagem ácida de minas.

### 2.7.3. Farelo de arroz

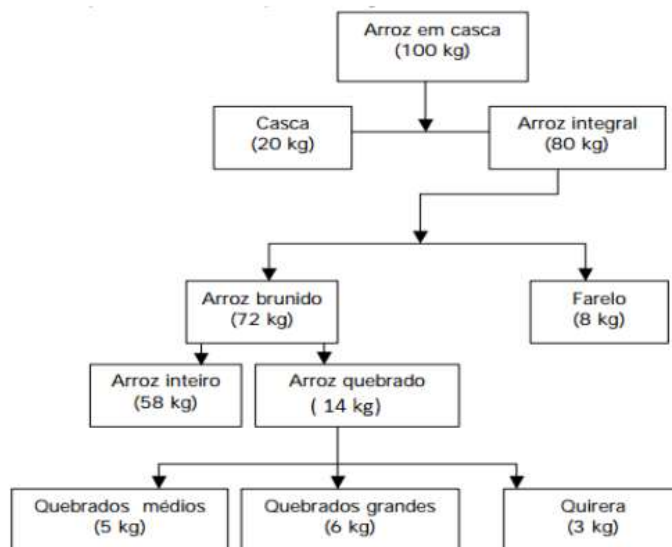
O arroz (*Oryza sativa*) é cultivado e consumido em todos os continentes, tendo importante papel social e grande importância em termos de valor econômico. O Brasil destaca-se como o 9º maior produtor mundial de arroz, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor dentre os estados brasileiros (SOUZA, 2016).

O grão de arroz é formado pela casca, composta prioritariamente de sílica, pelo endosperma, rico em amido, pelo embrião, onde se concentram as proteínas, e pelo farelo, que concentra o maior teor de compostos lipídicos, sais minerais e vitaminas. Os componentes do arroz são separados durante o processo de beneficiamento, que retira primeiramente a casca, seguindo pelas etapas de brunição e polimento, que removem o gérmen e o farelo, respectivamente, conforme fluxograma apresentado na Figura 1 (LONGHI, 2016).

Um dos coprodutos resultantes do beneficiamento é o farelo de arroz, que representa cerca de 8 % do grão em casca, e após sua separação é submetido a um processo de

estabilização, por meio de tratamento térmico que inativa as enzimas lipases. O farelo estabilizado tem sido utilizado como ingrediente para alimentos processados, ou destinado para alimentação animal, ainda não sendo estudado para aplicação na área de embalagens (SOUZA, 2016).

Figura 1: Fluxograma simplificado contendo as quantidades aproximadas de grãos inteiros e coprodutos obtidos a partir do processo de beneficiamento do arroz.



**Fonte:** Coutinho, 2013.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção das espumas utilizou-se como matriz polimérica o amido de mandioca tipo polvilho doce da marca Fritz e Frida (Ivoti, RS), que apresentou a seguinte composição: teor de amilose ( $26 \pm 1$  %, base seca), teor de amilopectina ( $74 \pm 1$  %, base seca), conteúdo de umidade ( $12,71 \pm 0,06$  %, base seca) e de cinzas ( $0,165 \pm 0,002$  %, base seca), conforme caracterização realizada por Machado (2016). À base de amido foi adicionada água destilada, como agente expensor, glicerol em grau analítico PA (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil) como plastificante e os diferentes resíduos estudados, conforme as formulações mencionadas no item 3.2.

O farelo de arroz estudado foi fornecido por empresa situada no Rio Grande do Sul. As cascas de nozes pecã (*Carya illinoensis*) utilizadas foram fornecidas pela Agroindústria Pitol (Anta Gorda/RS) e as sementes de pinhão (*Araucaria angustifolia*) foram adquiridas no mercado local (Porto Alegre/RS). O resíduo de nozes foi seco em estufa a 50 °C por 6 h sendo, posteriormente, moído em moinho de facas (IKA, 18, Alemanha) a 18000 rpm, equipado na saída com uma peneira de 0,5 mm de abertura. Para obtenção do resíduo de cascas de pinhão descascou-se as sementes cruas, as cascas foram secas a temperatura ambiente e submetidas à moagem utilizando o moinho descrito anteriormente.

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

##### 3.1.1. Composição centesimal

A composição centesimal (análise bromatológica) dos resíduos foi analisada pelo Laboratório de Nutrição Animal da UFRGS de acordo com os métodos adequados da *Association of Official Analytical chemists* - AOAC (AOAC, 2005).

Obteve-se o teor de umidade (AOAC 925.45b), o teor de proteínas (AOAC 960.52), o teor de fibras (AOAC 991.43), o teor lipídios (AOAC 920.39) e o teor de cinzas (AOAC 923.03). O teor de extrato não nitrogenado foi estimado por diferença. Para a casca de pinhão e casca de nozes ainda foi realizada a caracterização das fibras, obtendo-se, pelo método AOAC

973.18, os teores de lignina e celulose, e permitindo a determinação do teor de hemicelulose por diferença.

### 3.1.2. Análise granulométrica

Foi realizada análise granulométrica, para a determinação do tamanho das partículas do amido de mandioca e dos resíduos, pelo método de difração a laser, utilizando um analisador CILAS 1180 Líquido. A análise foi realizada pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia – UFRGS. O cálculo da medida de distribuição granulométrica (SPAN) se deu por meio da Equação 3.1:

$$SPAN = \frac{(D_{90\%} - D_{10\%})}{D_{50\%}} \quad (3.1)$$

sendo  $D_{10\%}$  o diâmetro de partícula correspondente a 10 % da distribuição acumulada,  $D_{50\%}$  o diâmetro de partícula correspondente a 50 % da distribuição acumulada e  $D_{90\%}$  o diâmetro de partícula correspondente a 90 % da distribuição acumulada.

### 3.1.3. Análise da estrutura química

O amido de mandioca e os resíduos foram avaliados por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR), a fim de determinar as ligações químicas presentes. Utilizou-se um espectrofotômetro (Frontier, Perkin Elmer) disponível na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Os ensaios foram realizados no modo transmitância na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 32 varreduras por amostra.

### 3.1.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras de amido e dos resíduos foi realizada utilizando uma termobalança (TA *Instruments* modelo SDT Q600) disponível na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. As amostras foram aquecidas de 25 °C até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 100  $\text{mL min}^{-1}$ .

### 3.2. FORMULAÇÕES E PROCESSO DE FORMAÇÃO DAS ESPUMAS

Foram preparadas formulações, conforme Tabela 4, utilizando como base 25 g de sólidos, sendo a soma da massa de amido de mandioca e da massa de resíduo. Arbitrou-se a utilização de 30 % dessa massa de sólidos na forma de resíduos, exceto para a formulação controle à base apenas de amido. Adicionou-se ainda 5 % (m/m) de glicerol, sobre a massa de sólidos, e inicialmente 20 mL de água destilada, sendo necessária a alteração para 25 mL na formulação com cascas de pinhão, a fim de permitir a produção das espumas com este resíduo.

Tabela 4: Formulações utilizada para preparo das espumas de amido de mandioca com incorporação de resíduos

<b>Amostra</b>	<b>Resíduo (g)</b>	<b>Amido (g)</b>	<b>Água (mL)</b>	<b>Glicerol (g)</b>
Controle	0	25	20	1,25
Farelo de arroz	7,5	17,5	20	1,25
Cascas de nozes	7,5	17,5	20	1,25
Cascas de pinhão	7,5	17,5	25	1,25

Inicialmente, foi realizada a mistura e homogeneização das matérias-primas. Todos os ingredientes foram pesados em balança analítica (Shimadzu ATY 224, Japão). A quantidade de água adicionada foi medida em proveta e o teor de glicerol foi dosado por pesagem. A mistura foi agitada manualmente visando a homogeneização, e posteriormente aquecida em banho na temperatura de 70 °C durante aproximadamente 120 s, obtendo-se uma massa moldável, devido à gelatinização do amido.

Posteriormente, a massa obtida foi disposta em um molde metálico com revestimento antiaderente em *teflon*, com cavidades de 100 x 25 x 3 mm (comprimento x largura x espessura) e aberturas para saída do vapor, conforme Figura 2. Foi utilizado aproximadamente 6 g da mistura por cavidade, intercalando cavidades preenchidas e vazias.

Figura 2: Molde metálico com revestimento antiaderente em *teflon* utilizado para produção das espumas.



Para a formação das espumas, utilizou-se o processo de expansão em prensa hidráulica (Solab, modelo SL-11/20E) utilizando pressão de 70 bar, temperatura de 160-170 °C durante 450 s. Seguiu-se então a retirada do molde da prensa, abertura e remoção das espumas prontas. As espumas obtidas foram mantidas à temperatura ambiente em um dessecador com umidade controlada a 60 % até a realização das análises.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS OBTIDAS

As espumas foram submetidas à análise de estrutura química por FTIR e análise termogravimétrica, conforme as metodologias previamente descritas nos itens 3.1.3 e 3.1.4, respectivamente. Adicionalmente, foram realizadas análises para caracterização físico-química e morfológica, cujas metodologias estão descritas a seguir.

#### 3.3.1. Avaliação da morfologia

A superfície das amostras foi analisada utilizando um microscópio óptico (Bioptika), no modo reflectância e magnitude de 10x. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Tecnologia em Embalagens e Desenvolvimento de Membranas (LATEM) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.



### **3.3.2. Espessura e densidade**

Para a determinação da espessura das amostras foram feitas medidas de espessura, utilizando paquímetro digital (Lee Tools, China), em três pontos aleatórios de cada amostra. A espessura média foi calculada utilizando os valores obtidos para 5 amostras de cada formulação.

Para a determinação dos valores de densidade aparente utilizou-se os valores de espessura médios, assim como, as dimensões, medidas com auxílio de um paquímetro digital, e da massa das amostras, determinadas em balança analítica (Shimadzu ATY 224, Japão). Calculou-se a densidade aparente como sendo a razão entre a massa e o volume (calculado a partir das dimensões das amostras). Para o cálculo do valor final de densidade aparente de cada formulação utilizou-se a média dos valores obtidos para 5 amostras.

### **3.3.3. Capacidade de absorção de água**

Para a realização do teste de capacidade de absorção de água utilizou-se uma adaptação do método de Cobb, descrito na norma NBR NM ISO 535:1999 (ABNT, 1999), visando analisar a resistência à umidade das amostras. Este método se baseia no aumento da massa das amostras após tempos pré-definidos de contato direto com água.

As amostras, previamente pesadas, foram colocadas em contato com água destilada por 1, 5, 10 e 30 min. Após decorrido o tempo pré-estabelecido, as amostras foram retiradas da água, o excesso foi removido com auxílio de um papel absorvente e as amostras foram novamente pesadas.

Para cada formulação foram utilizadas 6 amostras para cada tempo de contato. O cálculo da capacidade de absorção de água foi expresso como o percentual de massa de água absorvida por massa de amostra original, sendo o resultado apresentado como a média  $\pm$  desvio padrão das 6 amostras testadas.

### **3.3.4. Caráter hidrofílico**

Realizou-se a medida de ângulo de contato, pelo método da gota séssil, a fim de dimensionar o caráter hidrofílico das espumas à base de amido produzidas. Gotejou-se água destilada, com o auxílio de uma seringa, sobre a superfície das espumas registrando-se as

imagens. Os valores dos ângulos de contato foram medidos com o software AutoCAD por meio das fotografias obtidas.

### 3.3.5. Propriedades mecânicas: tração e flexão

Realizou-se os ensaios de tração e flexão em texturômetro de bancada (*Stable Micro Systems*, modelo TA.XT Plus). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS. Para cada análise submeteu-se ao ensaio 5 amostras de cada formulação, sendo os resultados apresentados como a média  $\pm$  desvio padrão dos valores obtidos.

Os resultados de alongamento e resistência à tração foram obtidos conforme a Norma D638-02a (ASTM, 2003). Fixando-se as amostras com distância inicial de 50 mm, submetendo-as ao teste de tração com velocidade de  $2 \text{ mm s}^{-1}$  (o equipamento foi previamente calibrado utilizando carga de 50 N). A partir desses ensaios foi possível obter os valores de máxima resistência à tração, o percentual de alongamento na ruptura e a partir das curvas de tensão x deformação, determinar o módulo de elasticidade (módulo de Young).

Os resultados de resistência à flexão foram determinados de acordo com a Norma D790-02 (ASTM, 2002), pelo método de flexão em três pontos. As amostras foram dispostas de forma centralizada sobre dois apoios com distância de 50 mm, seguindo-se a aproximação da *probe* sobre o centro da amostra até a ruptura. A partir dos resultados do ensaio foi possível calcular a máxima resistência à flexão, o percentual de deflexão na ruptura e o módulo de elasticidade na flexão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Na Tabela 5 está apresentada a composição centesimal dos resíduos incorporados às espumas desenvolvidas. As cascas de nozes apresentaram teores de proteína (1,7 %), fibras (53,2 %) e carboidratos (39,5 %) semelhantes aos reportados por Prado (2008), e o teor de cinzas (2,4 %) de acordo com o apresentado por Costa et al. (2015). A análise da casca de pinhão resultou em 1,7 % de proteína, 65,1 % de fibras e 32,1 % de carboidratos; o teor de cinzas (1,1 %) foi ligeiramente menor do que o reportado por Rezende (2016).

Enquanto a composição das cascas de pinhão e casca de nozes apresenta similaridade, o farelo de arroz apresentou maior conteúdo de proteínas (15,2 %) e lipídeos (17,6 %). Segundo Kaisangsri et al. (2014), a utilização de resíduos com alto teor de proteínas permite melhorar as propriedades mecânicas das espumas, entretanto, promove considerável aumento da viscosidade da massa, que pode provocar maior resistência ao processo de expansão. Além disso, o elevado teor de lipídios pode favorecer a formação de um complexo lipídio-amilose que resulta na restrição da expansão dos grânulos de amido durante o processo de termocompressão (HASJIM; LEE; HENDRICH, et al., 2010).

Tabela 5: Composição centesimal das cascas de nozes, cascas de pinhão e farelo de arroz.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)		
	Cascas de nozes	Cascas de pinhão	Farelo de arroz
Proteína bruta	1,7	1,7	15,2
Fibra bruta	53,2	65,1	5,7
Extrato etéreo	3,2	-	17,6
Cinzas	2,5	1,1	10,1
Extrato não nitrogenado	39,5	32,1	51,5

Alguns autores (DEBIAGI et al., 2010; NAIME et al, 2012) relatam que a adição de fibras na matriz polimérica pode aumentar a resistência à umidade e melhorar as propriedades mecânicas das espumas. Desta forma, os resultados de caracterização quanto à composição de fibras das cascas de pinhão e das cascas de nozes estão apresentados na Tabela 6. A composição de fibras da casca de pinhão apresentou 23,7 % de hemicelulose, 30,6 % de celulose e 38,0 % de lignina. O resultado do teor de lignina foi condizente com o encontrado por Rezende (2016),

enquanto o teor de hemicelulose encontrado no trabalho do mesmo autor foi inferior (13,7 %). Quando comparadas às cascas de pinhão, as cascas de nozes apresentaram conteúdo similar de celulose (30,9 %), e valores ligeiramente inferiores de hemicelulose (18,9 %) e lignina (34,7 %). Uma vez que esses resíduos apresentaram elevados teores de lignina, a sua incorporação às formulações à base de amido pode resultar na redução da afinidade das espumas por água, devido ao caráter hidrofóbico da lignina.

Tabela 6: Composição das fibras presentes nos resíduos de cascas de nozes e cascas de pinhão.

Fibras	Conteúdo (%) (base seca)	
	Cascas de nozes	Cascas de pinhão
Hemicelulose	18,9	23,7
Celulose	30,9	30,6
Lignina	34,7	38,0

#### 4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os resultados da análise granulométrica do amido de mandioca e dos resíduos estudados estão apresentados na Tabela 7. O amido de mandioca apresentou a menor faixa de valores de diâmetro, variando entre 1,8 e 18,7  $\mu\text{m}$ , menor diâmetro médio (11,9  $\mu\text{m}$ ) e menor índice de dispersão (1,3), consistente com o resultado apresentado por Luchese (2018). Pode-se verificar que o resíduo de cascas de nozes apresentou os maiores valores de diâmetro médio (346  $\mu\text{m}$ ) e SPAN (12,1), indicando elevada dispersão de tamanho de partículas. O resíduo de cascas de pinhão apresentou diâmetro médio de 155  $\mu\text{m}$ , aproximadamente o dobro do obtido para o farelo de arroz (75,7  $\mu\text{m}$ ), entretanto o valor de SPAN para o farelo de arroz (6,05) foi mais elevado que para as cascas de pinhão (2,8).

Tabela 7: Análise granulométrica do amido de mandioca e dos resíduos de cascas de pinhão, cascas de nozes e farelo de arroz.

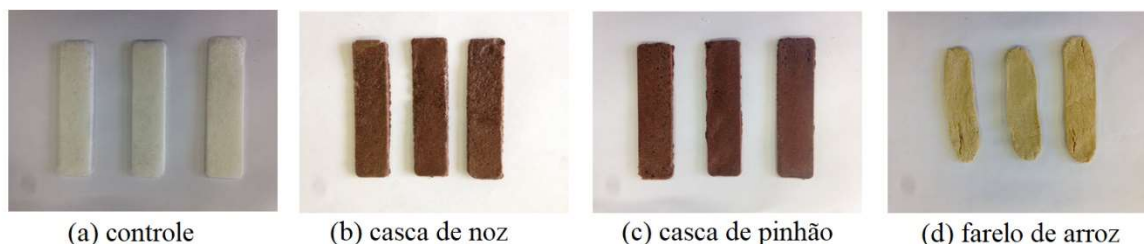
<b>Amostra</b>	<b>D (0,1 µm)</b>	<b>D (0,5 µm)</b>	<b>D (0,9 µm)</b>	<b>Diâmetro médio (µm)</b>	<b>Dispersão (SPAN)</b>
Amido de mandioca	1,8 ± 0,0 <sup>d</sup>	12,5 ± 0,0 <sup>d</sup>	18,74 ± 0,04 <sup>d</sup>	11,94 ± 0,01 <sup>d</sup>	1,3 ± 0,0 <sup>d</sup>
Cascas de pinhão	15,5 ± 0,7 <sup>a</sup>	119 ± 10 <sup>a</sup>	345 ± 13 <sup>b</sup>	155 ± 7 <sup>b</sup>	2,8 ± 0,1 <sup>c</sup>
Cascas de nozes	8,75 ± 0,08 <sup>b</sup>	81,4 ± 0,7 <sup>b</sup>	993 ± 28 <sup>a</sup>	346 ± 14 <sup>a</sup>	12,1 ± 0,3 <sup>a</sup>
Farelo de arroz	4,45 ± 0,03 <sup>c</sup>	34,68 ± 0,01 <sup>c</sup>	214 ± 2 <sup>c</sup>	75,7 ± 0,6 <sup>c</sup>	6,05 ± 0,04 <sup>b</sup>

\*Os valores para D (0,1µm), D (0,5 µm) e D (0,9 µm) são os diâmetros das partículas correspondentes respectivamente a 10 %, 50 % e 90 % da distribuição acumulada. SPAN = índice de dispersão granulométrica. \*\*Letras diferentes na mesma coluna indicam que houve diferença significativa entre as médias pelo Teste de Tukey (p < 0,05).

#### 4.3. ASPECTO VISUAL DAS ESPUMAS

O aspecto visual, o formato e a coloração das espumas produzidas à base de amido de mandioca sem incorporação de resíduo (amostra controle) e com adição de cascas de nozes, cascas de pinhão e farelo de arroz estão apresentados na Figura 3. Foi possível produzir espumas com a formulação controle, com incorporação de cascas de nozes e cascas de pinhão. Entretanto, a incorporação do farelo de arroz na formulação promoveu modificações no processo de expansão resultando na formação de amostras disformes, rígidas e quebradiças, como pode ser verificado na Figura 3(d). Considerando a impossibilidade da produção de espumas utilizando o farelo de arroz, na proporção fixada neste estudo, optou-se por dar continuidade ao trabalho analisando as propriedades das espumas desenvolvidas com cascas de nozes e cascas de pinhão, utilizando as amostras sem adição de resíduo como controle para fins de comparação.

Figura 3: Aspecto visual das (a) espumas controle, (b) com incorporação de casca de noz, (c) casca de pinhão e (d) farelo de arroz.



#### 4.4. MORFOLOGIA

As amostras analisadas por microscopia óptica utilizando o modo reflectância com aumento de 10x são apresentadas na Figura 4. Pode-se verificar que a amostra controle (Figura 4a) foi a que apresentou maior uniformidade, devido à menor diferença de coloração entre as regiões, indicando a presença de irregularidades mais superficiais. Regiões mais claras representam a superfície da amostra, enquanto regiões mais escuras apresentam-se em nível inferior demonstrando descontinuidades nas espumas. As amostras contendo cascas de nozes (Figura 4b) apresentaram descontinuidades em maior número e maior profundidade, que pode ser constatada pela maior diferença de coloração entre as regiões. As espumas com incorporação de cascas de pinhão (Figura 4c) demonstraram o mesmo padrão em toda a superfície, não sendo possível distinguir diferenças entre as regiões. A Figura 5 apresenta a comparação visual da superfície das amostras, permitindo verificar que o resultado obtido pela análise das microscopias também é macroscopicamente perceptível, visto que a amostra contendo cascas de nozes apresenta nitidamente descontinuidades na superfície da espuma.

Figura 4: Imagens de microscopia óptica das (a) espumas controle, (b) espumas com incorporação de cascas de nozes e (c) espumas com adição de cascas de pinhão (c), com ampliação de 10 x.

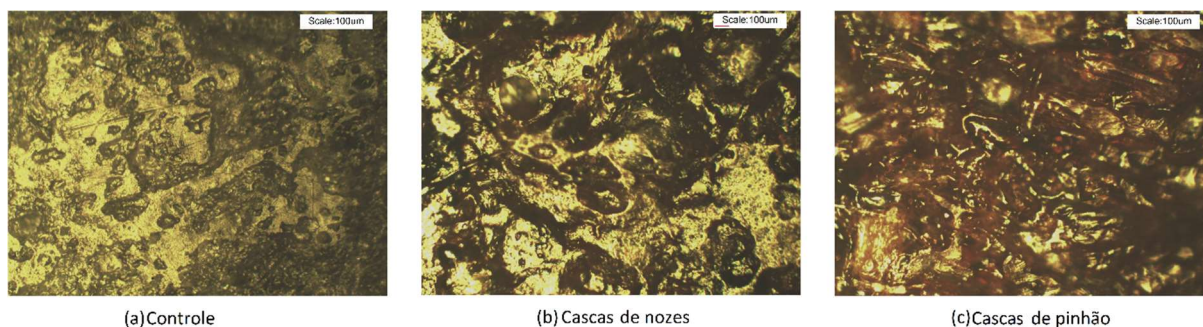
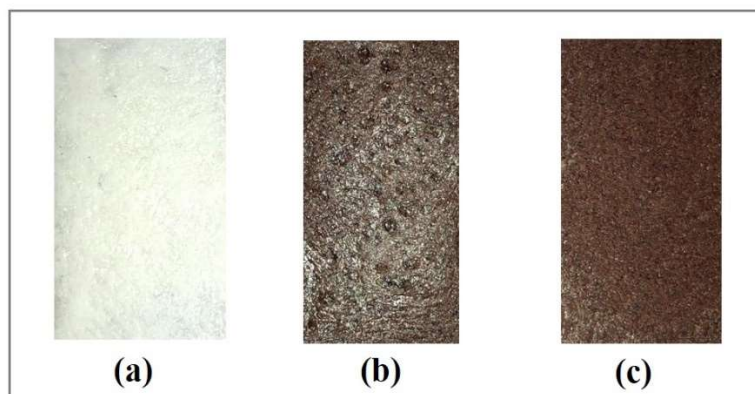


Figura 5: Fotografia comparativa do aspecto visual das (a) amostras controle, (b) espumas com adição de cascas de nozes e (c) espumas com cascas de pinhão.



#### 4.5. ESPESSURA E DENSIDADE

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de espessura aparente e densidade das espumas. É possível verificar que a incorporação dos resíduos agroindustriais nas formulações não promoveu alterações significativas nos valores de espessura aparente e densidade. O resultado de densidade para a amostra controle foi de  $0,22 \text{ g cm}^{-1}$ , sendo semelhante aos verificados por Carr (2007) e Longhi (2016) que também trabalharam com espumas de amido de mandioca e obtiveram densidades de  $0,22$  a  $0,28 \text{ g cm}^{-1}$  e  $0,2 \text{ g cm}^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, os valores de densidade foram maiores do que os apresentados pelo EPS ( $0,05 - 0,09 \text{ g cm}^{-1}$ ), reportados por Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014). Valores superiores de densidade podem prejudicar as propriedades mecânicas das espumas, de acordo com Shogren et al. (1998), espumas mais densas tendem a apresentar menor flexibilidade.

Tabela 8: Espessura e densidade das espumas controle, incorporadas com cascas de nozes e cascas de pinhão.

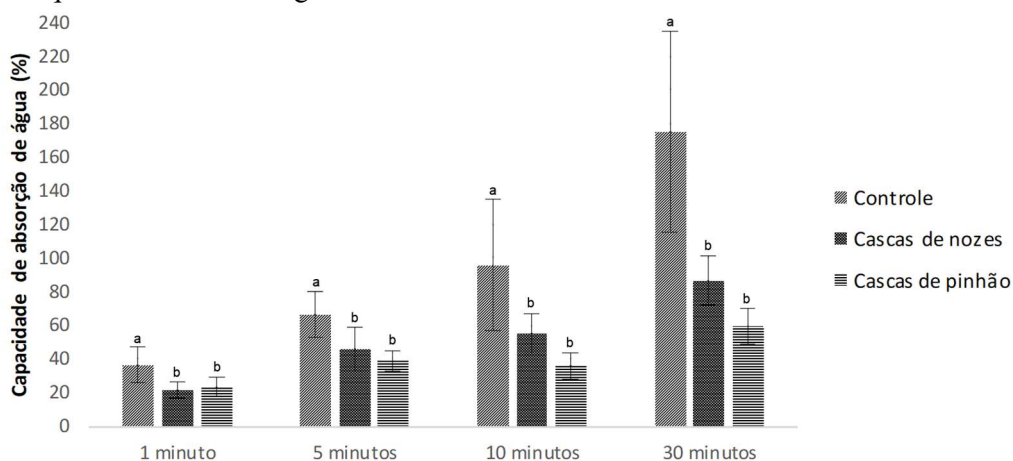
<b>Amostra</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>Densidade (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>
Controle	$3,37 \pm 0,1^a$	$0,22 \pm 0,04^a$
Cascas de nozes	$3,33 \pm 0,1^a$	$0,27 \pm 0,01^a$
Cascas de pinhão	$3,24 \pm 0,2^a$	$0,28 \pm 0,05^a$

\*Letras diferentes na coluna indicam que houve diferença estatística significativa entre as médias pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

#### 4.6. CAPACIDADE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Figura 6 apresenta os resultados da análise de capacidade de absorção de água (CAA) para os tempos de contato de 1, 5, 10 e 30 min. Foi possível verificar que houve um acréscimo da CAA com o aumento do tempo de imersão; este resultado está de acordo com o verificado por Debiagi et al. (2010) e Marengo et al. (2013) para espumas de amido de mandioca incorporadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar e espumas à base amido de mandioca incorporadas com farelo de soja, bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco, respectivamente. A CAA para as amostras controle variou entre 37 e 175 %, enquanto as amostras com adição de cascas de nozes e cascas de pinhão apresentaram CAA de água na faixa de 21 a 87 % e 24 a 59 %, respectivamente. Pode-se constatar que independentemente do resíduo incorporado, cascas de nozes ou de pinhão, as espumas resultantes apresentaram significativas reduções da CAA para todos os tempos de imersão avaliados, comportamento que está de acordo com o esperado devido ao alto teor de lignina desses resíduos, apresentado anteriormente. Este comportamento foi similar ao reportado por Longhi (2016), que apresentou redução na CAA para espumas de amido de mandioca com adição de 30% de arroz quebrado (18 a 105 %) quando comparado às mostras controle (20 a 148 %), para tempos de imersão entre 1 e 20 min. Naime et al. (2012) analisaram a redução da CAA provocada pela incorporação de bagaço de cana-de-açúcar, fibra de curauá e casca de café a espumas à base de amido de mandioca, obtendo menor valor de CAA para a amostra controle (23,7 %), mas reportando igualmente a redução da CAA provocada pela incorporação dos resíduos, que atingiram a faixa de 16,8 a 21,3 %.

Figura 6: Capacidade de absorção de água das espumas controle, com cascas de nozes e de pinhão para diferentes tempos de imersão em água destilada.



\*Letras diferentes para um mesmo tempo de imersão indicam que houve diferença significativa entre as médias pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



#### 4.7. ÂNGULO DE CONTATO

Os resultados dos ângulos de contato obtidos pelo método da gota séssil estão apresentados na Tabela 9. As espumas controle assim como as amostras com adição de cascas de nozes apresentaram ângulos de contato inferiores a 90° demonstrando a característica hidrofílica dessas amostras (ângulos de contato de 77° e 85°, respectivamente). Para a amostra controle, o resultado foi semelhante ao apresentado por Machado (2016), que reportou ângulo de contato de 76° para amostras à base de amido de mandioca, glicerol, goma guar a e estearato de magnésio. Por sua vez, as espumas incorporadas com casca de pinhão apresentaram ângulo de contato de 100°, significativamente superior às demais formulações. Apesar da espuma com casca de pinhão apresentar caráter hidrofóbico (valor superior a 90°), a CAA dessas amostras apresentou resultado equivalente às amostras contendo cascas de nozes, que apresentaram caráter hidrofílico. Esse resultado pode estar relacionado à heterogeneidade das amostras; acredita-se que se as amostras fossem mais uniformes, possivelmente a diferença entre esses resíduos poderia ser mais facilmente perceptível no ensaio de CAA.

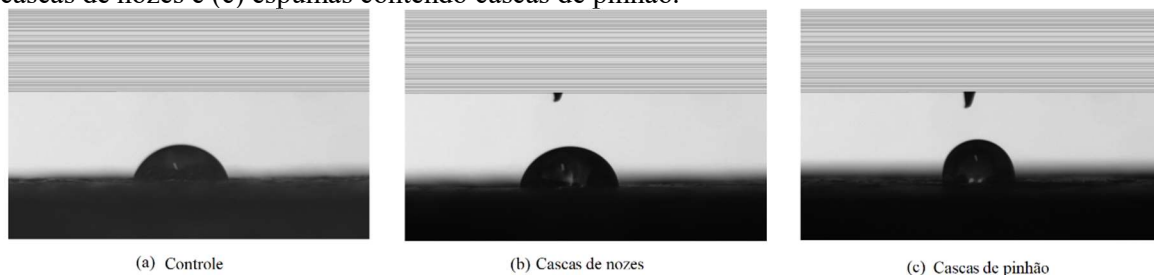
Tabela 9: Ângulo de contato das espumas controle, com adição de cascas de nozes e de cascas de pinhão.

<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato (°)</b>
Controle	77 ± 5 <sup>b</sup>
Cascas de nozes	85 ± 7 <sup>b</sup>
Cascas de pinhão	100 ± 3 <sup>a</sup>

\*Letras diferentes indicam que houve diferença estatística significativa entre as médias pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Na Figura 7 é possível visualizar o comportamento da gota de água na superfície das espumas, sendo perceptível a diferença de angulação para a formulação contendo cascas de pinhão, Figura 5(c), quando comparada às demais amostras. Esse resultado possivelmente está relacionado ao menor tamanho de grânulo e menor SPAN apresentados na análise granulométrica desse resíduo, quando comparado aos resultados obtidos para as cascas de nozes.

Figura 7: Fotografias do ângulo de contato entre uma gota d'água e as (a) espumas controle, (b) espumas contendo cascas de nozes e (c) espumas contendo cascas de pinhão.



(a) Controle

(b) Cascas de nozes

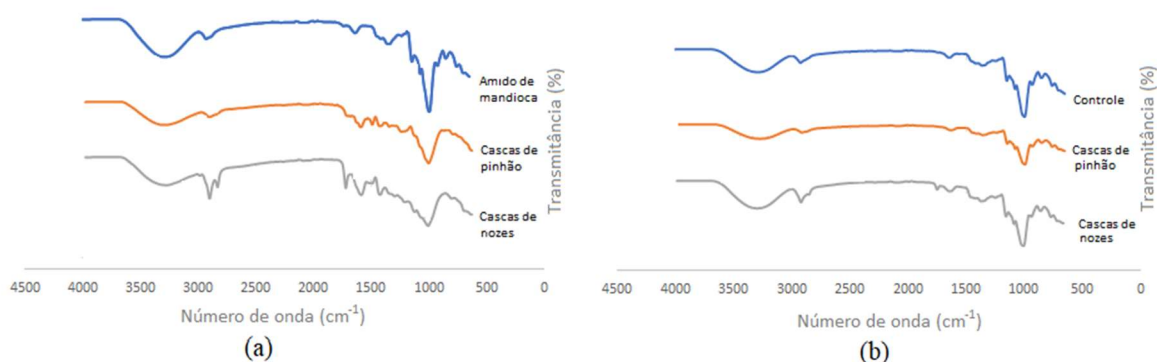
(c) Cascas de pinhão

#### 4.8. ESTRUTURA QUÍMICA

A Figura 8(a) apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho do amido de mandioca e dos resíduos utilizados para confecção das espumas, enquanto a Figura 8(b) apresenta os resultados de FTIR para as espumas controle, espumas com incorporação de cascas de pinhão e cascas de nozes. As bandas principais observadas em todos os espectros foram: banda larga entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento das ligações O-H; picos em  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento das ligações C-H; uma banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  relacionada à deformação angular das ligações O-H, indicando formação de interações entre a água e os componentes das formulações (MERENGO, 2013); uma banda no intervalo  $1400-1200\text{ cm}^{-1}$  relacionada às vibrações simétricas e assimétricas das ligações C-H; e por fim uma banda entre  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  característica do amido e de outros polissacarídeos, atribuída à vibração das ligações C-O-C (BERGEL, 2017). Diferentemente do espectro do amido de mandioca, os espectros dos resíduos apresentaram um pico em  $1700\text{ cm}^{-1}$  demonstrando o estiramento C=O dos grupos acetato presentes na celulose e na hemicelulose.

Os espectros obtidos estão de acordo com os reportados por Costa et al. (2015) para o resíduo de cascas de nozes; por Royer (2008) para as cascas de pinhão, e por Bergel (2017) e Merengo (2013) para o amido de mandioca. Nota-se que não houve diferenças consideráveis entre os espectros do amido e os espectros obtidos para as espumas, sendo verificadas apenas pequenas variações na intensidade dos picos. Este resultado provavelmente está relacionado a maior proporção de amido em relação aos resíduos nas espumas, assim como pela ocorrência de interação física entre os componentes usados na formulação.

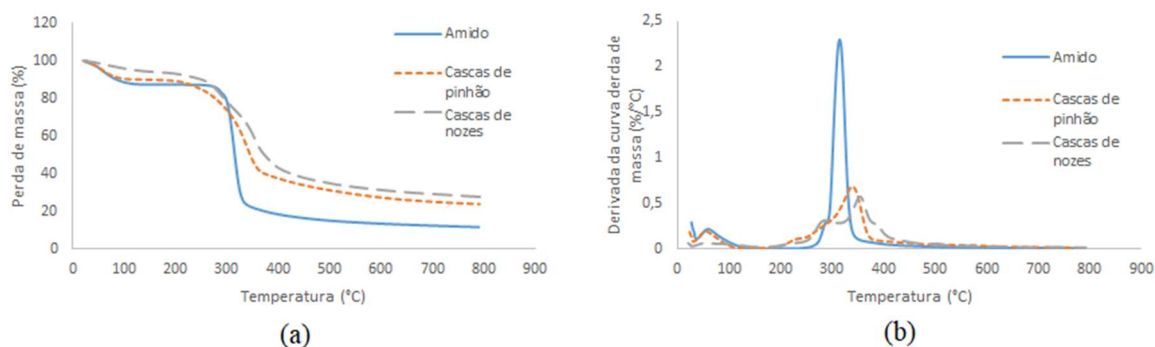
Figura 8: Espectros de FTIR (a) das matérias-primas - amido de mandioca, casca de pinhão e casca de noz; e (b) das espumas - controle, com incorporação de casca de pinhão e casca de nozes.



#### 4.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os termogramas do amido de mandioca e dos resíduos são apresentados na Figura 9. Pode-se verificar na Figura 9(a) que a temperatura inicial média de degradação para o amido de mandioca foi aproximadamente 280 °C, enquanto os resíduos de cascas de pinhão e cascas de nozes apresentaram valores inferiores, iguais a 240 e 260 °C, respectivamente. O percentual de compostos inorgânicos residuais presentes no amido de mandioca, cascas de pinhão e cascas de nozes foram de 11,5 %, 23,8 % e 27,6 %.

Figura 9: Estabilidade térmica: (a) análise termogravimétrica, TGA e (b) derivada da perda de massa em relação à temperatura, DTG para o amido de mandioca, cascas de pinhão e cascas de nozes.



A partir da obtenção da curva derivada do termograma (DTG), apresentada na Figura 9(b) é possível determinar as temperaturas de máxima degradação para cada uma das matérias-primas. Todas as amostras apresentaram uma primeira etapa de perda de massa referente à saída de água, na temperatura de aproximadamente 60 °C. Outros dois estágios de perda de massa podem ser observados nas curvas do amido de mandioca (290 °C e 315 °C) e do resíduo de cascas de pinhão (230 °C e 340 °C), enquanto o resíduo de cascas de nozes apresentou três

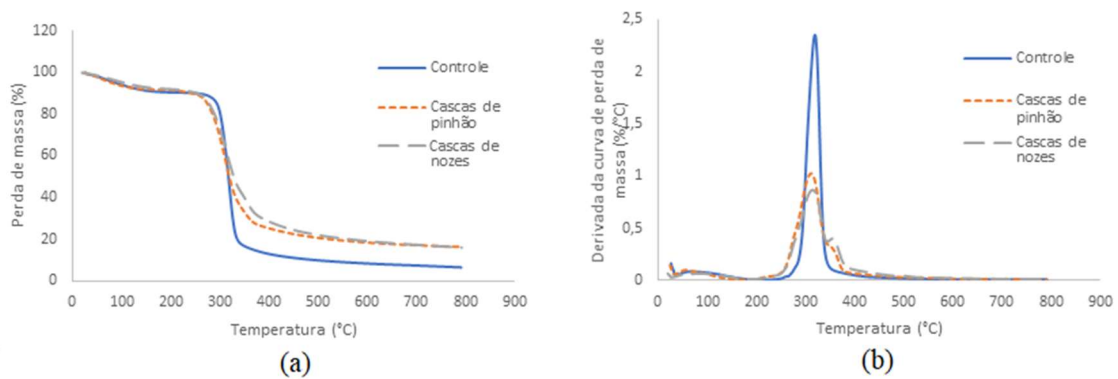
outros eventos de degradação nas temperaturas de 290 °C, 360 °C e 390 °C. Os resultados para o amido de mandioca foram consistentes com os reportados por Lima et al. (2012), que realizaram um estudo comparativo entre amidos de farinhas comerciais, no qual relatam a ocorrência de degradação de polissacarídeos, devido à despolimerização, em temperaturas acima de 300 °C. O segundo sinal apresentado nas curvas DTG dos resíduos pode estar relacionado à decomposição da hemicelulose, que se degrada no intervalo de temperatura entre 180 e 340 °C, enquanto o terceiro pico pode indicar à decomposição térmica da lignina, que ocorre entre 350 e 450 °C (REZENDE, 2016). Os eventos de degradação presentes nas curvas DTG das cascas de nozes e cascas de pinhão são condizentes com a composição centesimal e teores de fibras presentes nestes resíduos, de acordo com o apresentado anteriormente.

Os termogramas das espumas desenvolvidas são apresentados na Figura 10. Pode-se verificar na Figura 10 (a) que a temperatura inicial média de degradação para a amostra controle se manteve equivalente à obtida para o amido de mandioca, enquanto as amostras com incorporação de resíduo apresentaram valores superiores aos obtidos para os respectivos resíduos e semelhantes entre si (275 °C). O percentual de compostos inorgânicos residuais presentes nas amostras controle, espumas contendo cascas de pinhão e cascas de nozes foram de 6,5 %, 16,3 % e 16,0 %, respectivamente, apresentando redução de todos os valores quando comparados aos obtidos nas curvas TGA das matérias-primas.

A partir da obtenção da curva derivada do termograma (DTG), apresentada na Figura 10(b), pode-se perceber que todas as amostras apresentaram uma primeira etapa de perda de massa referente à saída de água, na temperatura de 60 °C para a amostra controle e para a espuma contendo cascas de pinhão, e de 80 °C para a amostra com incorporação de cascas de nozes. A formulação controle apresentou mais um único evento de perda de massa, com temperatura de 320 °C no ponto de máxima degradação. A amostra com incorporação de casca de pinhão além do evento de desidratação apresentou dois outros picos de degradação nas temperaturas de 315 °C e 355 °C. O mesmo ocorreu para a amostra com adição de cascas de nozes, cujos eventos ocorreram aproximadamente nas temperaturas de 318 °C e 365 °C. Comparando estes resultados com os observados nas curvas DTG das matérias-primas pode-se verificar a semelhança entre as curvas obtidas para as espumas e a curva referente ao amido de mandioca, o que está relacionado com a maior proporção de amido em relação aos resíduos nas formulações das espumas, condizente com o apresentado na análise da estrutura química no item 4.8. Entretanto o pico relacionado a degradação térmica da lignina, presente nas curvas dos resíduos de cascas de nozes e cascas de pinhão, pode ser igualmente observado nas curvas

das espumas com a incorporação desses resíduos, provavelmente devido aos seus altos teores de lignina, verificados anteriormente.

Figura 10: Estabilidade térmica: (a) análise termogravimétrica, TGA e (b) derivada da perda de massa em relação à temperatura, DTG para as espumas controle, espumas com adição de cascas de pinhão e com adição de cascas de nozes.



#### 4.10. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados dos ensaios de tração para as diferentes formulações. A amostra controle apresentou resultados de máxima resistência à tração (1,1 MPa) e alongamento (1,2 %) similares aos reportados por Bergel (2017). Pode-se observar que as espumas com incorporação de cascas de nozes apresentaram redução significativa do módulo de elasticidade (74 MPa) quando comparado às demais formulações. Essa fragilidade pode ser resultante do maior número de discontinuidades presentes na superfície das amostras produzidas com a incorporação desse resíduo, conforme apresentado anteriores na análise morfológica das amostras. As espumas com adição de cascas de nozes ainda apresentaram diminuição significativa da resistência à tração em relação às amostras com casca de pinhão (1,4 MPa), atingido o valor de 0,8 MPa. Resultados similares para máxima resistência à tração (1,1 a 1,4 MPa), alongamento (0,9 a 1,6 %) e módulo de elasticidade (39,1 a 84,8 MPa) foram obtidos por Bergel (2017), para espumas à base de amido de batata, mandioca e milho com recobrimento de quitosana e PLA. Enquanto Marengo, Vercelheze e Mali (2013) apresentaram resultados superiores para a resistência à tração (4,4 a 21,0 MPa) e para o percentual de alongamento (0,9 a 6,3 %) para amostras de amido de mandioca com incorporação de bagaço de cana-de-açúcar, fibras de coco e farelo de soja.

Tabela 10: Máxima resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade das espumas controle, espumas contendo cascas de pinhão e cascas de nozes.

<b>Formulação</b>	<b>Máxima resistência à tração (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
Controle	1,1 ± 0,3 <sup>ab</sup>	1,2 ± 0,4 <sup>a</sup>	98 ± 8 <sup>a</sup>
Cascas de pinhão	1,4 ± 0,4 <sup>a</sup>	1,6 ± 0,6 <sup>a</sup>	96 ± 5 <sup>a</sup>
Cascas de nozes	0,8 ± 0,3 <sup>b</sup>	1,0 ± 0,4 <sup>a</sup>	74 ± 11 <sup>b</sup>

Letras diferentes na coluna indicam que houve diferença estatística significativa entre as médias pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Os resultados do ensaio de flexão são apresentados na Tabela 11, os valores de resistência à flexão variaram de 2,5 a 5 MPa, sendo o menor valor obtido para as amostras contendo cascas de nozes na formulação. É possível observar que assim como no ensaio de tração, as espumas com incorporação de cascas de nozes apresentaram redução do módulo de elasticidade (176 MPa) quando comparadas às amostras controle (322 MPa). A adição de cascas de pinhão na formulação das espumas não promoveu alterações significativas nas propriedades mecânicas em relação aos resultados obtidos para as amostras controle. Longhi (2016) reportou valores semelhantes de máxima resistência à flexão (3,6 a 6,7 MPa), entretanto, valores superiores de percentual de deflexão (3,0 a 5,6 %) para espumas de amido de mandioca com incorporação de arroz quebrado.

Tabela 11: Máxima resistência à flexão, deflexão e módulo de elasticidade das espumas controle, das amostras incorporadas com cascas de pinhão e com cascas de nozes.

<b>Formulação</b>	<b>Máxima resistência à flexão (MPa)</b>	<b>Deflexão (%)</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>
Controle	5 ± 1 <sup>a</sup>	1,5 ± 0,3 <sup>a</sup>	322 ± 50 <sup>a</sup>
Cascas de pinhão	4,5 ± 0,9 <sup>a</sup>	1,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	263 ± 76 <sup>ab</sup>
Cascas de nozes	2,5 ± 0,8 <sup>b</sup>	1,4 ± 0,5 <sup>a</sup>	176 ± 35 <sup>b</sup>

Letras diferentes na coluna indicam que houve diferença estatística significativa entre as médias pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Os parâmetros de alongamento na tração e deflexão do ensaio de flexão não foram alterados significativamente após a incorporação dos resíduos agroindustriais. A elevada dispersão do tamanho de grânulos dos resíduos, discutida anteriormente no item 4.2, pode justificar este comportamento, uma vez que elevados valores de SPAN (índice de dispersão) indicam a presença de largas faixas de tamanho dos grânulos, podendo gerar instabilidades na

---

estrutura das espumas, tornando-as mais frágeis. Além disso, a análise morfológica permitiu visualizar maiores descontinuidades nas superfícies destas amostras, corroborando esses resultados.

Amostras de EPS comercial foram caracterizadas por Machado (2016) quanto a máxima resistência à tração (0,8 MPa), percentual de alongamento (4,9 % e 14 %), módulo de elasticidade na tração (10 e 18 MPa), máxima resistência a flexão (0,6 e 0,9 MPa), percentual de deflexão (> 5 %) e módulo de elasticidade na tração (22 a 46 MPa). Quando comparadas ao EPS comercial, de maneira geral, as amostras apresentaram maior rigidez, resultante de maiores módulos de elasticidade, menores percentuais de alongamento e maiores valores de máxima resistência, tanto no ensaio de tração quanto no de flexão. As espumas produzidas com adição de cascas de nozes apresentaram valores mais próximos aos do EPS para máxima resistência à tração e à flexão, entretanto ainda demonstraram resultados muito distantes para os demais parâmetros.

## 5. CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho foram estudadas espumas com a incorporação de três diferentes resíduos, avaliando-se a estrutura e as propriedades das amostras. A partir dos resultados, as seguintes conclusões podem ser listadas:

- a incorporação de 30 % (m/m) de farelo de arroz na formulação das espumas impossibilitou o processo de expansão do amido, inviabilizando a caracterização dessas amostras;
- a análise granulométrica demonstrou elevada dispersão entre o tamanho dos grânulos de todos os resíduos, prejudicando as propriedades mecânicas das espumas com eles formadas;
- a adição de resíduos não alterou significativamente os resultados de espessura e densidade;
- a incorporação de cascas de nozes, assim como cascas de pinhão, resultou na redução significativa da capacidade de absorção de água para todos os tempos de imersão testados;
- as espumas com incorporação de cascas de pinhão apresentaram caráter hidrofóbico;
- a incorporação dos resíduos não alterou significativamente os valores de deflexão do ensaio de flexão nem de alongamento do ensaio de tração, tendo-se obtido valores muito inferiores aos do EPS comercial.
- as espumas com adição de cascas de nozes apresentaram resultados mais próximos ao EPS na análise das propriedades mecânicas;

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, seguem as sugestões para estudos futuros:

- Avaliar a incorporação de diferentes quantidades de farelo de arroz, assim como, testar a inclusão de outros aditivos que possibilitem o desenvolvimento de novas formulações e permitam o processo de expansão do amido e, conseqüentemente, a obtenção de espumas a partir desse resíduo agroindustrial;
- Analisar a aplicação de resíduos de cascas de nozes e cascas de pinhão com menor índice de dispersão entre os tamanhos de partícula, afim de produzir espumas com maiores valores de alongamento e deflexão nos ensaios de tração e flexão, respectivamente;



- Variar a proporções dos resíduos de cascas de nozes e cascas de pinhão incorporados nas formulações usadas para o desenvolvimento das espumas e analisar a influência nas propriedades das amostras;
- Testar a aplicabilidade das amostras desenvolvidas no armazenamento de alimentos.

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM ISO 535:1999. Papel e Cartão: Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb. São Paulo, 1999.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials (D 790-02), 2002.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of plastics (D 638-02), 2003.

ALVES, G. S.; SAMPAIO, A. P. L.; ZAVOLSKI, C. A.; BRITO, V. H.; CEREDA, M. P.; NEVES, P. Material a base de amido de mandioca para manufatura de embalagem de alimentos. Revista Citino, Vol. 2, Nº. 1, 2012.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of AOAC International. 18. ed. Maryland: AOAC, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS – ABRE. Estudo macroeconômico da embalagem. São Paulo. Recuperado em 22 de outubro de 2018, de <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado/>

AZEVÊDO, L. C.; CORDEIRO DE SÁ, A. S. C.; ROVANI, S.; FUNGARO, D. A. Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. Cad. Prospec., Salvador, v. 11, Edição Especial, p.351-358, 2018.

BARÃO, M. Embalagens para produtos alimentícios. Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR. [S.I.], 2011.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli ( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, São Paulo, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.

BARRANTES, E. F.G. Biodegradation of bio-based plastics and anaerobic digestion of cavitated municipal sewage sludge. Graduate School of The Ohio State University. Ohio, 2013.

BERGEL, B. F. Espumas de amido termoplástico com recobrimentos de quitosana e poliácido láctico. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

BOBBIO, O. F.; BOBBIO, P. A. Introdução à química de alimentos. 3. ed. São Paulo: Editora Varela, 2003.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, 127-139 ISSN. 2011

CARR, L. G. Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca. São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O F. Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino-americanas. 711p. São Paulo: Fundação Cargill, 2004.

CHAGAS, F. H. C.; BERRETA-HURTADO, A. L.; GOUVÊA, C. A. K. Logística reversa: destinação dos resíduos de poliestireno expandido (isopor) pós-consumo de uma indústria catarinense. *Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world*. São Paulo, 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. Histórico mensal da produção de mandioca. Brasília. Recuperado em 26 de outubro de 2018, de <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-mandioca>.

COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Rev. Virtual Quim.*, vol.7, n° 4, 1272-1285. Criciúma, 2015.

COUTINHO, L. S. Propriedades físicas de snacks e farinhas pré-gelatinizadas de coprodutos de arroz e soja em função das variáveis de extrusão. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2013.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; NASCIMENTO P. H. A.; MALI, S. Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes *Embalagens. Biochemistry and Biotechnology Reports-BBR*, v.1, n.2, p. 57-67. Londrina, 2012.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 34, n. 6, p. 1522-1529. Londrina, 2010.

ENGEL, M. O.; REATEGUI, D. R.; SANTANA, R. M. C. Biocompósitos de amido termoplástico expandido reforçado com casca de soja. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

GÓMEZ, E. Biodegradation of bio-based plastics and anaerobic digestion of cavitated municipal sewage sludge. Ohio State University. [S.I], 2013.

GONÇALVES-DIAS, S. L. Há vida após a morte: um (re)pensar estratégico para o fim da vida das embalagens. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2006.

HASJIM, J; LEE, S-O.; HENDRICH, S.; SETIAWAN, S.; YONGFENG, A.; JANE, J-L. Characterization of a Novel Resistant-Starch and Its Effects on Postprandial Plasma-Glucose and Insulin Responses. *Cereal Chemistry*, v. 87, p. 257–262, 2010.

---

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Levantamento sistemático da produção agrícola. Recuperado em 16 de outubro de 2018, de <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>.

JORGE, N. Embalagens para alimentos. São Paulo. Universidade Estadual Paulista, 2013.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava starchbased foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 70–77, 2014.

KAPLAN, D. *Biopolymers from renewable resources*. Springer, Berlin; New York. 1998.

LANDIM, A. P. M., BERNARDO, C. O., MARTINS, I. B. A., FRANCISCO, M. R., SANTOS, M. B., & MELO, N. R. Sustainability concerning food packaging in Brazil. *American family physician*, [S.I], 2015.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. *Polímeros*, vol. 22, n. 5, p. 486-490. Rio de Janeiro, 2012.

LONGHI, E. M. Desenvolvimento de espumas de amido de mandioca incorporadas com coproduto do beneficiamento do arroz para utilização como embalagens. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

LUCHESE, C. L. Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

MACHADO, C. M. Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para utilização como embalagens. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. *Industrial Crops and Products*, v. 102, p. 115–121, 2017.

MARENGO, V.A., VERCELHEZE, A.E.S., MALI, S. . Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. *Quim. Nova* 36, 680–685, 2013.

MARQUES, C. A importância das embalagens na gestão da cadeia de abastecimento: caso prático. Aveiro. Universidade de Aveiro, 2009.

MELLO, L.R.P.F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. *Industrial Crops and Products*, v. 55, 187 – 193. 2014.

NAIME, N.; BRANT, A. J. C.; LUGÃO, A. B.; PONCE, P. Espumas de fécula de mandioca com fibras naturais. 20o CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, n. 2, p. 10019–10028, 2012.

PELIZER, L. H.; PONTIERI, M. H.; MORAES I. O. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. *J. Technol. Manag. Innov*, Volume 2. São Paulo, 2007.

PERI, C. The universe of food quality. *Food Quality and Preference*, v 17, p. 3-8, 2006.

PINTO, G. A. S.; BRITO, E. S.; ANDRADE, A. M. R.; FRAGA, S. L. P.; TEIXEIRA, R.B. Fermentação em Estado Sólido: Uma Alternativa para o Aproveitamento e Valorização de Resíduos Agroindustriais Tropicais. ISSN 1679-6535. Fortaleza, 2005.

PRADO, A. C. P. Avaliação da atividade antioxidante da casca e torta de noz-pecã [*carya illinoensis* (wangenh) c. Koch]. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

REZENDE, S. C. Valorização da casca do pinhão, um subproduto da semente de *Araucaria angustifolia*, para produção de materiais poliméricos. Escola Superior Agrária de Bragança. Bragança, 2016.

RODRIGUES, J. C. Biossorção de manganês proveniente de drenagem ácida de mina (DAM). XX – Jornada de Iniciação Científica-CETEM. Rio de Janeiro, 2012.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *araucaria angustifolia* como bioissorvente. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SALGADO, P. R. SCHMIDT, V. C.; ORTIZ, S. E. M., MAURI, N. M., LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. *Journal of Food Engineering*, v. 85, 435 – 443, 2008.

SANTOS, F. B.; PIRES, M. J. R.; CANTELLI, M. Treatment of effluent from galvanoplasty by biosorption of chromium and iron with cone scales from the *Araucaria angustifolia*. Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. *Industrial Crops and Products* 24 (2006) 34–40. Albany, 2005.

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; DOANE, W. M.; TIEFENBACHER, K. F. Structure and morphology of baked starch foams. *Polymer*, v. 39, n. 25, p. 6649-6655. 1998.

SILVA, M. O.; BAPTISTA, A. T. A.; CAMACHO, F. P.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; AMBROSIO-UGRI, M. C. B. Elaboração de barra de cereal utilizando resíduo de extrato de soja com adição de pó de casca de noz-pecã. *Revista Tecnológica – Edição Especial 2014*, p. 247-255. Maringá, 2015.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661 – 671, 2009.

SOUZA, D. DE. Obtenção e caracterização de concentrados e hidrolisados proteicos a partir do coproduto arroz quebrado: da extração alcalina aos processos de separação por membranas. Porto Alegre Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

SOUZA, L.; SOUZA, J.; BORGES, M.; MACHADO, A.; SILVA, M.; FERREIRA, M.; SALGADO, A. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico. *ACSA*. V. 8, n. 1, p. 19-27, 2012.

SPADA, J. C.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C. Potential of pinhão Coat as Constituents of Starch Based Films Using Modification Techniques. *Journal of Polymers Environment*, v. 26, p. 2686, 2017.

STOFFEL, F. Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do sul, 2015.

SWINKELS, J., J., M. Composition and properties of commercial native starches. *Starch/Stärke*, v. 37, p. 1-5, 1985.

TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2007.

VALDEJÃO, R.G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. *O Papel*. p. 50-61, 1996.