

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca
incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para
utilização como embalagens**

Caroline Martins Machado

Porto Alegre
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca
incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para
utilização como embalagens**

Caroline Martins Machado

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Fenômenos de
Transporte e Operações Unitárias

Orientadora:

Prof^a. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientadora:

Dra. Patrícia Benelli

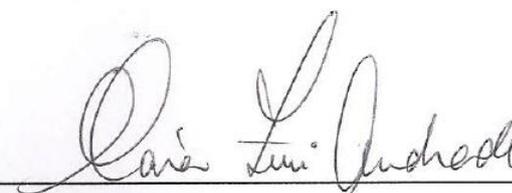
Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

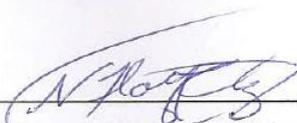
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim para utilização como embalagens* elaborada por Caroline Martins Machado, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



Prof^a. Dra. Mara Zeni Andrade

Universidade de Caxias do Sul - UCS



Prof^o. Dr. Nílto Sérgio Medeiros Cardozo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS



Dra. Renata Moschini Daudt

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Agradecimentos

À professora Dra Isabel Cristina Tessaro e à Dra Patrícia Benelli pela orientação para que fosse possível o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS pela disponibilização do texturômetro para realização dos ensaios mecânicos.

Ao Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, pela disponibilidade e apoio para realização das análises de picnometria.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura.

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) do Departamento de Materiais da UFRGS pela realização das análises morfológicas através de MEV.

Ao Laboratório de Fotoquímica e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura para a realização das medidas de ângulo de contato.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS por possibilitar a realização das análises de FTIR e Difração de raios-X.

Ao Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos (LATEPA) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS por disponibilizar o colorímetro para a realização da análise colorimétrica.

Aos colegas do LASEM.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

Resumo

Espumas à base de amido possuem limitações para utilização como embalagens na indústria alimentícia, principalmente, devido à alta hidrofiliabilidade e fragilidade. Para melhorar essas propriedades, torna-se necessário o uso de plastificantes e outros aditivos, como proteínas e fibras lignocelulósicas, ou ainda um aditivo fonte desses recursos, como a torta de gergelim obtida como resíduo do processamento do gergelim. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar espumas à base de amido de mandioca adicionadas de 0 – 40 % (m/m) de resíduo de gergelim, produzidas pelo processo de expansão térmica, a fim de avaliar a influência do aditivo nas propriedades físicas, morfológicas e mecânicas dos materiais obtidos para utilização como embalagens para alimentos. A adição do resíduo resultou em espumas com menores espessuras e densidade aparente, bem como, maior capacidade de expansão dos materiais. Além disso, apresentaram melhores propriedades mecânicas e, em geral, menores capacidade de absorção de água e adsorção de água em baixas umidades relativas, em relação aos materiais compostos somente por amido. Embora as propriedades mecânicas das espumas sejam influenciadas pelas condições de umidade relativa de armazenamento, as espumas contendo 20 % de resíduo (20R) apresentaram uma combinação de propriedades no ensaio de tração (resistência à tração e módulo de elasticidade) que podem ser consideradas comparáveis às amostras de bandejas comerciais de poliestireno expandido (EPS), nas três umidades relativas avaliadas (33, 53 e 90 %). Os resultados obtidos nos ensaios de flexão dessas espumas indicaram que as mesmas foram mais rígidas e menos flexíveis do que as amostras de EPS. A adição de 20 % de resíduo resultou em importantes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas em comparação às espumas à base de amido de mandioca, além de apresentarem menos defeitos morfológicos do que os observados em espumas com maiores teores do resíduo (30 e 40 %). Foram realizados testes de aplicação das espumas 20R no acondicionamento de dois tipos de alimentos com diferentes teores de umidade: bolo (23 %) e brócolis (91 %), em comparação ao armazenamento em embalagens comerciais de EPS. A partir dos resultados obtidos para a variação de umidade, perda de massa e propriedades mecânicas na flexão das embalagens, foi observado que as espumas propostas não foram adequadas para o acondicionamento das amostras de brócolis, apresentando alta absorção de umidade e deformações após três dias de contato com o alimento. Por outro lado, as espumas 20R mostraram bom desempenho no acondicionamento das amostras de bolo, não apresentando mudanças significativas nas propriedades mecânicas no período de 3 a 9 dias de armazenamento. Dessa forma, o resíduo de gergelim em combinação com o amido de mandioca mostrou elevado potencial para o desenvolvimento de espumas que podem ser utilizadas como embalagens para alimentos com baixos teores de umidade, sendo necessários estudos mais detalhados, considerando principalmente aspectos de segurança para utilização de resíduos em produtos em contato direto com alimentos.

Palavras-chave: espumas de amido, resíduo de gergelim, poliestireno expandido (EPS), embalagens para alimentos.

Abstract

Starch based foams have limitations for use as food packaging, mainly due to high hydrophilicity and fragility. In order to improve these properties it is necessary the use of plasticizers and others additives, such as lignocellulosic fibers and proteins, or an additive source of these constituents like sesame cake, which it is obtained from sesame processing. In this way, the main objective of this work was to develop and characterize starch based foams added with 0 – 40 % (w/w) of sesame residue to evaluate the influence of this additive on physical, morphological and mechanical properties of materials for using as food packaging. The foams were produce by thermal expansion process. Residue addition resulted in foams with smaller thickness and density, as well as greater expansion capacity of the materials produced. In addition, foams incorporated with residue exhibited better mechanical properties and, in general, lower water capacity absorption and water adsorption at low relative humidities compared to foams made only with starch. Although mechanical properties of the foams are affected by storage humidity conditions, foams added with 20 % of residue (20R) showed tensile properties (tensile strength and tensile elasticity modulus) that can be considered comparable to expanded polystyrene (EPS) commercial trays for different relative humidities evaluated (33, 53 and 90 %). Flexural properties indicated that starch foams produced was tougher and less flexible than EPS commercial trays. Addition of 20 % of sesame residue on cassava starch-based foams resulted in relevant improvements compared to foams without residue. Besides that, fewer morphological defects were noted, as observed in foams with higher residue content (30 and 40 %). Thus, 20R formulation was selected to carrying out applicability tests of starch-based foams in packaging of two types of food with different moisture content: cake (23 %) and broccoli (91 %) compared to EPS commercial packaging. From the results obtained for moisture variation, loss of weight and flexural properties of the foams, it was found that the material proposed was not applicable to package broccoli samples. Due to high water absorption by the foams alterations on the shape were noted in the materials after 3 days in contact with this food. Nonetheless, foams based on cassava starch and 20 % of sesame residue exhibited a good performance during storage time of cake samples (9 days). It was not observed any effect on flexural mechanical properties for 3 to 9 days of storage. Thereby, sesame cake added to cassava starch showed high potential to developing foams that could be used as packaging for low moisture food. Additionally, more detailed studies are necessary, especially considering safety aspects mainly for using agricultural residues directly in contact with food products.

Keywords: starch foams, sesame residue, expanded polystyrene (EPS), food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis com base em sua fonte e método de produção.	20
Figura 2 – Representação das estruturas químicas parciais da a) amilose e b) amilopectina.	22
Figura 3 - Difratogramas de raios-X dos padrões de cristalinidade do tipo A, B, C e V do amido.....	23
Figura 4 - Representação da transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação.	25
Figura 5 – Representação da estrutura química da celulose.	30
Figura 6 – Representação da estrutura química da hemicelulose.....	31
Figura 7 – Representação estrutura química da lignina.	32
Figura 8 - Fluxograma simplificado da produção do óleo de gergelim.	33
Figura 9 – Esquema ilustrativo do processo de expansão térmica.	35
Figura 10 - Isoterma de sorção de umidade característica de um produto alimentício (20 °C).	37
Figura 11 - Resumo das etapas realizadas para o desenvolvimento do estudo proposto.	44
Figura 12 – Moldes utilizados para o desenvolvimento das espumas.....	52
Figura 13 – Micrografias, obtidas por MEV, da seção transversal das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: a) 0 % (0R); b) 10 % (10R); c) 20 % (20R); d) 30 % (30R) e e) 40 % (40R). Ampliação: 50x.	76
Figura 14 – Micrografias, obtidas por MEV, da superfície (1) das espumas de amido produzidas com diferentes teores de resíduo. Ampliação: 50x. (2) Imagens das espumas obtidas através do microscópio óptico, ampliação de 40x. a) 0 % (0R); b) 10 % (10R); c) 20 % (20R); d) 30 % (30R) e e) 40 % (40R).....	78
Figura 15 - Amostras das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).	81
Figura 16 - Difratogramas do amido de mandioca e do resíduo ou torta de gergelim.	82

Figura 17 - Difractogramas das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).	83
Figura 18 - Espectros de FTIR-ATR do amido de mandioca, resíduo ou torta de gergelim e das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).	84
Figura 19 - Capacidade de absorção de água das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de imersão em água destilada.	85
Figura 20 – Dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).	87
Figura 21 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 33 %.	89
Figura 22 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 53 %.	90
Figura 23 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 90 %.	91
Figura 24 – Imagens das gotas de água nas espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de contato entre a gota e a espuma.	93
Figura 25 - Máxima resistência à tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	95
Figura 26 - Alongamento na tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	96
Figura 27 - Módulo de elasticidade na tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	97
Figura 28 - Máxima resistência à flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	98

Figura 29 - Alongamento na flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	99
Figura 30 - Módulo de elasticidade na flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).	100
Figura 31 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 5 e 25 °C, das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R).	103
Figura 32 - Ajuste do modelo de Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 5 e 25 °C, das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R).	103
Figura 33 – Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R) armazenadas em umidades relativas de 33, 53 e 90 % nas temperaturas de a 5 e 25 °C.	105
Figura 34 – Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, na máxima resistência à flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.	106
Figura 35 - Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, no alongamento na flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.	107
Figura 36 - Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, no módulo de elasticidade na flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.	107
Figura 37 - Amostras de bolo e de brócolis acondicionadas nas embalagens de EPS e nas espumas à base de amido e 20 % de resíduo de gergelim (20R), no primeiro dia de armazenamento.	108
Figura 38 – Aspecto visual das espumas 20R após 3 dias de contato com amostras de brócolis.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de amilose e amilopectina de diferentes fontes de amido.....	21
Tabela 2 - Intervalo de temperaturas de gelatinização do amido de diferentes origens.	24
Tabela 3 – Apresentação de alguns dos principais modelos utilizados para prever isotermas de sorção de materiais biológicos.....	39
Tabela 4 - Formulações com diferentes proporções de amido e água para definição da amostra controle.....	52
Tabela 5 - Formulações para produção das espumas à base de amido de mandioca, glicerol e resíduo de gergelim.	53
Tabela 6 - Umidade relativa de equilíbrio de soluções saturadas de sais a 25 °C....	58
Tabela 7 – Umidade relativa de equilíbrio das soluções saturadas de sais a 5 °C. ..	61
Tabela 8 – Composição, teor de umidade e datas de distribuição e de validade do bolo inglês utilizado para os testes de aplicação.....	62
Tabela 9 - Teor de amilose, amilopectina, umidade e cinzas do amido de mandioca.	65
Tabela 10 - Composição centesimal da torta de gergelim.	67
Tabela 11 - Propriedades mecânicas na flexão e capacidade de absorção de água (CAA) das espumas desenvolvidas a partir de formulações com diferentes concentrações de amido e água.	69
Tabela 12 - Influência do teor de glicerol adicionado nas formulações das espumas de amido de mandioca com proporção amido-água de 50:50 (m/v).	71
Tabela 13 - Influência do teor de glicerol nas formulações das espumas à base de amido de mandioca incorporadas com 10 % (m/m) de resíduo de gergelim.....	72
Tabela 14 - Formulações para o desenvolvimento das espumas à base de amido de mandioca, glicerol e resíduo de gergelim.....	74
Tabela 15 – Espessura, densidade aparente e real e porosidade das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).....	74
Tabela 16 - Teor de umidade das espumas logo após serem produzidas pelo processo de expansão térmica.....	79

Tabela 17 - Parâmetros de cor das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).....	80
Tabela 18 - Parâmetros do ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais, a 25°C, das espumas amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R), e respectivos valores de R ² e ERM.	88
Tabela 19 - Ângulo de contato das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de contato entre a gota de água e a espuma. ..	93
Tabela 20 - Parâmetros dos modelos de GAB e Oswin ajustados aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água das espumas amido de mandioca com 20 % resíduo de gergelim (20R) nas temperaturas de 5 °C e 25 °C e respectivos valores de R ² e ERM.	102
Tabela 21 - Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R), das espumas de EPS e das amostras de brócolis armazenadas nas diferentes embalagens, a 5 °C por um período de 9 dias e percentual de perda de massa do sistema.....	109
Tabela 22 - Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R), das espumas de EPS e das amostras de bolo armazenadas nas diferentes embalagens, em condições ambientes, por um período de 9 dias e percentual de perda de massa do sistema.	110
Tabela 23 – Propriedades de flexão das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R) e das espumas de EPS após diferentes períodos de armazenamento de amostras de brócolis a 5 °C.....	111
Tabela 24 - Propriedades de flexão das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R) e das espumas de EPS após diferentes períodos de armazenamento das amostras de bolo.	112

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	15
1.1 Objetivos	16
1.2 Estrutura da dissertação	17
Capítulo 2 – Fundamentação teórica e revisão bibliográfica	18
2.1 Embalagens para alimentos	18
2.2 Embalagens biodegradáveis	19
2.2.1 Amido.....	20
2.3 Materiais incorporados na produção das espumas à base de amido	27
2.3.1 Plastificantes.....	27
2.3.2 Materiais de reforço	28
2.3.2.1 Resíduo de gergelim.....	33
2.4 Processos de produção de materiais expandidos à base de amido	34
2.4.1 Processo de expansão térmica.....	35
2.5 Isotermas de sorção e propriedades mecânicas das espumas à base de amido	36
2.5.1 Isotermas de sorção.....	36
2.5.2 Propriedades mecânicas.....	39
2.6 Aplicação de embalagens expandidas para o armazenamento de alimentos	40
2.7 Considerações finais do capítulo	41
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	43
3.1 Materiais.....	43
3.2 Métodos.....	43
3.2.1. Caracterização das matérias-primas.....	45
3.2.1.1 Caracterização do amido de mandioca	45
3.2.1.2 Caracterização do resíduo de gergelim	47
3.2.3 Desenvolvimento das espumas à base de amido	50
3.2.3.1 Espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água.....	52

3.2.3.2 Espumas de amido e de resíduo com diferentes teores de glicerol	52
3.2.3.3 Espumas de amido com diferentes teores de resíduo de gergelim	53
3.2.4 Caracterização das espumas de amido	54
3.2.4.1 Espessura.....	54
3.2.4.2 Densidade aparente e real e porosidade.....	54
3.2.4.3 Morfologia.....	55
3.2.4.4 Teor de umidade e de substâncias voláteis.....	56
3.2.4.5 Análise colorimétrica.....	56
3.2.4.6 Perfil de cristalinidade.....	57
3.2.4.7 Estrutura Química.....	57
3.2.4.8 Capacidade de absorção de água	57
3.2.4.9 Isotermas de sorção de umidade	58
3.2.4.10 Cinética de sorção de umidade	59
3.2.4.11 Caráter hidrofílico	60
3.2.4.12 Propriedades mecânicas	60
3.2.5 Determinação das propriedades das espumas contendo 20 % de resíduo e armazenadas a 5 °C.....	61
3.2.6 Aplicação das espumas para o armazenamento de alimentos com diferentes teores de umidade	62
3.2.6.1 Caracterização das embalagens e dos alimentos durante o período de armazenamento	63
3.2.7 Análise estatística	63
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	65
4.1 Caracterização do amido de mandioca	65
4.2 Caracterização do resíduo de gergelim.....	66
4.2.1 Análise granulométrica.....	66
4.2.2 Composição centesimal	66
4.2.3 Capacidade de absorção de água	68
4.3 Definição dos parâmetros do processo de expansão térmica.....	68

4.4 Avaliação das propriedades das espumas com diferentes concentrações de amido e água.....	69
4.5 Avaliação do teor de glicerol adicionado nas espumas de amido e nas espumas de amido incorporadas com 10 % de resíduo	70
4.6 Avaliação das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim.....	73
4.6.1 Caracterização das espumas à base de amido de mandioca e resíduo de gergelim.....	74
4.6.1.1 Espessura, densidade aparente e real e porosidade	74
4.6.1.2 Morfologia.....	76
4.6.1.3 Teor de umidade e substâncias voláteis.....	79
4.6.1.4 Análise colorimétrica.....	80
4.6.1.5 Perfil de cristalinidade.....	81
4.6.1.6 Estrutura Química.....	83
4.6.1.7 Capacidade de absorção de água	85
4.6.1.8 Isotermas de sorção de umidade	86
4.6.1.9 Cinética de sorção de umidade	89
4.6.1.10 Ângulo de contato.....	92
4.6.1.11 Propriedades mecânicas	94
4.7 Propriedades das espumas com 20 % de resíduo armazenadas a 5 °C.....	102
4.8 Aplicação das espumas produzidas para o armazenamento de alimentos	108
Capítulo 5 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	114
5.1 Conclusão	114
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	115
5.3 Contribuições científicas.....	116
Referências Bibliográficas	118
Apêndice A.....	131
Apêndice B.....	134

Capítulo 1 – Introdução

Embalagens plásticas, como o poliestireno expandido (EPS), são amplamente utilizadas para o armazenamento de alimentos, principalmente, devido ao baixo custo de produção, baixa densidade, alta resistência à umidade e estabilidade dimensional. No entanto, o descarte indevido e a dificuldade de reciclagem desses materiais, aliados a não biodegradabilidade dos mesmos, pode resultar em sérios problemas ambientais.

Dessa forma, pesquisas têm sido desenvolvidas para produzir embalagens expandidas (espumas) à base de polímeros naturais, como o amido, na tentativa de minimizar a utilização de materiais como o EPS. O amido pode ser um material alternativo para a produção de espumas, tendo em vista que, além de ser um recurso natural, renovável e biodegradável, é considerado atóxico e abundante, além de possuir baixo custo.

Espumas à base de amido podem ser desenvolvidas pelo processo de expansão térmica, no qual uma massa de amido, água e aditivos, previamente preparada, é inserida em um molde pré-aquecido e fechado. Em seguida, o molde é submetido a condições de pressão e temperatura, permitindo a gelatinização do amido e evaporação da água, resultando na formação da espuma devido à expansão e secagem gradual da massa. Esse processo de produção das espumas é considerado simples e com baixo custo, uma vez que ocorre em uma única etapa e tem sido empregado por diversos pesquisadores recentemente.

Apesar do processo de produção das espumas à base de amido ser simples, os materiais obtidos possuem limitações incluindo sensibilidade à umidade e fragilidade, que dificultam a ampliação da aplicação como embalagens na indústria alimentícia. Sendo assim, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar essas propriedades através da utilização de aditivos como, por exemplo, plastificantes, fibras naturais e proteínas. Além disso, resíduos agroindustriais, como bagaço de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de malte, têm sido avaliados com potenciais aditivos para as espumas, uma vez que são fontes de fibras lignocelulósicas e proteínas, além da disponibilidade de obtenção desses recursos.

A adição de fibras, além de melhorar a flexibilidade das espumas, diminui a rigidez das mesmas, enquanto que as proteínas reduzem a capacidade de absorção de água. Embora a incorporação desses aditivos resulte em espumas com melhores propriedades mecânicas e redução na hidrofobicidade, maiores melhorias nessas propriedades ainda são necessárias para a aplicação das espumas à base de amido no armazenamento de alimentos.

Diante dessas considerações, têm-se a importância de encontrar outro aditivo que possa melhorar as propriedades das espumas à base de amido, principalmente, melhorando a estabilidade desses materiais em diferentes condições de umidade à qual podem ser submetidas, tanto em relação à umidade relativa do ambiente como à umidade do próprio alimento, no qual a espuma entrar em contato ao ser utilizado como embalagem.

Neste contexto, surge o interesse em avaliar um possível aditivo proveniente da agroindústria, como o resíduo ou torta de gergelim. A torta de gergelim é obtida após a prensagem a frio das sementes de gergelim para a produção do óleo e geralmente é descartada ou destinada à ração animal. Em 2013, foram geradas cerca de 850 mil toneladas da torta devido ao processamento do óleo de gergelim (FAO, 2016), sendo importante encontrar alternativas para utilização desse resíduo, o qual é fonte de fibras e proteínas.

A partir do que foi exposto, a proposta desta pesquisa foi investigar a adição do resíduo proveniente do processamento de gergelim em espumas à base de amido de mandioca, a fim de verificar a formação de materiais que possam ser empregados como embalagens para o acondicionamento de alimentos, visando a redução na utilização de EPS e, conseqüentemente, o impacto ambiental gerado devido à utilização de fontes não renováveis e do seu descarte indevido.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e caracterizar espumas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim, obtidas por meio do processo de expansão térmica, a fim de avaliar a utilização desses materiais como embalagens para alimentos. Para atingir esse objetivo, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- i) caracterizar o amido e o resíduo de gergelim em relação à composição centesimal;
- ii) desenvolver espumas com a incorporação de diferentes teores do resíduo de gergelim;
- iii) avaliar o efeito da adição do resíduo de gergelim nas espumas em relação às propriedades físicas, morfológicas e mecânicas;
- iv) determinar as propriedades mecânicas das espumas para diferentes condições de umidade de armazenamento a fim de avaliar a estabilidade dos materiais;
- v) testar a aplicabilidade das espumas no armazenamento de alimentos com diferentes teores de umidade, em comparação com o acondicionamento em espumas de poliestireno expandido (EPS) comercial.

Vale ressaltar que, a fim de se obter parâmetros de comparação real, foram determinadas as propriedades mecânicas de espumas de poliestireno expandido (EPS) comercial.

1.2 Estrutura da dissertação

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos, sendo que nesse primeiro capítulo é realizada uma breve introdução sobre o assunto e apresentados os objetivos propostos para esse estudo.

No segundo capítulo são apresentados os principais fundamentos para a realização do estudo, bem como, para a compreensão do trabalho. Ao final do capítulo são apresentadas as considerações finais do autor, indicando as principais questões de pesquisa que foram elaboradas a partir da revisão bibliográfica realizada.

No terceiro capítulo são descritos os materiais e as metodologias executadas para o desenvolvimento da pesquisa, além de um breve resumo das etapas, a partir das quais o trabalho foi delineado.

No quarto capítulo são apresentados os resultados e discussão, buscando-se responder às questões de pesquisa elaboradas.

Por fim, no quinto capítulo são descritas as conclusões obtidas a partir do desenvolvimento do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os fundamentos importantes para a compreensão deste trabalho. Primeiramente será realizada uma breve descrição sobre embalagens para alimentos e seus tipos, bem como uma revisão sobre os materiais utilizados para a produção desses itens, principalmente relacionada aos materiais alternativos ao uso de fontes fósseis. Também são expostos alguns resultados encontrados na literatura para essas embalagens alternativas, especialmente as espumas à base de amido e, por fim, são apresentadas as considerações finais do autor em relação ao tema proposto e as questões de pesquisa baseadas nas limitações destacadas a partir do estudo realizado.

2.1 Embalagens para alimentos

Na indústria alimentícia, as embalagens possuem grande importância, uma vez que, além de conter o produto, possuem a função de conservá-lo, mantendo a qualidade e a segurança, e atuar como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração física, química e microbiológica. As embalagens podem ser classificadas de acordo com sua função em, pelo menos, três níveis: primárias, secundárias e terciárias. As embalagens primárias são aquelas que estão em contato direto com o produto e são responsáveis por contê-lo, como por exemplo, latas, garrafas, sacos plásticos, entre outros (PAINE; PAINE, 1992). Embalagens secundárias podem ser caixas de cartão ou cartolina e papelão, as quais são geralmente utilizadas para agrupar uma ou mais embalagens primárias, utilizadas principalmente na comercialização de produtos nos pontos de venda. As embalagens terciárias auxiliam no transporte de grandes quantidades de embalagens primárias e secundárias, como por exemplo, caixas de papelão ondulado e envoltórios plásticos (DAVIS; SONG, 2006; PAINE; PAINE, 1992).

Os principais polímeros sintéticos que são utilizados para a produção de embalagens plásticas são polietileno (PE) (polieteno, IUPAC), polipropileno (PP) (poli(1-metiletileno), IUPAC), poliestireno (PS) (poli(1-feniletileno), IUPAC) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (poli(1-cloroetileno), IUPAC) (ZHENG; YANFUL; BASSI, 2005). Dentre esses materiais, destaca-se o poliestireno expandido (EPS) para a

produção de bandejas e caixas de ovos, cuja sigla internacional é EPS conforme a Norma DIN ISO-1043/78. O EPS é conhecido comercialmente como Isopor[®], marca registrada da Knauf Isopor Ltda. (ABRAPEX, 2016; JORGE, 2013). A utilização do EPS ocorre principalmente devido à sua versatilidade, estabilidade dimensional e baixo custo. No entanto, após o uso esses materiais usualmente são destinados a aterros sanitários ou incinerados, causando sérios problemas ambientais (POLETO et al., 2011). De acordo com Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, em 2012, o Brasil produziu cerca de 60 mil toneladas de EPS, o que representa um aumento de mais de 140 % de 1999 a 2012 (ABIQUIM, 2016). Mais de 50 % dessa produção é destinada ao setor de embalagens, com uma estimativa de crescimento de 4,0 % ao ano entre 2012 e 2030 (BAIN & COMPANY, 2014). A grande quantidade de poliestireno utilizada em embalagens do tipo espuma, aliada à dificuldade de reciclagem e coleta desses materiais, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias para a produção de embalagens biodegradáveis, como espumas à base de amido, a fim de tentar reduzir a utilização de EPS (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

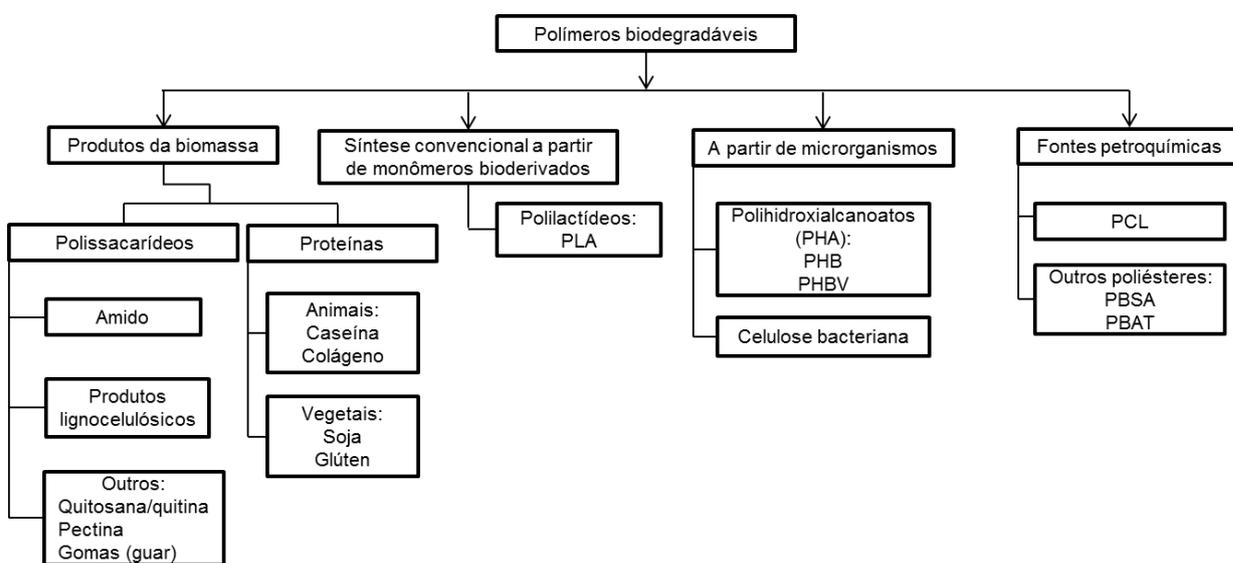
2.2 Embalagens biodegradáveis

A dificuldade de reciclagem dos polímeros sintéticos derivados do petróleo, bem como a necessidade de muitos anos para a degradação desses materiais, têm impulsionado o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (BÉNÉZET et al., 2012; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012).

A biodegradabilidade do material depende da composição química dos polímeros, podendo ser biodegradável tanto os polímeros provenientes de fontes renováveis quanto petroquímica. De acordo com Robertson (2013), os materiais biodegradáveis podem ser classificados, de acordo com sua origem e método de produção, em quatro categorias principais, conforme o fluxograma apresentado na Figura 1. A categoria 1 engloba os polímeros extraídos diretamente da biomassa (polissacarídeos e proteínas), tais como amido, celulose, quitina, caseína e colágeno. A categoria 2 são os polímeros produzidos por síntese química convencional a partir dos monômeros de biomassa, como o ácido polilático (PLA). Os polímeros produzidos diretamente por organismos modificados geneticamente ou

naturais estão na categoria 3, da qual fazem parte os polihidroxicanoatos (PHA), como o polihidroxibutirato (PHB) e o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV). Tem-se, ainda, a categoria 4 com os polímeros provenientes de fontes petroquímicas, como a policaprolactonas (PCL), copoliésteres alifáticos como o polibutileno succinato adipato (PBSA) e os copoliésteres alifáticos como o polibutileno adipato tereftalato (PBAT) (PARKER, 2006).

Figura 1 - Classificação dos polímeros biodegradáveis com base em sua fonte e método de produção.



Fonte: Adaptado de Averous e Boquillon (2004) e Robertson (2006).

Dentre os diferentes polímeros biodegradáveis disponíveis, o amido tem sido amplamente avaliado para o desenvolvimento de embalagens, pois além de ser um recurso renovável e biodegradável, possui baixo custo, baixa densidade, não é tóxico e apresenta grande disponibilidade (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008; VERCELHEZE et al., 2012)

2.2.1 Amido

O amido é extraído principalmente de cereais como trigo, milho e arroz e de tubérculos e raízes, como a batata e a mandioca. É um polímero semicristalino que, geralmente, se apresenta na forma de grânulos, os quais possuem variação na forma e tamanho conforme a sua origem (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; GLENN; IMAM; ORTS, 2011; PARKER, 2006).

A maioria dos grânulos de amido é composta por uma mistura de dois polímeros de glicose: um polissacarídeo essencialmente linear denominado como amilose e outro altamente ramificado, chamado de amilopectina (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). Os teores de cada polissacarídeo também variam de acordo com a fonte do amido, conforme dados apresentados na Tabela 1 para as fontes de amido comumente utilizadas.

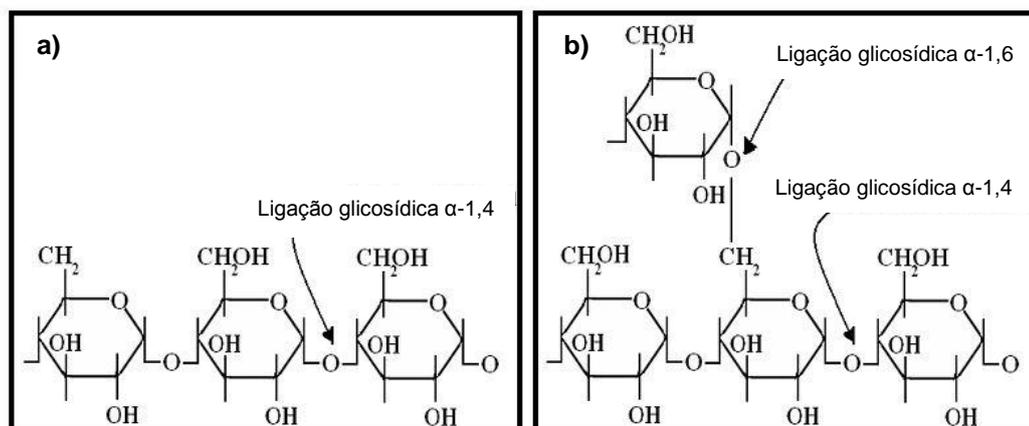
Tabela 1 - Teores de amilose e amilopectina de diferentes fontes de amido.

Amido	Teor de amilose (%)	Teor de amilopectina (%)
Mandioca	17	83
Trigo	28	72
Batata	21	79
Milho	28	72
Milho ceroso	<2	>98

Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin e Fennema (2008).

A amilose é o menor dos dois polímeros apresentando massa molar na ordem de 10^4 a 10^5 Da, grau de polimerização de 250 – 1000 e unidades de D-glicose unidas por meio de ligações α -1,4. Por outro lado, a amilopectina é uma das maiores moléculas encontradas na natureza com massa molar na ordem de 10^6 a 10^8 Da, correspondendo a um grau de polimerização de 5000 a 50000 e com unidades de D-glicose unidas através de ligações α -1,4 e ramificações com ligações α -1,6 (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). As estruturas químicas desses dois polissacarídeos estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Representação das estruturas químicas parciais da a) amilose e b) amilopectina.



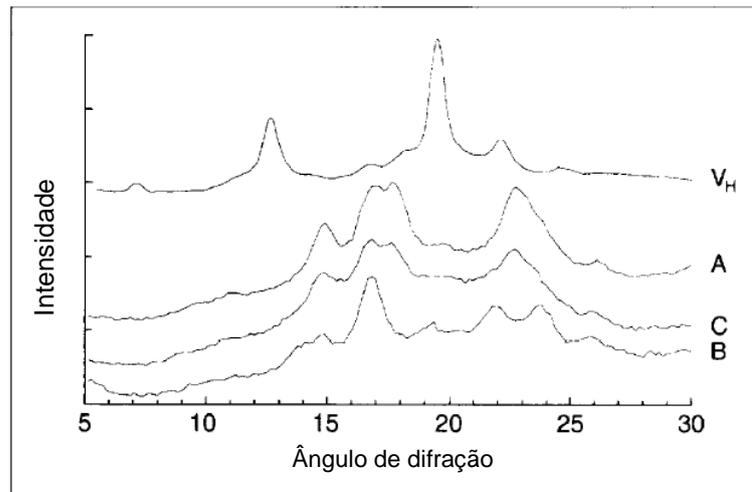
Fonte: Adaptado de El-Fallal et al. (2012)

As cadeias de amilopectina são responsáveis pela cristalinidade do amido, formando uma região cristalina helicoidal dupla, enquanto que as cadeias de amilose e as ramificações da amilopectina estão presentes na região amorfa (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A cristalinidade dos grânulos de amido nativo varia de 15 a 45 % e pode ser caracterizada por meio de difração de raios-X, sendo classificada em três padrões principais, os quais são descritos a seguir (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; VAN SOEST et al., 1996).

- Tipo A: é o padrão de cristalinidade típico de amidos provenientes de cereais com os principais picos para os ângulos de difração de $2\theta = 15; 17; 18$ e 23° .
- Tipo B: é o padrão de cristalinidade típico de amidos tuberosos com os principais picos para os ângulos de difração de $2\theta = 5,6; 15; 17; 22$ e 23° .
- Tipo C: apresenta uma estrutura intermediária entre os tipos A e B, com características predominantemente do tipo A. Um exemplo típico para este tipo é o amido de mandioca (HOOVER, 2001).

Tem-se ainda o padrão V de cristalinidade, o qual é característico de amilose complexada com ácidos graxos e monoglicerídeos. Essa forma cristalina é detectada em amido gelatinizado, sendo raramente encontrada em grânulos de amido nativo (BULÉON et al., 1998). Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas, obtidos por difração de raios-X, com os picos característicos dos padrões de cristalinidade dos tipos A, B, C e V do amido.

Figura 3 - Difratomogramas de raios-X dos padrões de cristalinidade do tipo A, B, C e V do amido.



Fonte: Van Soest e Vliegenthart (1997).

Para a utilização do amido no desenvolvimento de embalagens é necessário que ocorra a transformação da sua estrutura granular semicristalina em uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, a fim de melhorar a processabilidade em comparação aos grânulos de amido (BERTOLINI, 2010). A desorganização molecular dos grânulos pode ocorrer através do processo de fusão ou gelatinização do amido, decorrente de fonte de energia térmica e/ou mecânica associada à adição de plastificante (água). O amido nessa forma é usualmente denominado como amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado (BERTOLINI, 2010).

A fusão do amido ocorre quando o mesmo é submetido ao aquecimento na presença de pequenas quantidades de água, ocorrendo a perda da cristalinidade do material, enquanto que a gelatinização ocorre na presença de maiores quantidades ou em excesso de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A gelatinização é um processo irreversível, a partir do qual ocorre perda da cristalinidade e colapso molecular dentro do grânulo de amido, através do rompimento das ligações de hidrogênio (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; LIU et al., 2009). Além disso, ocorre a formação de ligações entre as moléculas de água e os grupos hidroxilas das moléculas de amido, resultando em maior inchamento dos grânulos e na produção de uma solução (pasta) viscosa (LIU et al., 2009). A gelatinização completa dos grânulos depende da faixa de temperatura aplicada, bem como da

relação amido-água e do tipo de amido (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). Na Tabela 2 está apresentado o intervalo de temperaturas de gelatinização para diferentes tipos de amido.

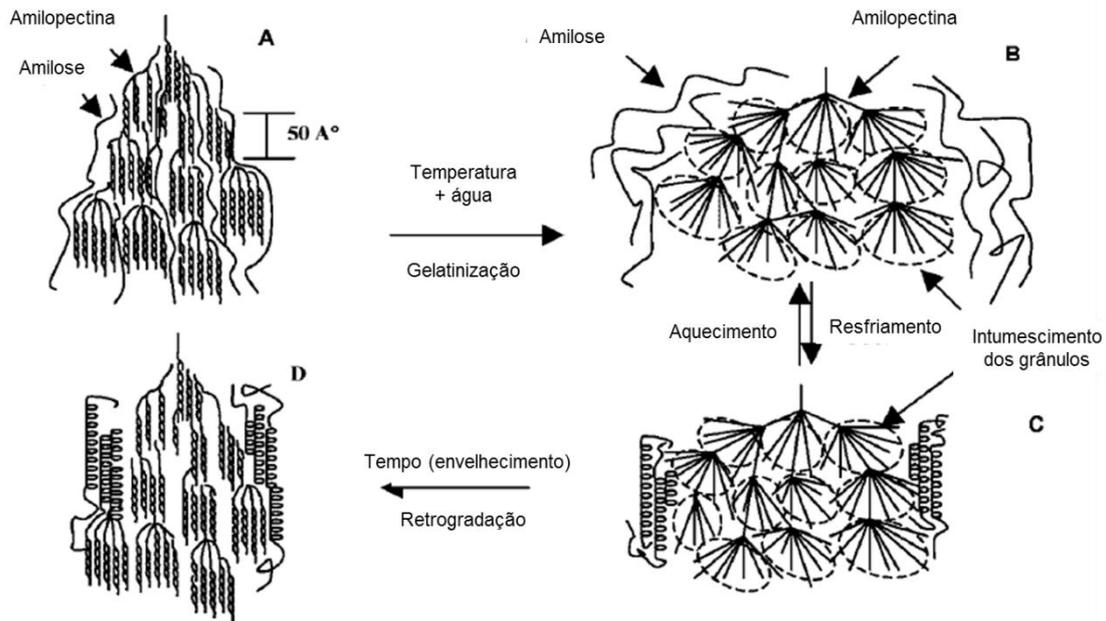
Tabela 2 - Intervalo de temperaturas de gelatinização do amido de diferentes origens.

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Mandioca	52 – 65
Trigo	52 – 85
Batata	58 – 65
Milho	62 – 80
Milho ceroso	63 – 72

Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin e Fennema (2008).

Após a gelatinização, a redução da temperatura pode ocasionar a reaproximação das moléculas de amido por meio de ligações de hidrogênio, resultando em um reordenamento do sistema e parcial recristalização das moléculas devido à expulsão de moléculas de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; ZHU, 2015). Esse fenômeno de reaproximação das moléculas é conhecido como recristalização ou retrogradação. As moléculas de amilose se reaproximam mais facilmente, sendo as principais responsáveis pela ocorrência desse fenômeno, enquanto que a amilopectina, sendo a fração ramificada do amido, é lentamente retrogradável (ZIEBA; SZUMNY; KAPELKO, 2011). Na Figura 4 está apresentada a transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação. De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2010) as condições de armazenamento afetam a taxa de retrogradação do amido, sendo a transição vítrea um importante parâmetro na determinação dessa velocidade.

Figura 4 - Representação da transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação.



Fonte: Yu e Christie (2005).

A temperatura de transição vítrea (T_g) corresponde a uma mudança na mobilidade molecular que ocorre em materiais amorfos ou nas regiões amorfas de materiais semicristalinos quando submetidos a uma determinada temperatura, iniciando uma maior movimentação molecular (BERTOLINI, 2010). Essa mobilidade molecular que ocorre na T_g ou acima da mesma, promove a orientação e cristalização com simultâneas mudanças nas propriedades físicas (ZOBEL, 1988). Abaixo da T_g os materiais encontram-se no estado vítreo e possuem baixa mobilidade das cadeias, o que resulta em materiais com maior rigidez, enquanto que acima da T_g os materiais tornam-se termoplásticos e elastoméricos, um estado com maior mobilidade molecular e, conseqüentemente, maior flexibilidade (BERTOLINI, 2010). Conforme Forsell et al. (1997), a temperatura de transição vítrea é o parâmetro mais importante na determinação das propriedades mecânicas de materiais amorfos.

As propriedades do amido variam principalmente de acordo com sua fonte. Dentre os diferentes tipos de amido disponíveis, o amido de mandioca vem sendo amplamente estudado para a produção de bandejas biodegradáveis, também denominadas como espumas (expandidos) de amido (DEBIAGI, 2013;

KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008; STOFFEL, 2015; VERCELHEZE et al., 2012).

O amido de mandioca, conhecido como fécula ou polvilho doce, caracteriza-se por ser um pó fino, branco, inodoro e insípido (DEBIAGI, 2013). Esse amido pode ser obtido a partir do processamento das raízes da mandioca que consiste das seguintes etapas: lavagem e descascamento das raízes, trituração, desintegração, extração do amido, purificação e secagem para redução do teor de umidade a um valor < 13 % antes do empacotamento (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009).

De acordo com dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA, no Brasil, em 2015, a produção de fécula de mandioca apresentou um crescimento de 17 %, ultrapassando 750 mil toneladas, considerada a maior produção dos últimos 25 anos, sendo que a Região Sul concentra cerca de 70 % da produção total. Para 2016, a estimativa é de que a produção sofra uma redução de 9 %, totalizando 663,7 mil toneladas (CEPEA, 2016).

Industrialmente, o amido tem sido aplicado para a produção de filmes, sacolas, itens moldados, produtos termoformados e espumas (BRITO et al., 2011). No entanto, a expansão da aplicação de materiais à base de amido no setor de embalagens ainda é limitada, tendo em vista, principalmente, a sensibilidade à umidade desses materiais. Além da alta afinidade pela água, espumas produzidas somente de amido possuem limitações também relacionadas às propriedades mecânicas, uma vez que resultam em materiais frágeis (MELLO; MALI, 2014; POLAT et al., 2013; PORNUSUKSOMBOON et al., 2016). Dessa forma, são necessários tratamentos e/ou utilização de aditivos a fim de melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à umidade desses materiais, possibilitando a produção de espumas com características mais adequadas e, possivelmente, expandir a aplicação das mesmas, com o objetivo de tentar reduzir o uso do poliestireno expandido (EPS) (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014). Com a finalidade de melhorar o desempenho dessas espumas, diversos estudos têm sido realizados sugerindo a incorporação de diferentes aditivos, tais como plastificantes, fibras, proteínas, nanoargilas, óleos vegetais, entre outros (DEBIAGI et al., 2014; JADAWI et al., 2014; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; SALGADO et al., 2008; VERCELHEZE et al., 2012).

2.3 Materiais incorporados na produção das espumas à base de amido

Esta seção apresenta os principais materiais empregados na produção de embalagens expandidas à base de amido, dentre os quais, inserem-se os plastificantes e os materiais utilizados como reforço, como fibras, proteínas e alguns resíduos agroindustriais.

2.3.1 Plastificantes

Os plastificantes são fundamentais para o processamento térmico de polímeros à base de amido, uma vez que a presença desse aditivo torna a temperatura de fusão do amido plastificado menor do que sua temperatura de decomposição, melhorando a processabilidade do amido como um material termoplástico (LIU et al., 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Esse fato permite a utilização desse amido como um material de extrusão, moldagem por injeção ou moldagem por sopro, de forma similar aos polímeros termoplásticos convencionais de origem fóssil. Embora o TPS possa ser processado da mesma forma que um material plástico, sua sensibilidade ao vapor de água, bem como suas propriedades mecânicas pobres o torna inadequado para algumas aplicações (PARKER, 2006).

Os plastificantes atuam diminuindo as forças intermoleculares e, conseqüentemente, aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros com redução de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, o que resulta em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Em geral, o aumento da concentração de plastificante ocasiona redução na resistência e maior flexibilidade dos materiais obtidos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A água é um dos plastificantes mais comuns que são utilizados para o processamento térmico de polímeros à base de amido, no entanto ocorre a formação de um material frágil, resultando em uma rápida retrogradação (recristalização) (LIU et al., 2009). Dessa forma, torna-se necessário a adição de outro plastificante. De acordo com Jadawi et al. (2014), além da água, outros plastificantes comuns que são utilizados para a produção de plásticos biodegradáveis são sorbitol, xilitol, glicóis

e, principalmente, o glicerol. Existem estudos que avaliaram também o uso de poli (álcool vinílico) (PVA) como plastificante em espumas à base de amido (CINELLI et al., 2006; DEBIAGI et al., 2014).

O glicerol é um poli álcool com 3 carbonos (propano-1,2,3-triol) que pode ser encontrado naturalmente na forma combinada como glicerídeos em óleos e gorduras animais e vegetais ou pode ser derivado de fontes petroquímicas, sendo considerado como um dos melhores plastificantes para polímeros solúveis em água (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; SOUZA et al., 2012). Os grupos hidroxila presentes no glicerol são responsáveis por interações inter e intramoleculares do tipo ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, tornando os materiais finais com uma estrutura mais flexível (SOUZA et al., 2012).

Embora os plastificantes atuem melhorando a flexibilidade das espumas, a fim de melhorar ainda mais as propriedades mecânicas, assim como reduzir a hidrofobicidade, é necessário avaliar outros aditivos, como agentes de reforço.

2.3.2 Materiais de reforço

A incorporação de aditivos na matriz polimérica, como por exemplo, fibras vegetais e proteínas, leva à formação de materiais compósitos, ou seja, materiais compostos por dois ou mais componentes em diferentes fases, a contínua (ou matriz) e a dispersa. A matriz pode ser termoplástica ou termofixa, compreendendo os diferentes tipos de amido, enquanto que a dispersa é constituída pelos materiais de reforço, os quais podem ser orgânicos, fibrosos, inorgânicos, naturais ou sintéticos (GUPTA, 2011). Uma classe especial dos materiais compósitos são os biocompósitos, os quais são obtidos pela combinação de polímeros biodegradáveis e agentes de reforço naturais (usualmente fibras lignocelulósicas) (AVÉROUS, 2012). Uma vez que todos os componentes são de origem biológica ou natural, considera-se o compósito totalmente biodegradável (AVEROUS; BOQUILLON, 2004).

Estudos tem avaliado a utilização de diversos aditivos, tais como, fibras de diferentes origens (DEBIAGI et al., 2014; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004; VERCELHEZE et al., 2012), proteínas (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; SALGADO et al., 2008), nanoargila (VERCELHEZE et al., 2012), quitosana (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN;

LAOHAKUNJIT, 2012), bem como amido modificado (USLU; POLAT, 2012) como alternativas para melhorar as propriedades das espumas de amido e viabilizar a utilização desses materiais como embalagens.

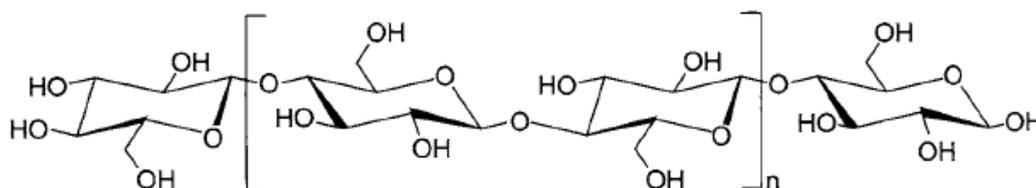
As proteínas vegetais são polímeros de aminoácidos derivados principalmente de sementes oleaginosas (como por exemplo, a proteína de soja) e de cereais (trigo, milho, etc.) e são usualmente obtidas como um coproduto do processamento de óleos e amidos (WOOL; SUN, 2005). A utilização de proteínas pode ser interessante por possuírem em sua estrutura até 20 monômeros diferentes (aminoácidos) com alto potencial de interações intermoleculares (MONTERREY-QUINTERO; SOBRAL, 2000). A estrutura das proteínas pode ser dividida em quatro níveis: primária, secundária, terciária e quaternária. Essa complexidade da estrutura, assim como da composição das proteínas, faz com que estas possuam várias propriedades funcionais, tais como, solubilidade, gelificação, elasticidade, emulsificação e coesão-adesão (ZHAO; TORLEY; HALLEY, 2008). Além disso, as proteínas são moléculas atmosféricas e podem migrar espontaneamente para a interface ar-água ou óleo-água (ZHAO; TORLEY; HALLEY, 2008). De acordo com Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014), na interface, as proteínas possuem a capacidade de interagir com as moléculas vizinhas e formar espumas viscoelásticas e de forte coesão, que podem suportar a morfologia e movimentos mecânicos. Dessa forma, proteínas provenientes da agroindústria podem ser um insumo interessante para o desenvolvimento de biopolímeros econômicos e adequados para embalagens (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; SALGADO et al., 2008). Estudos realizados por Salgado et al. (2008) mostraram que a incorporação de 20 % (m/m) de proteínas de girassol, em espumas de amido de mandioca, reduziu a capacidade de absorção de água das espumas em até 43 % e a deformação relativa em até 21 %. Além disso, esses autores ressaltaram que a combinação de 10 % de proteínas e 20 % de fibras celulósicas nas espumas de amido resultou em melhores propriedades, indicadas pela redução na capacidade de absorção de água em 38 % e máxima resistência mecânica, além de uma microestrutura homogênea e mais compacta (SALGADO et al., 2008). Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014) verificaram que a adição de proteínas do tipo glúten e zeína em espumas de amido de mandioca, aumentou a resistência à compressão e à flexão dos materiais, bem como resultou em uma

redução no índice de absorção de água em até, aproximadamente, 78 %, quando adicionadas em uma concentração de 15 % (m/m).

Outro aditivo bastante utilizado para o desenvolvimento de espumas à base de amido são as fibras naturais de origem vegetal. As fibras vegetais são usualmente denominadas como materiais lignocelulósicos, os quais são constituídos por carboidratos complexos compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (insolúveis em água) e pectina (solúvel em água), e uma pequena quantidade de ceras e ácidos graxos (DEBIAGI et al., 2013). Algumas dessas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola (linho, ramie, sisal, entre outras) e também existem as que são provenientes da geração de resíduos pela agroindústria (casca de arroz, bagaço de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar, etc.) (SILVA et al., 2009).

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é o principal componente das fibras naturais e ocorre na natureza, em grande parte, na forma cristalina, sendo composta de cadeias poliméricas lineares parcialmente orientadas ou alinhadas (WOOL; SUN, 2005). A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose esterificadas por ligações glicosídicas β -1,4. As cadeias de celulose são unidas através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares formando uma estrutura tridimensional, a qual confere resistência mecânica à celulose e contribui para sua biodegradação e hidrólise ácida (WOOL; SUN, 2005). Além disso, devido às ligações de hidrogênio, a celulose possui uma forte tendência à formação de cristais, tornando-a completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009). Na Figura 5 está apresentada a estrutura química da celulose.

Figura 5 – Representação da estrutura química da celulose.

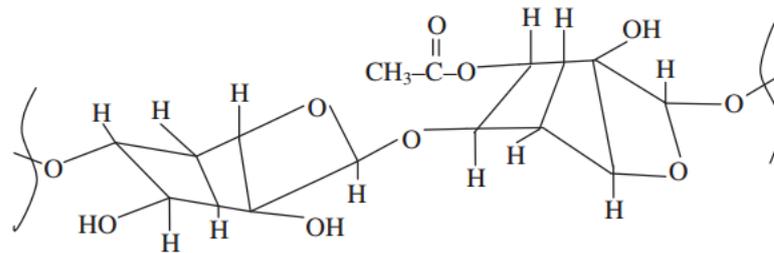


Fonte: Wool e Sun (2005).

A hemicelulose é um polissacarídeo de baixa massa molar, com grau de polimerização na faixa de 70 a 200, e atua como um agente compatibilizante entre a celulose e a lignina (WOOL; SUN, 2005). Consiste de diversos monossacarídeos

polimerizados incluindo pentoses (xilose e arabinose), hexoses (manose, glicose e galactose) e/ou ácidos urônicos e galacturônicos (GÍRIO et al., 2010). A hemicelulose possui um considerável grau de ramificação nas suas cadeias, é bastante hidrofílica e possui natureza altamente amorfa (GHANBARZADEH; ALMASI, 2012; SILVA et al., 2009). A estrutura química da hemicelulose está apresentada na Figura 6.

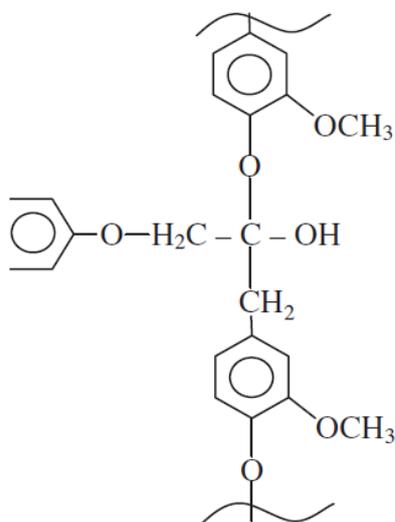
Figura 6 – Representação da estrutura química da hemicelulose.



Fonte: Kabir et al. (2012).

A lignina é um componente hidrofóbico, possui estrutura tridimensional altamente ramificada, apresentando constituintes aromáticos e alifáticos, podendo ser classificada como um polifenol com arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano (GHANBARZADEH; ALMASI, 2013; SILVA et al., 2009). A união entre as unidades de lignina ocorre por meio de ligações éteres, apresentando um grande número de interligações e com uma estrutura aromática conforme apresentado na Figura 7 (KABIR et al., 2012; SILVA et al., 2009). A lignina é considerada como uma resina amorfa que atua como um cimento entre as fibrilas, fornecendo rigidez e dureza ao interior das fibras (SILVA et al., 2009). Além disso, a lignina é considerada um polímero termoplástico com temperatura de transição vítrea e de fusão de cerca de 90 e 170 °C, respectivamente (GHANBARZADEH; ALMASI, 2013).

Figura 7 – Representação estrutura química da lignina.



Fonte: Kabir et al. (2012).

O aumento da utilização de fibras naturais para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis tem se baseado no interesse em reduzir o impacto ambiental causado pelos polímeros sintéticos, bem como pelos próprios materiais lignocelulósicos quando, por exemplo, os resíduos da agroindústria não são aproveitados adequadamente (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009). Diversos autores têm relatado que a adição de fibras naturais como, por exemplo, fibras celulósicas de eucalipto (SALGADO et al., 2008), fibras de cânhamo (BÉNÉZET et al., 2012) e fibras de papel *Kraft* (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014), assim como fibras provenientes de resíduos agroindustriais como bagaço de cana-de-açúcar (VERCELHEZE et al., 2012), quando adicionadas em concentrações adequadas, melhoraram as propriedades mecânicas das espumas de amido. Além do bagaço de cana-de-açúcar, outros resíduos agroindustriais fontes de fibras lignocelulósicas foram avaliados para incorporação em espumas à base de amido, como o bagaço de mandioca (DEBIAGI et al., 2014) e o bagaço de malte (MELLO; MALI, 2014).

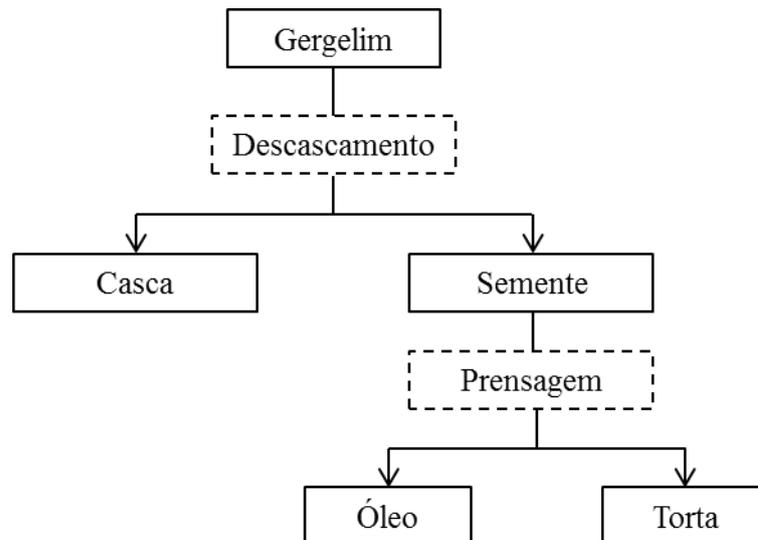
Apesar da adição das fibras, em geral, resultar em espumas com melhores propriedades mecânicas, esses materiais ainda possuem limitações devido à hidrofiliabilidade. Dessa forma, surge o interesse em avaliar outros resíduos agroindustriais, que possuam constituintes hidrofóbicos, para utilização como aditivo nas espumas de amido. O resíduo de gergelim, um coproduto do processamento do

óleo, é uma fonte de proteínas, possui uma fração de materiais lignocelulósicos e uma fração residual de lipídios, podendo ser uma alternativa para melhorar as propriedades das espumas à base de amido.

2.3.2.1 Resíduo de gergelim

O gergelim (*Sesamum indicum* L., Pedaliaceae) é uma espécie de oleaginosa de alto valor proteico e econômico, e com o cultivo adaptado às condições semiáridas de diversos países (BARROS, 2002; NAMIKI, 1995). Uma vez que as sementes de gergelim contêm cerca de 50 % de óleo, essa é a principal razão do seu cultivo (BARROS, 2002). Uma das formas de obtenção do óleo de gergelim é através da prensagem a frio das sementes. Na Figura 8 está apresentado um fluxograma da produção do óleo utilizando esse método.

Figura 8 - Fluxograma simplificado da produção do óleo de gergelim.



Fonte: Adaptado de Sarkis (2014).

A torta de gergelim, subproduto do processamento do óleo, é rica em fibras e proteínas. No entanto, geralmente é descartada ou destinada à ração animal, sendo importante buscar novas formas para o seu reaproveitamento (MOHDALY et al., 2011). De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* FAO, em 2013, foi estimado uma produção de mais de 4 milhões de toneladas de gergelim no mundo, sendo que, a partir da semente, mais de 1 milhão

de toneladas de óleo de gergelim foram processados, gerando cerca de 850 mil toneladas da torta (FAO, 2016). A composição química da torta de gergelim varia de acordo com a variedade do cultivo e as condições climáticas, sendo que, de acordo com Mohdaly et al. (2011), a torta de gergelim pode ser composta por cerca de 30 % de lipídios, 24 % de proteínas e 11 % de fibras, indicando que esse resíduo pode ser utilizado como uma fonte desses compostos.

Dentre outras possíveis aplicações, a torta de gergelim tem sido avaliada para a produção de *snacks* expandidos. Moreira (2010) avaliou a adição de torta de gergelim em produtos extrusados (*snacks*) expandidos de arroz e soja, observando que os produtos contendo esse aditivo apresentaram maior expansão, menor densidade e maior volume de poros. Esse resultado pode indicar uma boa capacidade de expansão, bem como a capacidade de formação de espuma desse resíduo agroindustrial. Com base nessas propriedades, este trabalho sugere a utilização da torta de gergelim para o desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca para utilização como embalagens para alimentos.

2.4 Processos de produção de materiais expandidos à base de amido

Materiais expandidos ou espumas à base de amido podem ser produzidos através da utilização de diferentes técnicas como extrusão, compressão/cozimento em um molde aquecido, aquecimento por micro-ondas, entre outros (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

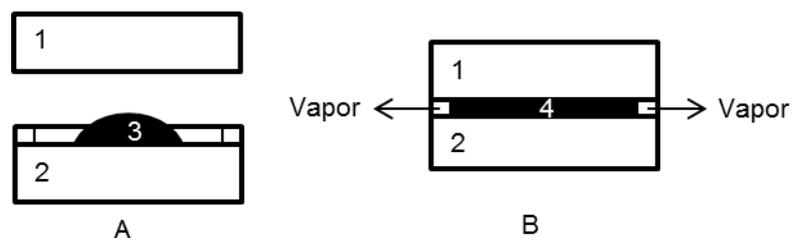
Espumas à base de amido têm sido desenvolvidas pelo processo de extrusão para a produção de *snacks* expandidos na indústria alimentícia e embalagens de proteção (MALI et al., 2010; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Quando o processo de extrusão é utilizado em combinação com as técnicas de termoformagem ou aquecimento por micro-ondas podem ser produzidos materiais expandidos moldados em formas específicas (LOPEZ-GIL et al., 2015; NAIME et al., 2012).

O processo de compressão/cozimento em um molde aquecido, também conhecido como expansão térmica, é um dos principais métodos utilizados por pesquisadores para o desenvolvimento de espumas à base de amido na forma de bandejas.

2.4.1 Processo de expansão térmica

O processo de expansão térmica consiste em colocar uma massa de amido (mistura de amido, plastificante e aditivos) em um molde pré-aquecido, o qual é posteriormente fechado (SHOGREN et al., 1998). Então ocorre a gelatinização do amido e a evaporação da água, sendo que a saída do vapor ocorre através de cavidades existentes no molde, o que permite a expansão e a secagem gradual da massa (HOFMANN et al., 1998; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015; TIEFENBACHER, 1993). Dessa forma, a espuma resultante apresentará de 2 a 4 % de umidade (SALGADO et al., 2008; SHOGREN et al., 1998). Na Figura 9, o processo de expansão térmica está apresentado de forma esquemática.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do processo de expansão térmica.



A - molde aberto; B - Molde fechado; 1 e 2 = partes superior e inferior do molde aquecido; 3 - suspensão de amido; 4 - formação do material poroso
 Fonte: Adaptado de Hofmann et al. (1998).

Além dos plastificantes e aditivos utilizados, usualmente são adicionados à suspensão agentes desmoldantes, como o estearato de magnésio, para prevenir a aderência dos materiais ao molde metálico (LIU et al., 2009) e, também, substâncias para evitar a sedimentação dos sólidos, como a goma guar (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Recentemente, outras pesquisas foram realizadas utilizando a técnica de expansão térmica empregando uma máquina de cozimento laboratorial para o desenvolvimento dessas espumas (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012; PALMA-RODRÍGUEZ et al., 2016; POLAT et al., 2013; USLU; POLAT, 2012). Esse processo é considerado simples e com baixo custo de produção, uma vez que ocorre em apenas uma etapa (LOPEZ-GIL et al., 2015; PORNUSUKSOMBOON et al., 2016).

2.5 Isotermas de sorção e propriedades mecânicas das espumas à base de amido

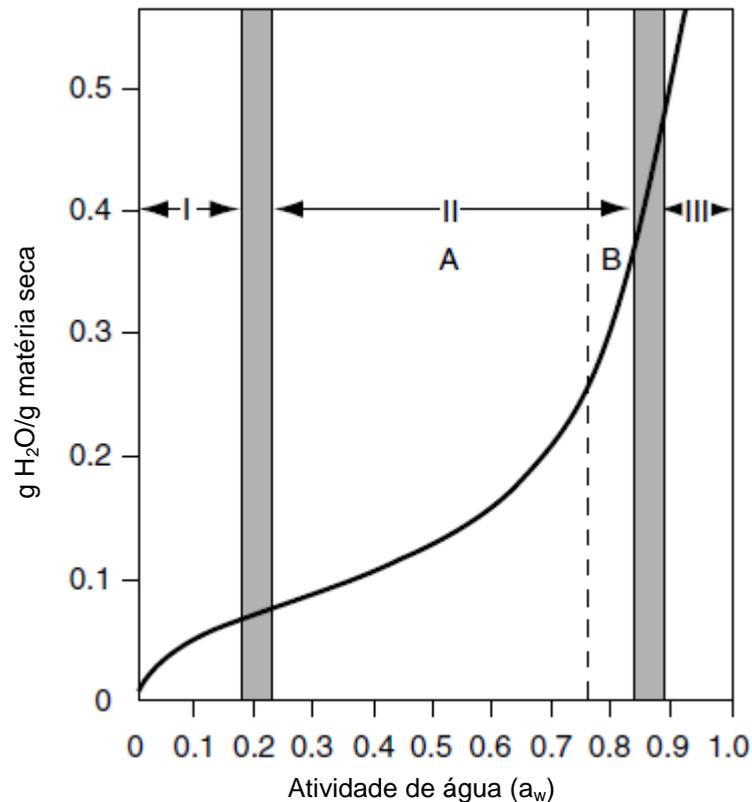
Uma vez que as propriedades mecânicas das espumas de amido sofrem influência, principalmente, das condições de umidade relativa de armazenamento, nesta seção são apresentados alguns fundamentos teóricos sobre isotermas de sorção de umidade e propriedades mecânicas das espumas à base de amido.

2.5.1 Isotermas de sorção

Materiais à base de amido possuem resistência limitada à absorção de água e podem deformar quando expostos a condições de alta umidade relativa, tornando-os inadequados para algumas aplicações como embalagens. Essa limitação é uma das principais características a ser avaliada, pois a quantidade de água absorvida por esses materiais influencia em diferentes propriedades, como a resistência mecânica, a massa e a estabilidade de armazenamento contra micro-organismos (TSIAPOURIS; LINKE, 2000). Dessa forma, é importante investigar o comportamento de sorção ao vapor de água desses materiais, o qual pode ser realizado através da determinação das isotermas de sorção de umidade (TSIAPOURIS; LINKE, 2000).

As isotermas de sorção são descritas pela relação termodinâmica entre a atividade de água (a_w) e o teor de umidade (expresso como a massa de água por unidade de massa do material seco) de um material à temperatura constante (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; PAINE; PAINE, 1992). Na Figura 10 está apresentada uma isoterma sigmoide do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer et al. (1940), a qual apresenta um comportamento assintótico quando a atividade de água se aproxima de 1. Tsiapouris e Linke (2000) mencionaram que esse tipo de isoterma caracteriza o comportamento de sorção de diversos materiais porosos.

Figura 10 - Isoterma de sorção de umidade característica de um produto alimentício (20 °C).



Zona I: $a_w < 0,2$; Zona IIA: a_w de 0,2 a 0,75; Zona IIB: a_w de 0,75 a 0,85; Zona III: $a_w > 0,85$.
 Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin e Fennema (2008).

Com objetivo de interpretar as isotermas, elas podem ser divididas conceitualmente em três zonas (I, II e III) que indicam a forma como a água está ligada ao material. À medida que ocorre adsorção de água pela amostra, a composição da mesma movimentada-se gradualmente da Zona I (seca) para a Zona III (de alta umidade) e as propriedades da água associadas a cada zona diferem significativamente, conforme descrito a seguir (Damodaran, Parkin e Fennema, 2008):

- Zona I: região onde pode ser considerado que a água está mais fortemente ligada e menos móvel. Corresponde à água da camada monomolecular fixa aos grupos polares do material. Nessa região, a água não age como solvente e não está presente em quantidades suficientes a ponto de exercer efeito plastificante sobre o sólido, se comportando simplesmente como parte integrante do mesmo. A entalpia de vaporização dessa água é muito maior do que a da água pura e corresponde a uma atividade de água inferior a 0,2. O limite entre a zona I e II corresponde ao valor de umidade da “monocamada BET” (Brunauer, Emmett e Teller) do alimento, ou

seja, a quantidade de água necessária para formar uma monocamada de água sobre grupos altamente polares e acessíveis de matéria seca. No caso do amido, trata-se de uma molécula HOH por unidade de glicose anidra.

- Zona II: essa região representa a água correspondente às camadas de hidratação dos constituintes solúveis (proteínas, carboidratos, sais, etc) e está ligada por ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares. Essa região corresponde a uma atividade de água de 0,2 a 0,85, onde a capacidade solvente da água e o ponto de congelamento encontram-se muito reduzidos. A umidade adicionada próximo ao limite de baixa umidade da Zona II exerce efeitos plastificantes significativos sobre solutos, reduzindo a temperatura de transição vítrea e causando inchaço incipiente da matriz sólida. A Zona II pode ser dividida em duas regiões A e B. A Zona IIA corresponde à sorção de umidade em sítios menos ativos, como carbonilas e amidas em proteínas, enquanto que a Zona IIB corresponde ao recobrimento total da superfície com um conteúdo de água de 0,38. Esse ponto corresponde ao limite entre as Zonas IIB e III, onde todos os sítios disponíveis da superfície são considerados cobertos.

- Zona III: essa região compreende a água menos ligada e, conseqüentemente a mais móvel (molecularmente), podendo ser facilmente eliminada por diferentes procedimentos, congelável e disponível como solvente e para o desenvolvimento de micro-organismos. Essa região compreende uma atividade de água correspondente a 0,85 – 0,99 e a entalpia de vaporização da água é essencialmente igual à da água pura.

Al-Muhtaseb, Mcminn e Magee (2004) mencionaram que a isoterma de sorção de amidos é atribuída às ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos hidroxilas disponíveis, tanto nas regiões amorfas como nas superfícies de regiões cristalinas, as quais exibem uma resistência à penetração do solvente. Esses autores citam, ainda, que a água afeta a estrutura do grânulo de amido, agindo como plastificante nas regiões amorfas. Para baixas atividades de água, esse efeito é muito pequeno e a mobilidade das cadeias é restrita, enquanto que para maiores atividades de água, a umidade absorvida resulta em um inchamento do biopolímero, redução do grau de cristalinidade e aumento da disponibilidade de grupos polares para se ligarem às moléculas de água.

Diversas equações teóricas, semi-empíricas e empíricas têm sido propostas para descrever as isotermas de sorção de materiais biológicos, sendo que diferentes autores, como por exemplo, Debiagi et al. (2014); Mello e Mali (2014); Schimidt e Laurindo (2009) e Stoffel (2015), têm relatado a utilização do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) para descrever as isotermas de sorção de materiais à base de amido, do tipo espumas. Conforme citado por Al-Muhtaseb, Mccinn e Magee (2002), alguns dos principais modelos utilizados para prever as isotermas de sorção de produtos alimentícios, incluindo o amido, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Apresentação de alguns dos principais modelos utilizados para prever isotermas de sorção de materiais biológicos.

Modelo	Faixa de a_w	Expressão matemática
Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (VAN DEN BERG, 1985)	0,05 – 0,95	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)}$
Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938)	0,05 – 0,35	$X = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} + \frac{X_m \cdot a_w}{1 - a_w}$
Henderson (HENDERSON, 1952)	0,05 – 0,8	$X = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{1/B}$
Oswin (OSWIN, 1946)	0,05 – 0,9	$X = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$
Smith (SMITH, 1947)	0,3 – 0,9	$X = A + (B \cdot \log(1 - a_w))$

sendo: X é a umidade de equilíbrio (g de água/g sólidos secos); a_w é a atividade de água; X_m é a umidade de monocamada (g/g sólidos secos), A e B são parâmetros empíricos das equações, C é a constante de Guggenheim relacionada ao calor de sorção da primeira camada e K é a constante relacionada às propriedades das moléculas nas multicamadas (AGUIRRE-LOREDO; RODRIGUEZ-HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2016; AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002; GÁLVEZ; ARAVENA; MONDACA, 2006).

2.5.2 Propriedades mecânicas

As embalagens são continuamente sujeitas a variáveis de carga mecânicas devido ao manuseio, carregamento e transporte para o armazenamento. O material da embalagem deve suportar essas cargas mecânicas, assim como, as mudanças nas condições ambientais, como temperatura e umidade, a fim de assegurar a qualidade do produto fornecido (ALAVI et al., 2014). Para compreender as propriedades das espumas à base de amido e caracterizá-las em relação às

propriedades mecânicas, usualmente são realizados ensaios de tração e de flexão, os quais são alguns dos principais ensaios realizados também para o EPS, dependendo da aplicação.

Diversos pesquisadores citam que as espumas à base de amido possuem propriedades mecânicas que limitam a aplicação das mesmas. Glenn, Orts e Nobes (2001) relataram que amostras de bandejas comerciais de EPS apresentaram, a partir de ensaios de tração, resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade de 1,1 MPa, 5,4 % e 38 MPa, respectivamente. Enquanto que, a partir de ensaios de flexão, foram encontrados valores de resistência à flexão de 1,3 MPa, alongamento >5 % e módulo de elasticidade de 105 MPa (GLENN; ORTS; NOBES, 2001). Esses autores observaram que as espumas à base de amido de diferentes fontes (milho, mandioca, trigo e batata) apresentam maior resistência do que as amostras comerciais, no entanto são menos flexíveis e mais frágeis, de acordo com o menor alongamento e maior módulo de elasticidade tanto na tração como na flexão. Sendo assim, conforme citado na seção 2.3, são utilizados plastificantes, amido modificado e outros aditivos como materiais de reforço para melhorar essas propriedades (POLAT et al., 2013; STOFFEL, 2015).

2.6 Aplicação de embalagens expandidas para o armazenamento de alimentos

O poliestireno expandido é quimicamente inerte e resistente a óleos, água e ácidos, por isso é muito utilizado para acondicionar alimentos como carnes, frutas e ovos (BARÃO, 2011). Devido a essas características de proteção ao conteúdo, assim como a estabilidade, do EPS, são armazenados alimentos com diferentes teores de umidade. Exemplos de alimentos que usualmente são encontrados acondicionados em bandejas de EPS e recobertos com filmes plásticos são brócolis e bolo. Os brócolis possuem teor de umidade de cerca de 90 % e deve ser mantido refrigerado, em temperaturas médias de 5 °C, enquanto que o teor de umidade de bolos pode variar de 19 a 37 %, dependendo do tipo, nem sempre necessitando de refrigeração (EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA, 2015; NEPA-UNICAMP, 2011).

As espumas à base de amido apresentam maior fragilidade e menor flexibilidade do que as bandejas comerciais de EPS e, além disso, diferente das

bandejas de EPS, não são estáveis às diferentes condições de umidade a que são submetidas, afetando suas propriedades mecânicas (MELLO; MALI, 2014). Quando as espumas à base de amido são expostas em condições de alta umidade relativa, a hidrofiliabilidade das moléculas de amido favorece a formação de ligações com a água, a qual atua como um plastificante. Sendo assim, há um aumento da mobilidade molecular que promove o aumento do volume livre entre as cadeias e reduz a resistência mecânica desses materiais (MALI et al., 2005).

Dessa forma, para ampliar a utilização das espumas à base de amido como embalagens para alimentos, é necessário identificar um aditivo que além de melhorar as propriedades mecânicas, resulte em espumas com maior resistência à umidade relativa do ambiente e à umidade do alimento em que estiver em contato.

2.7 Considerações finais do capítulo

Neste capítulo foram apresentadas as principais características de embalagens à base de amido, evidenciando as embalagens expandidas, a fim de buscar alternativas à utilização de embalagens de EPS, principalmente na indústria alimentícia. Com isso, foram citados alguns dos principais estudos desenvolvidos, bem como, os resultados encontrados. Foi possível observar claramente que, embora diferentes estudos já tenham sido desenvolvidos utilizando, além de diferentes fontes de amido, diferentes matérias-primas, as espumas à base de amido apresentam limitações a serem superadas. Essas limitações estão relacionadas às propriedades mecânicas e, principalmente, à alta hidrofiliabilidade do material, o que dificulta a aplicação desses materiais como embalagens para alguns tipos de alimentos. Com base no exposto anteriormente e visando também o reaproveitamento de resíduos da agroindústria, principalmente os que são compostos por fibras e proteínas, este trabalho foi desenvolvido a fim de estudar um aditivo alternativo para a produção de espumas de amido, diferente dos já relatados na literatura, que reduza as limitações dessas, e com isso, possam ter suas aplicações ampliadas. Para tanto, buscou-se estudar a utilização de resíduos agroindustriais, especificamente a torta de gergelim, pois muitas vezes esta é descartada, podendo ser um potencial aditivo devido à sua composição. Dessa

forma, as principais questões de pesquisa estudadas neste trabalho estão apresentadas a seguir.

- O resíduo proveniente do processamento de gergelim pode ser um aditivo para o desenvolvimento das espumas à base de amido?
- Como o teor de resíduo influencia nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas dos materiais obtidos?
- Qual o comportamento das espumas produzidas para o armazenamento de alimentos com diferentes teores de umidade?

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento da pesquisa, bem como a descrição das metodologias empregadas para a obtenção das espumas e para a realização das análises de composição e de caracterização.

3.1 Materiais

As espumas foram desenvolvidas utilizando amido de mandioca do tipo polvilho doce (Fritz e Frida, Ivoti/RS, Brasil) e resíduo de gergelim (ou torta de gergelim) proveniente da prensagem a frio das sementes para obtenção do óleo, gentilmente cedido pela empresa Pазze Indústria de Alimentos Ltda. (Panambi/RS, Brasil). O resíduo de gergelim foi triturado em liquidificador doméstico e dividido em amostras de 500 g que foram acondicionadas em embalagens de polietileno e mantidas em freezer doméstico a -18 °C até a utilização das mesmas.

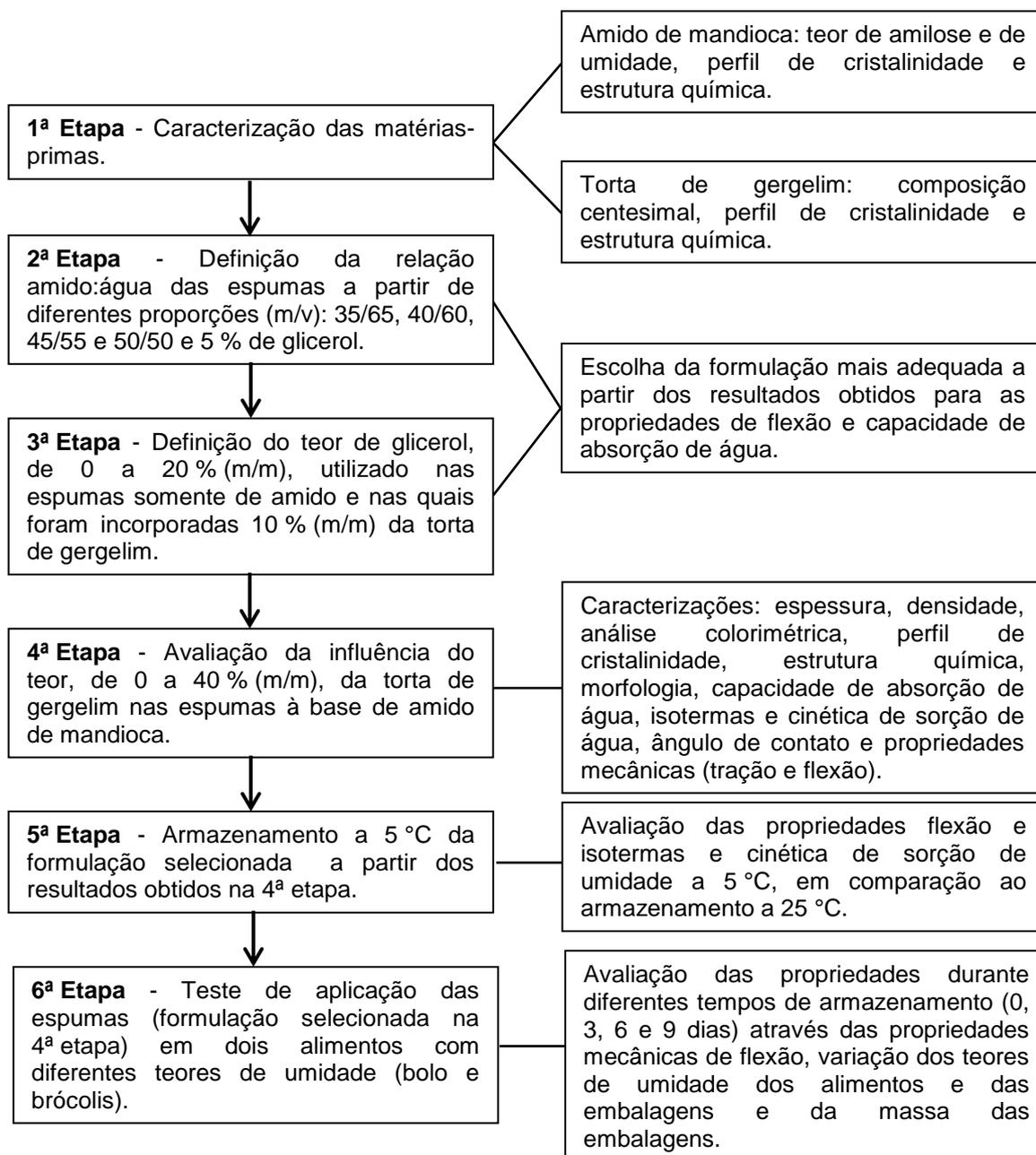
Como reagentes foram utilizados glicerol (Dinâmica, Diadema/SP, Brasil), goma guar e estearato de magnésio (Êxodo Científica, Hortolândia/SP, Brasil), todos em grau analítico PA. Outros reagentes utilizados nas metodologias descritas a seguir também foram em grau PA.

Para os testes de aplicabilidade e armazenamento foram utilizados amostras de bandejas comerciais de EPS (Copobras, Brasil) e amostras de brócolis híbridos (Hortigranjeiros Irmãos Iaronka, RS, Brasil) e bolo inglês (CPAN Indústria e Comércio de Pães Ltda, Canos/RS) adquiridos no mercado local.

3.2 Métodos

A fim de tornar o entendimento deste trabalho mais claro, na Figura 11 está apresentado um fluxograma das etapas desenvolvidas para a execução do estudo proposto.

Figura 11 - Resumo das etapas realizadas para o desenvolvimento do estudo proposto.



3.2.1. Caracterização das matérias-primas

Nesta seção estão apresentadas as metodologias empregadas para as caracterizações das principais matérias-primas utilizadas neste estudo: o amido de mandioca e a torta de gergelim.

3.2.1.1 Caracterização do amido de mandioca

O amido de mandioca foi caracterizado de acordo com os teores de amilose, amilopectina e umidade, bem como em relação ao perfil de cristalinidade e estrutura química, de acordo com as metodologias posteriormente descritas nos itens 3.2.4.6 e 3.2.4.7, respectivamente.

Determinação do teor de amilose e amilopectina do amido de mandioca

O teor de amilose do amido de mandioca utilizado neste estudo foi determinado de acordo com o método colorimétrico proposto por Martínez e Cuevas (1989). O método consiste em inserir 100 mg de amostra em um béquer de 50 mL e acrescentar 1 mL de álcool etílico 96 % GL e 9 mL de solução de NaOH (1 N) e, posteriormente, colocar em banho-maria a 100 °C, por 10 minutos, sendo imediatamente resfriada por 30 minutos. Após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e completou-se o volume com água destilada. Então, uma alíquota de 5 mL foi retirada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, no qual foi adicionado 1 mL de ácido acético (1 N) e 2 mL de solução de iodo (2 %) e, em seguida, completou-se o volume de cada balão com água destilada. Para a construção da curva padrão, foram utilizados 40 mg de amilose (*Amylose from potato* A0512 – Sigma Aldrich), que foi submetida ao mesmo procedimento realizado para as amostras. Por fim, alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram retiradas do balão volumétrico, no qual foram acrescentados 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, completando-se o volume (100 mL) com água destilada. A leitura de absorbância em 610 nm foi realizada 30 minutos após adição da solução de iodo. Os ensaios foram realizados em duplicata e o resultado expresso como a média \pm desvio padrão.

Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis do amido de mandioca

O teor de umidade e substâncias voláteis do amido de mandioca foi determinado através do método 925.09 da *Association of Official Analytical Chemists* - AOAC (AOAC, 2005). Esse método consiste na perda de umidade e substâncias voláteis quando a amostra é submetida a 105 °C. Cerca de 5 g de amostra foram colocadas em cápsulas de alumínio (com massa previamente determinada) e submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 3 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e tiveram suas massas mensuradas. Esse procedimento de aquecimento e resfriamento foi repetido até as amostras apresentarem massa constante. A Equação 1 foi utilizada para a determinação do teor de umidade e substâncias voláteis.

$$\text{Teor de umidade e voláteis (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

sendo m_i e m_f a massa inicial e final da amostra (g), respectivamente.

A determinação do teor de umidade e substâncias voláteis foi realizada em triplicata, sendo o resultado expresso como a média \pm desvio padrão.

Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) foi determinado de acordo com o método 923.03 da AOAC (2005). Cerca de 5 g da amostra triturada foram dispostas em cápsulas de porcelana previamente taradas e incineradas em mufla a 550 °C por 6 horas, ou até que fossem obtidas cinzas brancas ou branco acinzentadas. Em seguida, foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e as massas foram medidas. Esse procedimento foi repetido até que as amostras apresentassem massa constante. A Equação 2 foi utilizada para o cálculo do teor de cinzas.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_c}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

sendo m_c a massa final de cinzas (g) e m_i é a massa inicial de amostra (g).

A determinação de cinzas da matéria-prima foi realizada em triplicata e o resultado expresso como média \pm desvio padrão. Os ensaios para a determinação

do teor de cinzas foram realizados na Central Analítica, do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.1.2 Caracterização do resíduo de gergelim

A torta de gergelim foi caracterizada em relação à composição centesimal, capacidade de absorção de água e granulometria. Além disso, assim como para o amido de mandioca, também foram avaliados o perfil de cristalinidade e a estrutura química, conforme as metodologias descritas nos itens 3.2.4.6 e 3.2.4.7, respectivamente.

Análise granulométrica

Para a determinação do tamanho das partículas, foi realizada a análise granulométrica de amostras do resíduo triturado. A análise foi realizada pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Departamento de Materiais, Escola de Engenharia – UFRGS, utilizando o método por difração a laser, empregando um analisador CILAS (1180 Liquid, Orleans, França), com as amostras dispersas em água.

Composição centesimal

Os principais constituintes da torta de gergelim, tais como, teor de umidade e substâncias voláteis, proteínas, lipídios, cinzas e fibras solúveis e insolúveis foram determinados de acordo com os respectivos métodos da *Association of Official Analytical Chemists* – AOAC (AOAC, 2005). A composição de carboidratos foi determinada por diferença. Além disso, foi realizada a caracterização das fibras insolúveis a partir da determinação dos teores de celulose e lignina através dos métodos da AOAC apropriados. Uma vez que as fibras insolúveis são compostas por celulose, hemicelulose e lignina, o teor de hemicelulose foi determinado por diferença entre as fibras insolúveis e a soma dos teores de celulose e lignina (AOAC, 2005). Os resultados são apresentados como a média dos valores obtidos.

Os métodos utilizados para a determinação da composição centesimal da torta de gergelim estão brevemente descritos a seguir:

(i) Determinação do teor de umidade e substâncias voláteis

O teor de umidade e substâncias voláteis do resíduo de gergelim foi determinado pelo método termogravimétrico de acordo com a metodologia 925.09 da AOAC (2005), conforme descrito no item 3.2.1.1. Os ensaios foram realizados em triplicada, sendo os resultados apresentados como a média \pm desvio padrão.

(ii) Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) do resíduo de gergelim foi determinado de acordo com o método 923.03 da AOAC (2005), conforme o procedimento previamente descrito no item 3.2.1.1.

(iii) Determinação do teor de proteínas

A determinação de proteínas é baseada na quantificação de nitrogênio proteico total foi realizada pelo método de digestão Kjeldahl, descrito pela metodologia 991.20 da AOAC (2005). Em suma, esse método é constituído de três etapas, sendo que na primeira, a amostra passa por um processo de digestão ácida, utilizando ácido sulfúrico concentrado, para a conversão dos compostos orgânicos em sulfato de amônia. A segunda etapa consiste na separação da amônia por destilação e, posteriormente, ocorre o recolhimento em uma solução de ácido bórico. Na terceira etapa, é realizada a titulação da solução com ácido clorídrico para a determinação quantitativa da amônia, utilizando um fator de conversão de 6,25. O resultado obtido foi expresso como g/100 g de nitrogênio total. A avaliação do teor de nitrogênio total das amostras foi realizada no Laboratório de Análises – LABCAL, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC.

(iv) Determinação do teor de fibra alimentar total, solúvel e insolúvel

A determinação do teor de fibras alimentares totais, solúveis e insolúveis foi realizada com base na metodologia 991.43 da AOAC (2005). Esse método consiste na combinação de técnicas enzimáticas e gravimétricas, onde a amostra é submetida à digestão sequencial com as enzimas termoestáveis α -amilase, protease e amiloglicosidase. A fibra dietética insolúvel (IDF) é filtrada e o resíduo é lavado com água destilada. O filtrado e a água utilizada na lavagem são adicionados de

etanol para a precipitação da fibra dietética solúvel (SDF). Em seguida, o precipitado é filtrado e seco. Para o cálculo final de IDF e SDF são descontados os valores de proteínas, cinzas e branco. Para a determinação da fibra dietética total (TDF) é realizado um experimento adicional, onde ocorre a precipitação da fibra com etanol e a filtração do resíduo, o qual é seco, a massa determinada e o valor obtido é corrigido com os valores de cinzas e proteínas. O resultado foi expresso em g/100 g de fibra dietética total, solúvel e insolúvel e as determinações foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Cereais – CERES, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC.

(v) Caracterização das fibras insolúveis

A caracterização das fibras insolúveis foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal, do Departamento de Zootecnia da Faculdade de Agronomia da UFRGS. Para a quantificação dos teores de celulose e lignina foi realizada a análise de fibra de detergente ácido (FDA) de acordo com a metodologia 973.18 da AOAC (2005). Esse método consiste na remoção de proteínas ao colocar em ebulição a amostra em uma solução de detergente ácido (brometo de cetil-trimetil-amônio – CTAB). O resíduo remanescente, constituído principalmente por celulose e lignina, é seco e a massa mensurada para a determinação da fibra de detergente ácido. Em uma segunda etapa, o resíduo anterior é solubilizado com solução de ácido sulfúrico a 72 % (12 M), remanescendo a lignina, sendo seu teor determinado gravimetricamente após secagem e incineração.

Tendo em vista que as fibras insolúveis são compostas basicamente por celulose, lignina e hemicelulose, essa foi determinada por diferença (% hemicelulose = IDF – teores de lignina + celulose).

(vi) Determinação do teor lipídios

O teor de lipídios foi determinado pela técnica Soxhlet, de acordo com a metodologia 920.39C da AOAC (2005), utilizando hexano. Cerca de 5 g de amostra foram acondicionadas em um cartucho de papel-filtro, o qual foi inserido no rotavapor (Fisatom, São Paulo/SP, Brasil). A extremidade inferior do extrator foi acoplada a um balão de 250 mL, aquecido por uma manta aquecimento ajustada à temperatura próxima à da ebulição do solvente, enquanto que a superior foi

acoplada a um condensador arrefecido por um banho. Com a evaporação, o solvente entra no condensador e volta à forma líquida e entra em contato com a amostra, resultando na extração dos compostos solúveis. Quando a mistura soluto/solvente preenche o sifão, o mesmo é esvaziado, retornando ao balão onde é novamente aquecido e o processo de refluxo é repetido continuamente durante 6 horas, sob extração contínua com velocidade de 4-5 gotas por segundo. Os extratos obtidos foram submetidos ao processo de eliminação do solvente, em evaporador rotativo a vácuo, e tiveram suas massas determinadas. Os ensaios foram executados em duplicatas, sendo o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água do resíduo de gergelim foi determinada de acordo com o método descrito por Vázquez-Ovando et al. (2009), com algumas modificações. Aproximadamente 2 g do resíduo foram colocados em tubos *Falcon* e adicionados de 10 mL de água destilada e, em seguida, as amostras foram agitadas por 2 minutos em um agitador de tubos (Phoenix Lufenco, modelo AP 56, Brasil). As suspensões foram centrifugadas a 3000 rpm, durante 10 minutos em centrífuga de bancada (Cientec, CT-5000R, Brasil). O sobrenadante de cada tubo foi descartado e o sedimento úmido teve a massa determinada. A capacidade de absorção de água foi determinada pela razão entre massa de água no sedimento úmido e a massa de matéria seca. A análise foi realizada para seis amostras do resíduo, sendo o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

3.2.3 Desenvolvimento das espumas à base de amido

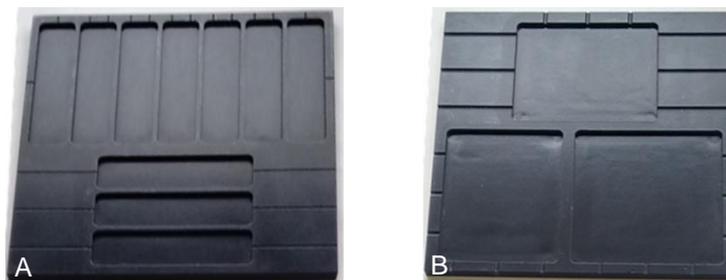
Foram preparadas diferentes formulações de espumas, sendo que o desenvolvimento dessas espumas foi dividido em três etapas: definição da relação amido – água, definição do teor de glicerol e variação da quantidade de resíduo de gergelim incorporada às formulações. Em todas as formulações foram adicionados 1 % (m/m) de estearato de magnésio e 1 % (m/m) de goma guar em relação à massa de sólidos.

Para o preparo da formulação sem adição do resíduo, todos os componentes foram adicionados simultaneamente, seguido pela mistura em agitador mecânico

(Fisatom 713, São Paulo/SP, Brasil) durante 10 minutos. Para o preparo das formulações contendo o resíduo, diferentes quantidades de resíduo e água foram misturadas por 10 minutos em agitador mecânico (Fisatom 710, São Paulo/SP, Brasil). Após, foram adicionados o amido, o estearato de magnésio, a goma guar e o glicerol, seguida pela agitação para mistura da massa por mais 10 minutos. Após obtenção das massas, porções foram colocadas de forma homogênea em moldes pré-aquecidos, os quais foram inseridos em um equipamento de cozimento doméstico (Black&Decker G48, Brasil).

Para a obtenção das amostras de espumas, foram utilizados dois moldes metálicos (Figura 12) com revestimento antiaderente em *teflon*, sendo um dos moldes (Figura 12A) com dimensões de 100 x 25 x 3 mm (comprimento x largura x espessura), a fim de serem obtidas amostras nas dimensões necessárias para a realização dos ensaios mecânicos; e outro (Figura 12B) com dimensões de 80 x 80 x 3 mm (comprimento x largura x espessura) para o desenvolvimento de placas de espumas de amido, a fim de, posteriormente, simular a aplicação dos materiais no armazenamento de alimentos. Ambos os moldes foram confeccionados com aberturas para a saída de vapor. Uma vez nos moldes, os materiais foram desenvolvidos pelo processo de expansão térmica durante 8 minutos e temperatura de 180 ± 10 °C. Ao término, as espumas foram resfriadas por 5 minutos antes de serem removidas do molde, a fim de evitar a retrogradação do amido. Em seguida, foram armazenadas em dessecadores com umidade relativa controlada (53 ± 5 %), em temperatura ambiente, durante 7 dias antes de realizar as caracterizações. Para as caracterizações mais detalhadas em relação às propriedades mecânicas, após o preparo, as amostras foram armazenadas também em umidades relativas de 33 e 90 %.

Figura 12 – Moldes utilizados para o desenvolvimento das espumas.



A – dimensões de cada cavidade do molde: 100 x 25 x 3 mm (comprimento x largura x espessura).
 B – dimensões de cada cavidade do molde: 80 x 80 x 3 mm.

3.2.3.1 Espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água

Para definição da amostra controle, foram avaliadas quatro formulações contendo diferentes proporções de amido e água, conforme apresentado na Tabela 4. As amostras foram avaliadas através das propriedades mecânicas obtidas por ensaios de flexão e da capacidade de absorção de água para 1 minuto de imersão, conforme as metodologias descritas nos itens 3.2.4.12 e 3.2.4.8, respectivamente.

Tabela 4 - Formulações com diferentes proporções de amido e água para definição da amostra controle.

Formulações*	Amido (g/100 g de sólidos)	Água (mL/100 g de sólidos)	Relação amido:água (m/v)
C1	100	186	35:40
C2	100	150	40:60
C3	100	122	45:55
C4	100	100	50:50

*Em todas as formulações foi adicionado 1 % (m/m) de estearato de magnésio, 1 % (m/m) de goma guar e 5 % (m/m) de glicerol (em relação à massa de sólidos).

3.2.3.2 Espumas de amido e de resíduo com diferentes teores de glicerol

A partir da definição da melhor relação amido:água no item 3.2.3.1, foram avaliados diferentes teores de glicerol, variando de 0 a 20 % (m/m), na formulação C4 (Tabela 4). Essa variação também foi avaliada nas formulações das espumas de amido incorporadas com 10 % (m/m) de resíduo de gergelim.

Para a produção das espumas com 10 % de resíduo, foi preparada uma formulação contendo a mesma relação amido-água definida no item 3.2.2.1, e água adicional, proporcional à quantidade de resíduo, foi necessária. Dessa forma, a

formulação foi composta por 90 g de amido/100 g de sólidos, 10 g de resíduo/100 g de sólidos e 127 mL de água.

Assim como no item anterior, a melhor formulação, em relação ao teor de glicerol adicionado, foi definida a partir dos resultados das propriedades mecânicas obtidas por ensaios de flexão e da capacidade de absorção de água das amostras imersas por 1 minuto em água destilada à temperatura ambiente.

3.2.3.3 Espumas de amido com diferentes teores de resíduo de gergelim

Após a definição da melhor relação amido:água e do teor de glicerol para a formulação controle, assim como a definição do teor de glicerol para a formulação contendo resíduo, de acordo com as metodologias apresentadas nos itens 3.2.3.1 e 3.2.3.2, respectivamente, foram desenvolvidas espumas com diferentes teores de resíduo, variando de 0 a 40 %, conforme está apresentado na Tabela 5, a fim de avaliar a influência do resíduo nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas dos materiais obtidos.

Tabela 5 - Formulações para produção das espumas à base de amido de mandioca, glicerol e resíduo de gergelim.

Formulações *	Amido (g/100 g de sólidos)	Resíduo (g/100 g de sólidos)	Glicerol (g/100 g de sólidos)	Água (mL água/100 g de sólidos)
0R	100	-	5	100
10R	90	10	10	127
20R	80	20	10	154
30R	70	30	10	180
40R	60	40	10	207

*Todas as formulações contêm 1 % (m/m) de estearato de magnésio e 1 % (m/m) de goma guar.

A quantidade de água adicional nas formulações contendo o resíduo foi proporcional ao teor do mesmo e foi definida a partir da determinação da capacidade de absorção de água da torta de gergelim.

Neste estudo, testes preliminares avaliaram, ainda, a incorporação de maiores teores de resíduo de gergelim nas formulações (até 60 %), mas as espumas resultantes se apresentaram muito frágeis, dificultando o manuseio e as

caracterizações necessárias. Dessa forma, espumas contendo mais do que 40 % de resíduo de gergelim não foram estudadas na continuidade deste trabalho.

3.2.4 Caracterização das espumas de amido

As espumas produzidas foram caracterizadas em relação à espessura, densidade, morfologia, umidade e substâncias voláteis, parâmetros de cor, perfil de cristalinidade, estrutura química, capacidade de absorção de água em diferentes tempos de imersão, isoterms e cinéticas de sorção de água, hidrofobicidade, a partir do ângulo de contato, e propriedades mecânicas através de ensaios de tração e de flexão segundo as metodologias descritas a seguir.

3.2.4.1 Espessura

Foi utilizado um micrômetro digital (Mitutoyo IP 65, Japão) para determinação da espessura das amostras. Os valores apresentados são as médias de três medidas realizadas em pontos aleatórios para, pelo menos, 10 amostras de cada formulação.

3.2.4.2 Densidade aparente e real e porosidade

A densidade aparente (ρ_a) foi determinada a partir da relação entre a massa (g) e o volume (cm^3) das amostras, utilizando balança com precisão ao décimo de miligrama (Shimadzu ATY 224, Japão) e paquímetro (Lee Tools, China). Os valores apresentados são as médias de 10 resultados para cada formulação.

A densidade real (ρ_r) das espumas foi determinada pela técnica de picnometria em gás hélio no Laboratório de Termodinâmica e Extração Supercrítica (LATESC), do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Foi utilizado um picnômetro de hélio (Accu Pyc II 1340, Micromeritics, Georgia/EUA) constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: a câmara onde a amostra é inserida e a câmara de expansão. Ambas as câmaras são ligadas por uma válvula de expansão. Antes do início da análise a amostra colocada na respectiva câmara, é sujeita a um processo de degaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e umidade que

eventualmente possa conter. Depois que todo o sistema é levado à pressão atmosférica, a câmara de expansão é isolada automaticamente pelo fechamento da válvula de expansão e a câmara que contém a amostra é pressurizada até uma pressão P_1 . Em seguida, a válvula de expansão é aberta automaticamente e, conseqüentemente, ocorre uma redução de pressão para P_2 . Admitindo comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da Equação 3 (SERENO; SILVA; MAYOR, 2007):

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (3)$$

sendo V_a o volume da câmara da amostra, V_e é o volume da câmara de expansão e V_s é o volume do sólido.

A partir do conhecimento do volume do sólido é possível determinar a densidade real dos materiais, sendo que esse resultado é apresentado pelo equipamento. A análise foi realizada preenchendo-se uma cápsula de alumínio com volume conhecido (10 cm^3) com aproximadamente $2/3$ de massa conhecida de amostra. O resultado obtido é expresso como média \pm desvio padrão de dez medições.

Com base nos resultados obtidos referentes às densidades aparente e real, é possível determinar a porosidade (ε) das espumas através da Equação 4:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (4)$$

sendo ε a porosidade, ρ_a é a densidade aparente e ρ_r é a densidade real.

3.2.4.3 Morfologia

A morfologia das espumas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal e da superfície das amostras em um microscópio (Hitachi - TM 3000, Japão) com tensão de aceleração de 12 kV. Para a visualização da seção transversal, as amostras foram fraturadas, após imersão em nitrogênio líquido, para evitar deformação, e colocadas sobre fitas de carbono em suporte de alumínio para a visualização. Essas análises foram realizadas no

Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) do Departamento de Materiais da UFRGS.

A superfície das espumas foi observada também através de microscopia óptica, a fim de detectar possíveis defeitos na estrutura. Para isso, amostras das espumas foram colocadas em lâminas de vidro e visualizadas em microscópio ótico (Opton, modelo TNB-04D, Brasil) em uma magnitude de 40x. O equipamento foi disponibilizado pelo Laboratório de Controle e Integração de Processos (LACIP) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.2.4.4 Teor de umidade e de substâncias voláteis

Os teores de umidade e de substâncias voláteis das espumas à base de amido foram determinados pelo método termogravimétrico de acordo com a metodologia 925.09 da AOAC (2005), conforme descrito no item 3.2.1.1. A determinação do teor de umidade das espumas foi realizada imediatamente após as mesmas serem produzidas. Os ensaios foram realizados em triplicada, sendo os resultados apresentados como a média \pm desvio padrão.

3.2.4.5 Análise colorimétrica

A coloração das espumas foi determinada utilizando um colorímetro de bancada (Color QUEST XE, Hunterlab, USA) disponibilizado pelo Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos (LATEPA) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Os parâmetros de cor foram determinados empregando-se a escala CIELAB, onde a coordenada L^* é uma medida de luminosidade, que varia de 0 (preto) a 100 (branco); a^* é coordenada de cromaticidade, que pode assumir valores negativos (verde) a positivos (vermelho); e a coordenada b^* , que pode variar de valores negativos (azul) a positivos (amarelo). A diferença total de cor (ΔE) foi determinada através da Equação 5:

$$\Delta E = [(L_{espuma} - L_{padrão})^2 + (a_{espuma} - a_{padrão})^2 + (b_{espuma} - b_{padrão})^2]^{0,5} \quad (5)$$

Neste ensaio foram considerados como padrão os parâmetros obtidos para as amostras controle, onde foram realizadas três medidas para cada amostra, sendo 10 amostras por formulação.

3.2.4.6 Perfil de cristalinidade

O perfil de cristalinidade das espumas, do amido e do resíduo foi avaliado por difração de raios-X com um difratômetro (Philips X'Pert MPD, Holanda), utilizando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$ e com velocidade de $0,05^\circ/\text{s}$. As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

3.2.4.7 Estrutura Química

A fim de compreender as interações entre o amido e os aditivos utilizados, as espumas produzidas, o resíduo e o amido foram avaliados por meio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR), em um espectrofotômetro (IRAffinity-1S, Shimadzu, Japão) disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. As espumas foram trituradas, secas a 50°C por 24 horas e, após, mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio por 7 dias antes das análises. Os materiais triturados, o amido e resíduo foram colocados diretamente no suporte para amostras e comprimidos. Os ensaios foram realizados utilizando modo de absorção na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.2.4.8 Capacidade de absorção de água

A capacidade de absorção de água das espumas foi determinada conforme o método de *Cobb* (ABNT, 1999) com adaptações. Amostras das espumas com massa conhecida foram submersas em 100 mL de água destilada por diferentes períodos de tempo (1, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos). Após o período de tempo determinado, as espumas foram retiradas da água e o excesso de água removido com papel absorvente e, em seguida, as massas das espumas foram novamente determinadas.

A capacidade de absorção de água foi determinada pela diferença de massa das amostras e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão do percentual de massa de água absorvida por massa de amostra original. Para a realização do ensaio foram utilizadas cinco amostras para cada formulação, para cada um dos tempos analisados.

3.2.4.9 Isotermas de sorção de umidade

Para a determinação das isotermas de sorção foi utilizado o método gravimétrico, o qual consiste em colocar as amostras em ambientes com umidades relativas conhecidas e constantes, deixando-as até atingir o equilíbrio para determinação da umidade, de acordo com Speiss e Wolf (1987). Para isso, soluções salinas saturadas foram utilizadas no interior de frascos hermeticamente fechados, os quais resultaram em uma umidade relativa de equilíbrio conhecida, a uma determinada temperatura. Os sais utilizados e as respectivas umidades relativas, a 25 °C, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Umidade relativa de equilíbrio de soluções saturadas de sais a 25 °C.

Sal	Umidade relativa (%)
Cloreto de lítio (LiCl)	11,15
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	32,73
Carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)	43,80
Nitrato de magnésio [Mg(NO ₃) ₂]	52,86
Cloreto de sódio (NaCl)	75,32
Cloreto de bário (BaCl ₂)	90,26

Fonte: SPEISS; WOLF (1987).

Para a realização do ensaio, foram utilizadas quatro amostras de aproximadamente 0,5 g de cada formulação avaliada. As amostras, de massa conhecida, foram colocadas em cápsulas de alumínio, com massa previamente determinada, e submetidas à secagem a 50 °C durante 24 horas. Após a secagem, as amostras foram armazenadas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) por 7 dias para a desidratação. Ao término desse período as amostras foram armazenadas em recipientes contendo as diferentes soluções saturadas, a 25 °C, durante 7 dias para alcançar a umidade de equilíbrio.

Com os resultados obtidos, as isotermas foram elaboradas através da construção de um gráfico que relaciona os dados de atividade de água em função da umidade de equilíbrio. Foram selecionados os modelos de GAB (VAN DEN BERG, 1985) e de Oswin (OSWIN, 1946) para a determinação dos parâmetros a partir de regressão não linear dos dados, utilizando o *software Statistica*® 7.0 (Statsoft Inc., USA). Esses dois modelos foram selecionados uma vez que são os principais modelos utilizados para materiais de amido e contemplam uma ampla faixa de atividade de água, conforme apresentado na Tabela 3 (item 2.5.1). A qualidade do ajuste para cada um desses modelos foi avaliada a partir do coeficiente de determinação (R^2) e do erro relativo médio (ERM), determinado pela Equação 6:

$$ERM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|a_{ei} - a_{ci}|}{a_{ei}} \quad (6)$$

sendo N o número de experimentos, a_e são os dados experimentais e a_c são os dados estimados pelo modelo. Os valores de a_e são correspondentes à umidade de equilíbrio experimental enquanto que a_c corresponde à umidade de equilíbrio, calculada através do ajuste dos modelos. Usualmente, um ajuste é considerado adequado quando são obtidos valores de ERM menores do que 10 %.

3.2.4.10 Cinética de sorção de umidade

Assim como para a determinação das isotermas de sorção, foram utilizados quatro amostras de aproximadamente 0,5 g de cada formulação, as quais foram submetidas aos mesmos procedimentos de secagem e desidratação, descritos no item 3.2.4.9. Após o período de desidratação, as amostras foram colocadas nos recipientes hermeticamente fechados, a 25 °C, com umidades relativas de 33, 53 e 90 % para simular condições de armazenamento das espumas de baixa, intermediária e alta umidade relativa. A seguir, foram realizadas medidas das massas das amostras a cada 2 horas de armazenamento (nos períodos de tempo de 2, 4 e 6 horas) e, posteriormente, foram realizadas medidas após 24, 30, 48, 54, 72, 78, 144, 150 e 168 horas de armazenamento.

3.2.4.11 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico das espumas de amido foi mensurado por meio da medida de ângulo de contato, realizada através do método da gota séssil com a utilização de um goniômetro (KRÜSS, Hamburgo, Alemanha), disponibilizado pelo Laboratório de Fotoquímica e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS. Uma gota (5 µL) de água deionizada foi colocada sobre a superfície da amostra, utilizando uma microseringa, e os valores de ângulo de contato foram medidos com auxílio do *software Drop Shape Analysis (DSA 4)*. As medidas foram realizadas em triplicata para cada uma das formulações, instantaneamente e após 1 e 5 minutos de aplicação da gota.

3.2.4.12 Propriedades mecânicas

A fim de avaliar as propriedades mecânicas das espumas de amido, foram realizados ensaios de flexão e de tração em um texturômetro (TA.XT2i, *Stable Micro Systems*, Reino Unido), utilizando uma célula de carga de 50 N. Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS.

Antes da execução dos ensaios as amostras com dimensões de 2,5 x 10 cm foram armazenadas durante 7 dias em diferentes condições de umidade relativa de 33, 53 e 90 %, a fim de avaliar a influência da umidade de armazenamento nas propriedades mecânicas do material fabricado.

Os ensaios de tração foram realizados conforme a norma ASTM D 638–02a (ASTM, 2003), com separação entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de 2 mm/s. A partir dos ensaios, foram obtidas curvas de tensão x deformação, sendo possível determinar os valores da máxima resistência à tração, percentual de alongação na ruptura e do módulo de elasticidade ou módulo de Young. Os ensaios de flexão foram realizados pelo método de flexão em três pontos, de acordo com a norma ASTM D 790-02 (ASTM, 2002), com separação dos apoios de 4,5 cm. As espumas foram deformadas até a ruptura e, com os dados obtidos, foram calculados a máxima resistência à flexão, alongação na ruptura e o módulo de elasticidade na flexão.

Os ensaios foram realizados para 10 amostras de cada formulação, sendo que os valores apresentados são as médias dos mesmos. Os ensaios de tração e flexão também foram realizados para amostras de bandejas comerciais de EPS para fins de comparação com o material fabricado neste trabalho.

3.2.5 Determinação das propriedades das espumas contendo 20 % de resíduo e armazenadas a 5 °C

As espumas de amido de mandioca, contendo 20 % de resíduo de gergelim, foram caracterizadas em relação às isotermas e cinética de sorção de umidade e quanto às propriedades de flexão, após serem armazenadas a 5 °C, com a finalidade de avaliar o efeito da temperatura de armazenamento nessas propriedades. Na Tabela 7 está apresentada a umidade relativa de cada solução saturada utilizada a 5 °C.

Tabela 7 – Umidade relativa de equilíbrio das soluções saturadas de sais a 5 °C.

Sal	Umidade relativa (%)
Cloreto de lítio (LiCl)	11,26
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	33,60
Carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)	43,13
Nitrato de magnésio [Mg(NO ₃) ₂]	58,86
Cloreto de sódio (NaCl)	75,65
Cloreto de bário (BaCl ₂)	93,00

Fonte: Greenspan (1977) e Rockland (1960).

A determinação da isoterma e da cinética de sorção de umidade, a 5 °C, foi realizada conforme descrito nos itens 3.2.4.9 e 3.2.4.10, respectivamente. Assim como para a temperatura de 25 °C, a cinética de sorção de umidade das espumas foi avaliada para três diferentes condições de umidade relativa de armazenamento: baixa, intermediária e alta (34, 59 e 93 %). As propriedades mecânicas foram obtidas através de ensaios de flexão em 3 pontos, de acordo com a metodologia citada no item 3.2.4.12, após armazenamento das amostras a 5 °C, durante 7 dias em diferentes umidades relativas (34, 59 e 93 %).

3.2.6 Aplicação das espumas para o armazenamento de alimentos com diferentes teores de umidade

A fim de testar a aplicabilidade das espumas produzidas com 20 % de resíduo de gergelim, em comparação à amostras comerciais de EPS, foi avaliado o armazenamento de dois alimentos com diferentes teores de umidade: bolo e brócolis.

O bolo e os brócolis utilizados foram adquiridos no comércio local. Na Tabela 8 estão apresentados a composição, o teor de umidade e as datas de distribuição e validade do bolo utilizado para o estudo.

Tabela 8 – Composição, teor de umidade e datas de distribuição e de validade do bolo inglês utilizado para os testes de aplicação.

Ingredientes
Farinha de trigo enriquecida com ferro e ácido fólico
Açúcar
Óleo de soja
Ovos pasteurizados
Soro de leite em pó
Amido de milho
Fermento químico
Conservadores propionato de cálcio e sorbato de potássio
Aroma de baunilha
Teor de umidade: 23,1 ± 0,6 %
Data de distribuição: 14/08/2016
Data de validade: 21/08/2016

Os brócolis (*Brassica oleracea var. italica*) apresentavam teor de umidade de 91,1 ± 0,4 % e datas de envase e de validade de 14/08/2016 e 21/08/2016, respectivamente.

Amostras de 20 g de bolo ou de brócolis foram acondicionadas nas espumas à base de amido de mandioca e com 20 % de resíduo de gergelim e de EPS, em triplicata, e envoltas com filme de PVC e avaliadas por 9 dias. As amostras de bolo embaladas foram armazenadas a temperatura ambiente (19 ± 2 °C e umidade relativa de 66 ± 6 %), enquanto que o brócolis foi mantido sob refrigeração, a 5 °C e umidade relativa de 17 ± 4.

3.2.6.1 Caracterização das embalagens e dos alimentos durante o período de armazenamento

As embalagens, assim como os alimentos, foram caracterizados ao longo do período de armazenamento, sendo que as análises ocorreram em 0, 3, 6 e 9 dias. A fim de comparar as propriedades dos materiais fabricados neste trabalho com o EPS comercial no armazenamento dos alimentos, foram realizadas as caracterizações listadas a seguir:

i) Variação de massa do sistema (embalagem + alimento)

A variação da massa do conjunto (embalagem + alimento) foi determinada através da determinação da mesma em balança com precisão de 0,001g durante o período de armazenamento avaliado. Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão do percentual de perda de massa em função do tempo de armazenamento.

ii) Determinação da umidade dos alimentos e das embalagens

Após o tempo de armazenamento avaliado (0, 3, 6 e 9 dias) foi determinado o teor de umidade das espumas desenvolvidas, do EPS e dos alimentos. A determinação da umidade foi realizada pelo método termogravimétrico por secagem em estufa a 105 °C, descrito no item 3.2.1.1.

iii) Propriedades mecânicas – ensaios de flexão

Ao longo do tempo de armazenamento foram avaliadas as propriedades de flexão das embalagens, a fim de verificar a influência dos alimentos armazenados nas propriedades mecânicas dos materiais. Os ensaios de flexão em 3 pontos foram realizados conforme descrito no item 3.2.4.12.

3.2.7 Análise estatística

Os resultados obtidos para espessura, densidade, umidade, parâmetros de cor, propriedades mecânicas e capacidade de absorção de água das espumas, bem

como os resultados relacionados às propriedades determinadas na etapa de aplicação dos materiais (teor de umidade, perda de massa e propriedades de flexão), foram avaliados através da análise de variância e teste de comparação de médias de Tukey ($p \leq 0,05$) utilizando o *software Statistica*® 7.0 (Statsoft Inc., USA).

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta o detalhamento e a discussão dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são apresentados os resultados referentes às caracterizações das matérias-primas e, a seguir, as caracterizações das espumas desenvolvidas para cada uma das etapas da pesquisa, bem como os resultados dos testes de aplicação das espumas desenvolvidas no armazenamento de alimentos, em comparação a amostras comerciais de EPS.

4.1 Caracterização do amido de mandioca

O amido de mandioca utilizado no desenvolvimento da pesquisa foi caracterizado em relação aos teores de amilose, amilopectina, teor de umidade e substâncias voláteis e teor de resíduo mineral fixo (cinzas), sendo os resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Teor de amilose, amilopectina, umidade e cinzas do amido de mandioca.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)
Amilose	26 ± 1
Amilopectina	74 ± 1
Umidade	12,71 ± 0,06
Cinzas	0,165 ± 0,002

O amido de mandioca apresentou teor de amilose de 26 %, valor mais elevado do que o relatado pela literatura (18 %) (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). Conforme mencionado por Curvelo-Santana, Ehrhardt e Tambourgi (2010), o teor de amilose do amido de mandioca pode variar de 16,7 a 25 %, sendo que o valor encontrado neste trabalho pode ser considerado próximo ao limite superior citado por esses autores. O teor de amilose do amido influencia nas condições do processo para a obtenção das espumas, como o tempo necessário para a formação da espuma, e nas propriedades das mesmas. Conforme Shogren et al. (1998) amidos com menores teores de amilose e, conseqüentemente,

maiores teores de amilopectina gelatinizam e expandem mais rapidamente reduzindo o tempo necessário do processo e resultando em espumas com melhores propriedades de expansão e menores densidades. Esse fato pode ser associado à estrutura linear e de cadeias longas da amilose que podem retardar o inchamento dos grânulos de amido (SHOGREN et al., 1998).

O teor de umidade do amido foi de aproximadamente 13 %, estando em conformidade com a legislação brasileira, que estabelece umidade máxima de 18 % para amido ou fécula de mandioca (ANVISA, 2005). O amido utilizado apresentou ainda um pequeno teor de cinzas de $0,165 \pm 0,002$ % em conformidade com a legislação brasileira que define uma quantidade máxima de 0,5 % para o amido de mandioca do tipo polvilho doce, o qual foi utilizado neste estudo (ANVISA, 1978).

4.2 Caracterização do resíduo de gergelim

Neste item são apresentados os resultados obtidos para a caracterização de amostras do resíduo de gergelim em relação ao tamanho de partículas, composição centesimal e capacidade de absorção de água.

4.2.1 Análise granulométrica

A partir da análise granulométrica de amostras trituradas do resíduo de gergelim por difração a laser, foi determinado que as partículas apresentaram um diâmetro médio de 608 μm .

4.2.2 Composição centesimal

Na Tabela 10 está apresentada a composição centesimal da torta (resíduo) de gergelim proveniente da prensagem a frio das sementes de gergelim para obtenção do óleo.

Tabela 10 - Composição centesimal da torta de gergelim.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)
Umidade	6,9 ± 0,1
Cinzas	7,898 ± 0,001
Lipídios	26,8 ± 0,5
Proteínas	38,06
Carboidratos ⁽¹⁾	6,90
Fibras solúveis	<0,5
Fibras insolúveis	19,8
Celulose	3,71
Hemicelulose ⁽²⁾	14,93
Lignina	1,16

⁽¹⁾ Carboidratos determinado por diferença.

⁽²⁾ Hemicelulose determinado por diferença.

A partir dos resultados, verificou-se que o teor de proteínas (38,06 %) e de fibras insolúveis (19,8 %) da torta de gergelim utilizada neste estudo foram maiores do que os apresentados por Mohdaly et al. (2011), que relataram teores de proteínas e fibras de 23,7 e 10,8 %, respectivamente, porém foram similares aos encontrados por Nascimento et al., (2012) para torta de gergelim semi-desengordurada, que apresentou 35 % de proteínas e 22,7 % de fibras alimentares totais.

Estudos desenvolvidos por Mello e Mali (2014) mostraram que a adição de 10 % (m/m) de bagaço de malte, contendo 13,6 ± 0,8 % e 61,83 ± 0,99 % de proteínas e fibras insolúveis, respectivamente, resultou em espumas à base amido de mandioca com propriedades mecânicas consideradas comparáveis às amostras comerciais de EPS, mesmo apresentando alterações com o aumento da umidade relativa de armazenamento. Além disso, ocorreu redução na higroscopicidade das espumas com 10 % de bagaço de malte. Salgado et. al (2008) observaram que a adição de proteínas alterou o efeito hidrofílico das fibras em espumas à base de amido de mandioca. Sendo assim, o maior teor de proteínas e menor teor de fibras insolúveis do resíduo de gergelim, em comparação ao bagaço de malte, pode sugerir redução da hidrofiliabilidade das espumas desenvolvidas com esse aditivo. Tem-se ainda, no resíduo de gergelim, uma fração representativa de lipídios que, por serem compostos hidrofóbicos, podem melhorar a resistência à umidade das espumas, assim como Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014) observaram com a adição de óleo de palma em espumas de amido de mandioca.

4.2.3 Capacidade de absorção de água

Com a finalidade de determinar a quantidade de água que seria necessário adicionar à formulação contendo o resíduo para hidratação do material, foi determinada a capacidade de absorção de água do mesmo. A capacidade de absorção de água do resíduo de gergelim está relacionada, principalmente, à presença predominante de fibras e proteínas em sua composição. As fibras possuem capacidade de hidratação que pode estar associada ao conteúdo de celulose e hemicelulose, os quais são componentes hidrofílicos, enquanto que a quantidade de água associada às proteínas está relacionada, principalmente, com o perfil de aminoácidos e aumenta com o número de resíduos de aminoácidos com grupos carregados (interações íon-dipolo), além de ser dependente da conformação das moléculas, condições de temperatura e pH e da concentração de proteínas (MOURE et al., 2006). As proteínas incham e se ligam mais às moléculas de água acima e abaixo do seu pH isoelétrico em virtude do aumento da carga líquida e das forças repulsivas, sendo em um pH de 9 – 10 a maior capacidade de absorção de água da maioria das proteínas (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). Além disso, a capacidade das proteínas de ligar água pode reduzir com o aumento da temperatura devido à diminuição das ligações de hidrogênio e redução da hidratação dos grupos iônicos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008).

A torta de gergelim utilizada neste estudo apresentou capacidade de absorção de água de $3,7 \pm 0,2$ g de água.g⁻¹ amostra seca, enquanto que Bukya e Vijayakumar (2013) relataram aproximadamente 0,84 g de água.g⁻¹ amostra seca. O maior valor encontrado neste trabalho pode estar associado à maior concentração de fibras insolúveis presentes no resíduo utilizado (19,8 %) em comparação ao relatado pelos autores supracitados (2,36 %).

4.3 Definição dos parâmetros do processo de expansão térmica

Para a obtenção das espumas foi definido, com base em experimentos preliminares, o tempo de 8 minutos e a temperatura de 180 ± 10 °C para o processo de expansão térmica. Essa relação tempo-temperatura foi adequada para a produção das espumas de todas as formulações, sendo o menor tempo necessário para cessar a saída de vapor das espumas, na temperatura utilizada.

Além disso, as espumas foram resfriadas por 5 minutos, mantendo o equipamento de cozimento fechado, antes de removê-las do molde. O tempo de resfriamento foi necessário, uma vez que se removidas rapidamente do molde ainda quente foi observada, principalmente nas espumas à base de amido de mandioca (controle), uma retração do material final. Esse comportamento pode ser associado ao resfriamento rápido da espuma que pode resultar em um reordenamento e parcial recristalização das moléculas a partir da reaproximação das moléculas de amido através de ligações de hidrogênio e consequente expulsão das moléculas de água (ZHU, 2015). Nas espumas contendo o resíduo de gergelim não foi observado esse comportamento. Esse fato pode sugerir que a adição do resíduo, o qual possui características hidrofílicas conforme observado a partir dos resultados de capacidade de absorção e água do mesmo, pode atuar restringindo o processo de retrogradação das espumas.

4.4 Avaliação das propriedades das espumas com diferentes concentrações de amido e água

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados referentes às propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de flexão e à capacidade de absorção de água para 1 minuto de imersão das espumas desenvolvidas a partir de formulações contendo diferentes concentrações de amido e água.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas na flexão e capacidade de absorção de água (CAA) das espumas desenvolvidas a partir de formulações com diferentes concentrações de amido e água.

Formulações (amido:água)	Resistência à flexão (MPa)	Alongamento na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	CAA para 1 min de imersão (%)
C1 (35:45)	2,7 ± 0,5 ^b	2,3 ± 0,6 ^a	306 ± 56 ^b	174 ± 18 ^a
C2 (40:60)	6 ± 1 ^a	1,9 ± 0,4 ^a	545 ± 70 ^a	90 ± 23 ^b
C3 (45:55)	6,7 ± 0,9 ^a	1,3 ± 0,4 ^{a,b}	647 ± 121 ^a	96 ± 13 ^b
C4 (50:50)	7 ± 1 ^a	1,0 ± 0,2 ^b	724 ± 72 ^a	33 ± 4 ^c

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

O aumento da concentração de amido nas formulações resultou em maiores valores de resistência à flexão e do módulo de elasticidade na flexão, assim como

observado por Glenn, Orts e Nobes (2001) para espumas de amido de diferentes fontes. Espumas desenvolvidas a partir de formulações com maiores concentrações de sólidos apresentaram uma redução no alongamento na flexão. As espumas C2, C3 e C4, as quais foram produzidas com 40, 45 e 50 % (m/v) de amido, respectivamente, não apresentaram diferenças significativas nas propriedades mecânicas. A capacidade de absorção de água das espumas variou de 33 a 174 %, exibindo uma redução com o aumento da quantidade de amido na formulação. A espuma contendo 50 % (m/v) de amido (C4) apresentou capacidade de absorção de água de 33 %, sendo a menor dentre as formulações avaliadas. Essa redução na capacidade de absorção de água com o aumento da quantidade de sólidos na formulação também foi observada por Stoffel (2015), onde espumas desenvolvidas com maiores concentrações de amido apresentaram maior densidade, possivelmente devido à menor quantidade de espaços vazios no interior das espumas. Esse fato pode estar associado com a redução da capacidade de absorção de água dos materiais. Dessa forma, a proporção de 50:50 (m/v) amido:água da formulação C4 foi selecionada para as próximas etapas.

4.5 Avaliação do teor de glicerol adicionado nas espumas de amido e nas espumas de amido incorporadas com 10 % de resíduo

Os resultados de resistência à flexão, alongamento e módulo de elasticidade na flexão, e a capacidade de absorção de água para 1 minuto de imersão das espumas de amido e das espumas incorporadas com 10 % do resíduo de gergelim com diferentes teores de glicerol nas formulações estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Influência do teor de glicerol adicionado nas formulações das espumas de amido de mandioca com proporção amido-água de 50:50 (m/v).

Teor de glicerol (% m/m)	Espumas de amido (50:50, m/v)			
	Resistência à flexão (MPa)	Alongamento na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	CAA para 1 min de imersão (%)
0	6 ± 1 ^b	1,0 ± 0,1 ^b	619 ± 52 ^b	40 ± 3 ^a
5	5 ± 1 ^b	1,4 ± 0,2 ^a	417 ± 85 ^c	28 ± 5 ^b
10	4,75 ± 0,09 ^b	0,93 ± 0,09 ^b	599 ± 90 ^b	22 ± 6 ^{b,c}
15	6 ± 1 ^b	0,63 ± 0,08 ^b	617 ± 70 ^b	22 ± 1 ^{b,c}
20	10 ± 1 ^a	0,8 ± 0,2 ^b	983 ± 21 ^a	18 ± 1 ^c

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

Primeiramente analisou-se a influência do teor de glicerol na formulação das espumas à base de amido de mandioca com a proporção amido-água (50 %, m/v) definida na primeira etapa do trabalho. A partir dos resultados obtidos, observou-se que não houve variação significativa na resistência à flexão com o aumento do teor de glicerol até 15 % (m/m). Quando foi adicionado 20 % (m/m) do aditivo, houve um aumento significativo nesse parâmetro. Além disso, para esse teor de glicerol verificou-se também um aumento no módulo de elasticidade na flexão, o que pode ser um indicativo de que as espumas se tornaram mais rígidas. Esse fato pode estar associado à menor expansão do material observada e, também, devido a uma visível migração do glicerol para a superfície do material formado, resultando no efeito inverso do glicerol nos materiais. Essa possível separação de fases pode ser consequência da miscibilidade parcial do sistema amido-glicerol. Bertuzzi, Gottifredi e Armada (2012) observaram uma separação de fases similar em filmes de amido de milho com maiores teores de glicerol (45 %, m/m).

Em relação ao alongamento na flexão das espumas de amido, foi observado um aumento significativo no parâmetro quando se utilizou 5 % (m/m) de glicerol. Esse resultado aliado ao menor módulo de elasticidade na flexão encontrado para essa formulação indica que essas espumas foram menos rígidas e mais flexíveis do que as demais, apresentando melhor combinação das propriedades mecânicas. Em outros estudos foi verificado, a partir de ensaios de tração, um aumento no percentual de alongação de 0,8 a 3,5 % com a adição de 0 a 5 % de glicerol, respectivamente (BOONCHASURIYA; CHUNGSIRIPORN, 2011).

A adição de 5 a 15 % de glicerol não influenciou significativamente na capacidade de absorção de água das espumas de amido. A partir dos resultados encontrados, o teor de glicerol de 5 % (m/m) foi escolhido para a composição da formulação denominada como controle ou 0R, com relação amido-água de 50:50 (m/v). Essa definição foi baseada no teor de glicerol que resultou em espumas com melhor combinação das propriedades mecânicas (maior alongamento e menor módulo de elasticidade na flexão) e capacidade de absorção de água.

O teor de glicerol foi avaliado também para as formulações adicionadas de 10 % (m/m) de resíduo de gergelim, conforme está exposto na Tabela 13. Foi escolhido esse percentual de resíduo para avaliar a influência da presença do glicerol, pois é a mínima concentração que foi avaliada na terceira etapa deste trabalho.

Tabela 13 - Influência do teor de glicerol nas formulações das espumas à base de amido de mandioca incorporadas com 10 % (m/m) de resíduo de gergelim.

Teor de glicerol (% m/m)	Espumas de amido + 10 % (m/m) de resíduo			
	Resistência à flexão (MPa)	Alongamento na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	CAA para 1 min de imersão (%)
0	8 ± 1 ^a	0,62 ± 0,09 ^b	1233 ± 67 ^a	34 ± 7 ^{a,b}
5	5 ± 3 ^{a,b}	0,60 ± 0,04 ^b	586 ± 35 ^{b,c}	32 ± 5 ^{a,b}
10	5 ± 1 ^b	0,96 ± 0,03 ^a	651 ± 90 ^{b,c}	34 ± 8 ^{a,b}
15	3,8 ± 0,7 ^b	0,9 ± 0,1 ^a	510 ± 90 ^c	44 ± 4 ^a
20	5,0 ± 0,7 ^b	0,71 ± 0,03 ^{a,b}	747 ± 82 ^b	27 ± 8 ^b

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

A adição do glicerol, em geral, não resultou em mudanças significativas na resistência à flexão dos materiais obtidos. No entanto, o glicerol influenciou significativamente o alongamento e o módulo de elasticidade na flexão, sendo que espumas desenvolvidas a partir de formulações com 10 e 15 % do plastificante apresentaram maiores percentuais de alongação, e a adição do glicerol resultou na redução do módulo de elasticidade, indicando que as espumas se tornaram menos quebradiças na presença do plastificante. Além disso, de forma geral, o teor de glicerol não influenciou na capacidade de absorção de água das espumas contendo 10 % (m/m) de resíduo quando imersas em água destilada por 1 minuto.

A partir dos resultados descritos, foi definido a utilização de 10 % de glicerol nas formulações das espumas com a presença do resíduo de gergelim. O teor de glicerol foi mantido constante para as diferentes formulações contendo o resíduo, a fim de avaliar a influência do aumento do teor desse aditivo nas propriedades das espumas. Foi selecionado para essas formulações o teor de 10 % de glicerol, uma vez que foi a menor concentração necessária para resultar em espumas mais flexíveis e menos rígidas, observadas pelo aumento do alongamento de ruptura e redução no módulo de elasticidade na flexão das espumas à base de amido e 10 % de resíduo de gergelim.

Após definição da formulação controle, bem como do teor de glicerol a ser utilizado nas formulações com o resíduo de gergelim, a seguir são apresentados os resultados onde foi avaliada a influência do teor de resíduo nas propriedades das espumas produzidas.

4.6 Avaliação das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim

Essa etapa foi desenvolvida a fim de investigar os efeitos da incorporação do resíduo ou torta de gergelim nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas das espumas à base de amido de mandioca.

Na Tabela 14 estão apresentadas as composições das diferentes formulações avaliadas. O percentual limite de resíduo foi definido com base em estudos preliminares, a partir dos quais foi possível notar que espumas contendo mais do que 40 % (m/m) de resíduo se tornaram muito quebradiças, dificultando o manuseio e a realização das caracterizações necessárias.

A quantidade de água utilizada em cada formulação foi diretamente relacionada ao conteúdo de resíduo adicionado, mantendo constante a relação amido-água, definida na primeira etapa do estudo, conforme está apresentado na Tabela 14. A fração de água adicional para as formulações foi definida com base na quantidade de água necessária para hidratação do resíduo, determinada a partir da capacidade de absorção de água dessa matéria-prima, conforme apresentado no item 4.2.3.

Tabela 14 - Formulações para o desenvolvimento das espumas à base de amido de mandioca, glicerol e resíduo de gergelim.

Formulações *	Amido (g/100 g de sólidos)	Resíduo (g/100 g de sólidos)	Glicerol (g/100 g de sólidos)	Relação água (mL/mL) (água relacionada ao amido/água relacionada ao resíduo)
0R	100	-	5	100/0
10R	90	10	10	90/37
20R	80	20	10	80/74
30R	70	30	10	70/110
40R	60	40	10	60/147

*Todas as formulações contêm 1 % (m/m) de estearato de magnésio e 1 % (m/m) de goma guar.

4.6.1 Caracterização das espumas à base de amido de mandioca e resíduo de gergelim

A seguir estão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações das espumas de amido e incorporadas com diferentes teores do resíduo de gergelim. Além disso, nesta seção estão apresentados os resultados obtidos para as propriedades mecânicas e densidade aparente de amostras de bandejas comerciais de EPS.

4.6.1.1 Espessura, densidade aparente e real e porosidade

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados referentes à espessura, densidades aparente e real e porosidade das espumas desenvolvidas à base de amido de mandioca com diferentes teores do resíduo de gergelim.

Tabela 15 – Espessura, densidade aparente e real e porosidade das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Espessura (mm)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade real (g/cm ³)	Porosidade (%)
0R	4,1 ± 0,5 ^a	0,30 ± 0,02 ^a	1,016 ± 0,001	70 ± 2
10R	4,0 ± 0,3 ^a	0,26 ± 0,03 ^b	1,539 ± 0,002	83 ± 2
20R	3,6 ± 0,2 ^b	0,26 ± 0,02 ^b	1,415 ± 0,002	81 ± 1
30R	3,4 ± 0,2 ^c	0,25 ± 0,02 ^b	1,440 ± 0,002	83 ± 1
40R	3,3 ± 0,2 ^c	0,23 ± 0,01 ^c	1,474 ± 0,002	84 ± 1

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

A espessura das espumas variou entre 4,1 e 3,3 mm (Tabela 15), sendo que o teor de resíduo das formulações influenciou significativamente nesse parâmetro, uma vez que o aumento do teor do mesmo resultou em uma diminuição da espessura das amostras. Isso pode estar associado à menor expansão do volume da massa contendo o resíduo, indicada pelo aumento da densidade real, o que possivelmente está relacionado à fração lignocelulósica do aditivo incorporado. A redução da espessura pode ser associada ainda ao menor teor de sólidos nas formulações contendo resíduo devido à maior quantidade de água adicionada nessas formulações (Tabela 14).

A densidade aparente das espumas variou de 0,30 a 0,23 g/cm³, para as espumas contendo 0 % (0R) e 40 % (40R) de resíduo, respectivamente, apresentando uma redução de densidade aparente com o aumento da adição do resíduo. Essa tendência também foi observada por Glenn, Orts e Nobes (2001) em espumas de amido de diferentes fontes (trigo, milho, batata e mandioca) e fibras de celulose, as quais apresentaram variação na densidade de 0,082 a 0,411 g/cm³, e por Vercelheze et al. (2012) para bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar, com variação de 0,21 a 0,28 g/cm³. Os aditivos, possivelmente, atuam como materiais de reforço e melhoram a capacidade de formação de espumas da pasta de amido, o que torna os materiais mais expansíveis e com maiores células internas (VERCELHEZE et al., 2012). Esse fato pode ser visualizado na micrografia da seção transversal das amostras (Figura 13) e está em concordância com o aumento da porosidade das espumas adicionadas de resíduo de gergelim.

Os valores para a densidade aparente das espumas desenvolvidas neste trabalho foram maiores do que a encontrada para o EPS comercial (0,04 g/cm³). Por outro lado, os valores observados foram menores do que aqueles relatados por Mello e Mali (2014) para espumas de amido de mandioca e bagaço de malte, que variaram de 0,415 a 0,450 g/cm³, valores sem diferenças significativas com a adição de 0 a 20 % (m/m) do bagaço.

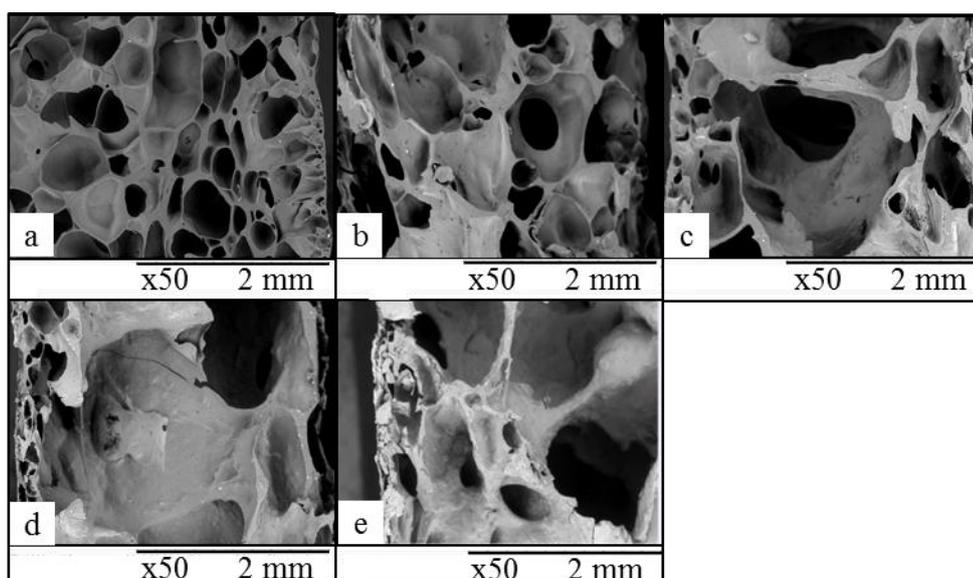
A densidade das espumas influencia nas propriedades mecânicas, conforme visualizado por Shogren et al. (1998), em que espumas com menores densidades apresentaram maior flexibilidade e menor rigidez. Glenn et al. (2001) observou que espumas desenvolvidas a partir de formulações contendo menores concentrações

de amido (menor do que 35 %) apresentaram densidade próxima ao EPS, no entanto, resultou em espumas quebradiças e com baixa resistência à tração. Além disso, conforme citado na seção 4.4, a redução da concentração de amido nas formulações ocasiona maior absorção de umidade pelas espumas. Dessa forma, devido aos diferentes tipos de polímeros utilizados para a produção das espumas de amido e de EPS, têm-se dificuldade em obter materiais com densidade comparáveis, sendo importante encontrar materiais à base de amido, que mesmo com maior densidade do que as amostras comerciais, apresentem propriedades mecânicas similares e, principalmente, resistência à umidade para que possam ser aplicados sem restrições na indústria alimentícia.

4.6.1.2 Morfologia

A fim de avaliar como a adição do resíduo de gergelim influenciou nas propriedades de expansão das espumas, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal e da superfície desses materiais, conforme apresentado nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Na Figura 14 também são apresentadas as imagens da superfície obtidas através de microscopia óptica.

Figura 13 – Micrografias, obtidas por MEV, da seção transversal das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: a) 0 % (0R); b) 10 % (10R); c) 20 % (20R); d) 30 % (30R) e e) 40 % (40R). Ampliação: 50x.

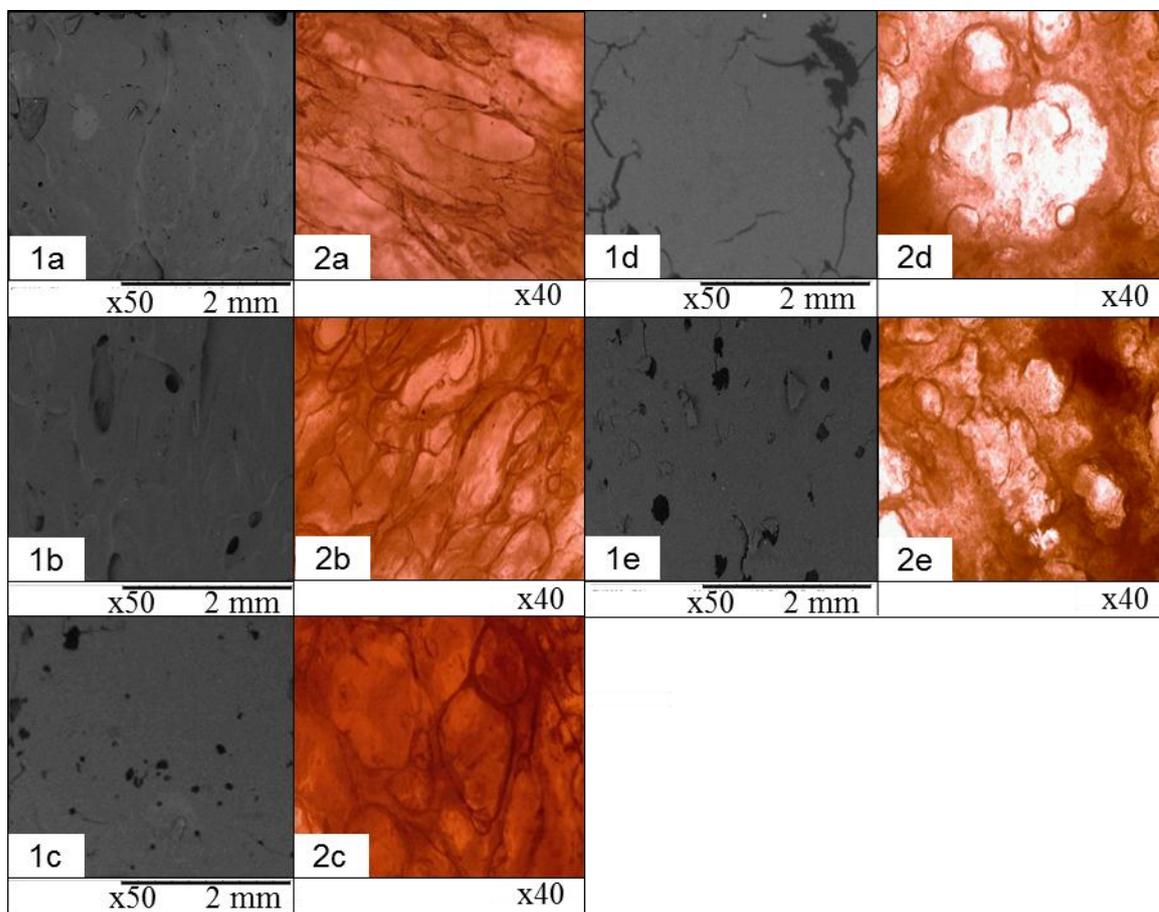


A partir das micrografias da seção transversal, é possível observar que as espumas apresentaram uma estrutura do tipo “sanduíche”, onde há a presença de camadas externas mais densas, com a presença de menores células, enquanto que a estrutura interna é menos densa com a presença de células maiores. Essa estrutura também foi visualizada por Cinelli et al. (2006), Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014), Pornsuksomboon et al. (2016), entre outros. Isso pode estar associado ao fato de que a massa de amido ao entrar em contato com o molde quente rapidamente gelatiniza e seca, prevenindo uma maior expansão do material próximo à superfície (SALGADO et al., 2008). Além disso, a presença de células maiores no interior das espumas pode estar associada à evaporação e saída do vapor de água através do molde que causa a ruptura das células (CINELLI et al., 2006; SALGADO et al., 2008).

As espumas controle (0R), conforme apresentado na Figura 13-a, apresentaram células menores e bem distribuídas no seu interior, enquanto que, com o aumento do teor de resíduo, ocorreu o aumento das células internas das espumas (Figuras 13: b – e), indicando uma melhor expansão desses materiais. Essa diferença na estrutura interna das espumas está em concordância com o aumento da porosidade e redução da densidade aparente com a adição do resíduo (Tabela 15). POLAT et al. (2013) observaram comportamento similar quando foi incorporado caulim, cera de abelha ou fibras em espumas de amido de milho modificado, sugerindo que a incorporação desses aditivos melhorou a capacidade de formação de espuma dos materiais, sendo essa hipótese reforçada pela redução da densidade dos mesmos.

Com base nos resultados descritos, é possível que a adição do resíduo de gergelim tenha melhorado a capacidade de expansão da massa de amido, resultando em paredes das células mais resistentes ao colapso durante a evaporação da água que ocorre no processo de expansão térmica. Sendo assim, o resíduo provavelmente agiu como um material de reforço e, aliado à maior proporção de água presente nas formulações contendo o aditivo, resultou em espumas com melhores propriedades de expansão. Vercelheze et al. (2012) observaram que as amostras com maior expansão foram aquelas que, além de conter aditivos (fibras e/ou nanoargilas), continham maiores concentrações de água nas formulações.

Figura 14 – Micrografias, obtidas por MEV, da superfície (1) das espumas de amido produzidas com diferentes teores de resíduo. Ampliação: 50x. (2) Imagens das espumas obtidas através do microscópio óptico, ampliação de 40x. a) 0 % (0R); b) 10 % (10R); c) 20 % (20R); d) 30 % (30R) e e) 40 % (40R).



Em relação às imagens das superfícies das espumas (Figura 14: 1a – e), constatou-se a presença de vazios que podem ter sido provocados por bolhas de vapor, as quais contraem e quebram durante a etapa de secagem (SALGADO et al., 2008). Foram observadas algumas não uniformidades nas espumas controle (0R) e na espuma contendo 10 % do resíduo (10R) (Figuras 14: 1a – b, respectivamente). Mesmo com a presença de vazios as espumas com 20 % de resíduo (Figura 14 – 1c) foram as que apresentaram a superfície mais suave e com menos imperfeições. Espumas com teores de resíduo de 30 e 40 % (30R e 40R) (Figuras 14: 1c – d, respectivamente) apresentaram maiores defeitos na superfície, observados pela presença de algumas fissuras. Esses defeitos foram claramente visíveis a partir das imagens obtidas por microscopia óptica (Figura 14: 2c – d), onde as espumas com maiores teores do resíduo (30R e 40R) apresentaram zonas com maior passagem

de luminosidade, evidenciando os defeitos. A maior presença de defeitos nas espumas 30R e 40R dificulta a aplicação das mesmas.

Dessa forma, a adição de 20 % de resíduo (20R) foi a máxima concentração dentre as avaliadas que resultou em espumas com boa expansão e menos imperfeições. A presença de maiores defeitos nas espumas 30R e 40R dificulta a aplicação das mesmas, assim como pode interferir nas propriedades mecânicas e até mesmo dificultar o manuseio dos materiais.

4.6.1.3 Teor de umidade e substâncias voláteis

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de umidade e substância voláteis das espumas com diferentes formulações, logo após serem produzidas pelo processo de expansão térmica.

Tabela 16 - Teor de umidade das espumas logo após serem produzidas pelo processo de expansão térmica.

Amostras	Teor de umidade (%)
0R	1,2 ± 0,1 ^a
10R	1,2 ± 0,1 ^a
20R	0,88 ± 0,06 ^a
30R	0,88 ± 0,04 ^a
40R	1,1 ± 0,2 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

A partir dos resultados, observou-se que não houve diferença no teor de umidade das espumas desenvolvidas a partir das diferentes formulações. Isso indica que os parâmetros definidos para o processo, tempo de 8 minutos e temperatura de 180 °C, foram adequados para a produção das espumas das diferentes formulações avaliadas.

Além disso, diversos autores citam que ao final do processo de expansão térmica são obtidas espumas com teor de umidade de cerca de 2 %. Dessa forma, pode-se sugerir que as espumas desenvolvidas neste estudo apresentaram teor de umidade em concordância com o processo.

4.6.1.4 Análise colorimétrica

O aspecto visual, especialmente a cor, das espumas desenvolvidas é de suma importância para a aceitação dos consumidores em relação ao material proposto, bem como na inserção desses materiais no mercado, e na utilização destes como embalagens para alimentos. Dentro deste contexto, a cor é uma propriedade básica que necessita ser avaliada.

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados obtidos para os parâmetros de cor: L*, a*, b* e ΔE das espumas à base de amido e incorporadas com 0 – 40 % de resíduo de gergelim.

Tabela 17 - Parâmetros de cor das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Parâmetros de cor			
	L*	a*	b*	ΔE
0R	79 ± 4 ^a	-0,2 ± 0,1 ^c	2,9 ± 0,7 ^d	-
10R	66 ± 1 ^b	1,9 ± 0,7 ^b	14 ± 1 ^c	17 ± 1 ^c
20R	62 ± 3 ^c	4 ± 2 ^a	19 ± 2 ^b	23 ± 4 ^b
30R	60 ± 4 ^{c,d}	5 ± 2 ^a	19 ± 1 ^d	25 ± 4 ^{a,b}
40R	59 ± 2 ^d	5,1 ± 0,9 ^a	19,6 ± 0,9 ^a	26 ± 2 ^a

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey). L* varia de 0 (preto) a 100 (branco), a* pode assumir valores negativos (verde) a positivos (vermelho), b*: pode assumir valores negativos (azul) a positivos (amarelo) e ΔE é a diferença total de cor.

A partir dos resultados apresentados constatou-se que a adição do resíduo alterou significativamente os parâmetros de cor das espumas, sendo observado que a adição de 20 a 30 % do resíduo não resultou em diferenças significativas nos parâmetros avaliados.

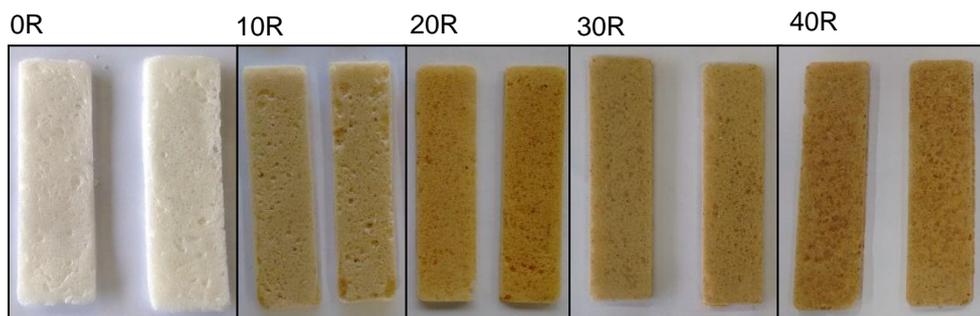
A luminosidade (L*) das espumas reduziu com a adição do resíduo, fato que pode ser associado à coloração mais escura do próprio resíduo incorporado à formulação. Em relação às coordenadas de cromaticidade a* e b*, ambas apresentaram aumento nos valores com a adição do resíduo, indicando uma tendência dos materiais ao aspecto avermelhado e amarelado, respectivamente.

A redução na luminosidade das espumas aliada ao aumento dos parâmetros a* e b* levou ao aumento na diferença total de cor (ΔE) das amostras em relação às espumas controle (0R). As alterações nos parâmetros de cor das espumas além de,

possivelmente, serem relacionadas à coloração do resíduo de gergelim adicionado, podem ser associadas à alta temperatura na qual são submetidos os materiais durante o processo de expansão térmica, assim como à possível ocorrência de reações de Maillard, devido à presença de carboidratos e proteínas na matéria-prima (MELLO; MALI, 2014). O comportamento observado neste estudo para os parâmetros de cor foi similar ao encontrado por Mello e Mali (2014) para bandejas à base de amido de mandioca e bagaço de malte.

Na Figura 15 estão apresentadas imagens das amostras de espumas desenvolvidas a partir de diferentes formulações, nas quais é possível visualizar algumas alterações na coloração dos materiais.

Figura 15 - Amostras das espumas à base de amido de mandioca e incorporadas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

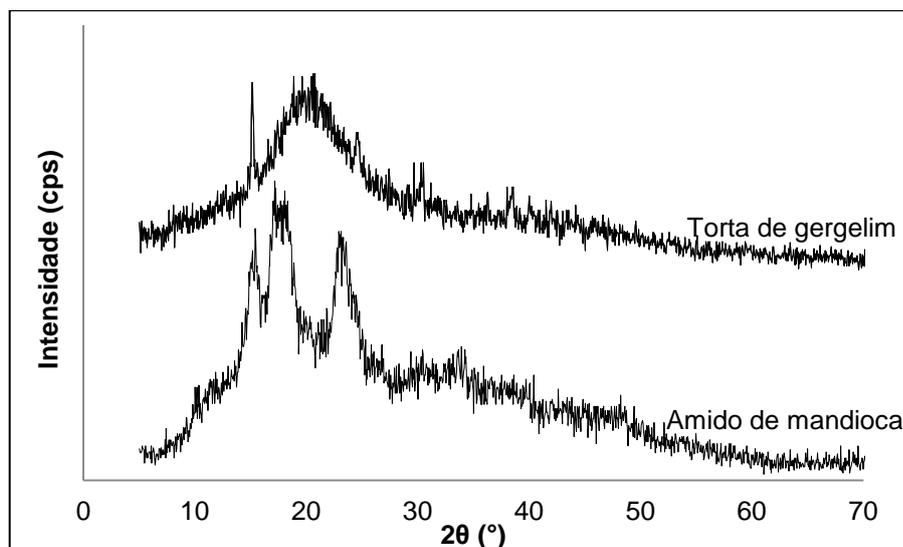


Acredita-se que a mudança na coloração das espumas não seja uma barreira à utilização das mesmas na indústria alimentícia. Uma vez que as pessoas têm buscado cada vez mais produtos naturais, bem como um consumo consciente tanto em relação à saúde quanto aos aspectos ambientais, o aspecto natural das espumas, aliado à utilização de matérias-primas de fontes renováveis, pode incentivar o consumo de alimentos acondicionados nesses materiais.

4.6.1.5 Perfil de cristalinidade

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentados os difratogramas, obtidos por meio de difração de raios-X, do amido de mandioca e do resíduo de gergelim e das espumas produzidas com as diferentes formulações.

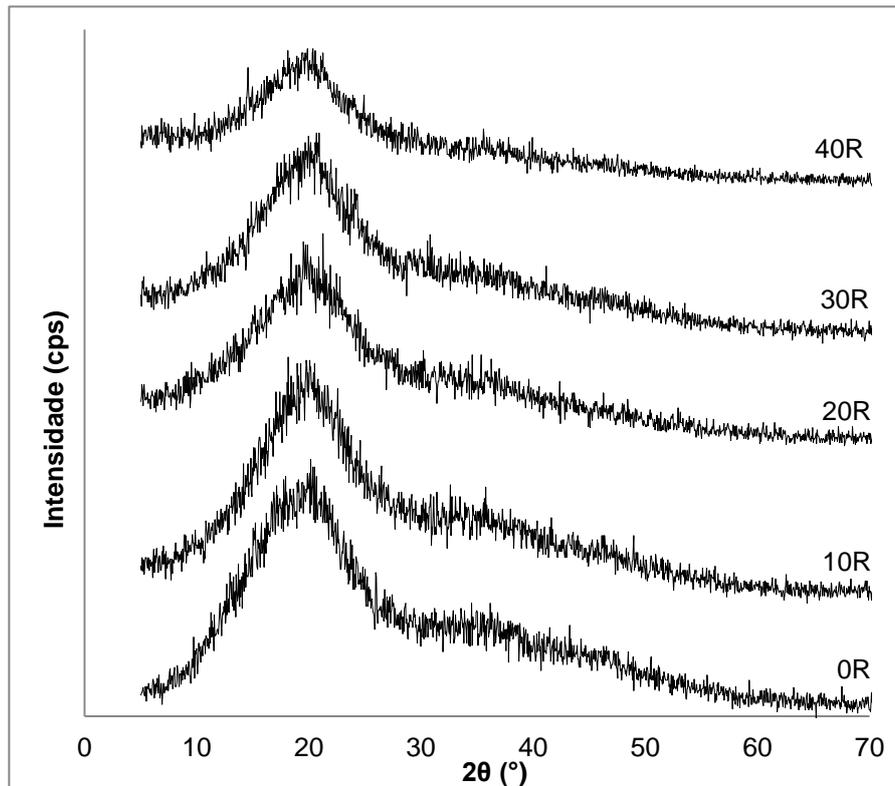
Figura 16 - Difratomogramas do amido de mandioca e do resíduo ou torta de gergelim.



A partir do difratograma do amido de mandioca (Figura 16), verificou-se que o mesmo apresentou uma estrutura semicristalina com a presença de picos em $2\theta = 15,4$; $17,2$; $18,2$ e $23,1^\circ$. Esses picos são semelhantes aos encontrados para cristalinidade do tipo-A ($2\theta = 18,1$ e $23,1^\circ$) e tipo-B ($2\theta = 15,1^\circ$), sendo que a combinação dessas estruturas é característico de amidos com cristalinidade do tipo-C, típico do amido de mandioca (HOOVER, 2001; TEIXEIRA et al., 2012; VAN SOEST et al., 1996). O resíduo de gergelim apresentou os principais picos em $2\theta = 15,1$; $18,9$ e $20,7^\circ$, similares aos encontrados por Purkait et al. (2011) para cascas de gergelim, sendo que esses picos são característicos de celulose tipo-I (NETO et al., 2013).

A partir da Figura 17 foi possível observar que as espumas apresentaram padrões de difração predominantemente na região amorfa, com o desaparecimento dos picos observados para o amido de mandioca. Este comportamento está de acordo com o esperado uma vez que para o desenvolvimento de embalagens utilizando o amido é necessário que ocorra desestruturação das regiões cristalinas decorrente da gelatinização do amido durante o processo de expansão térmica.

Figura 17 - Difratomogramas das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

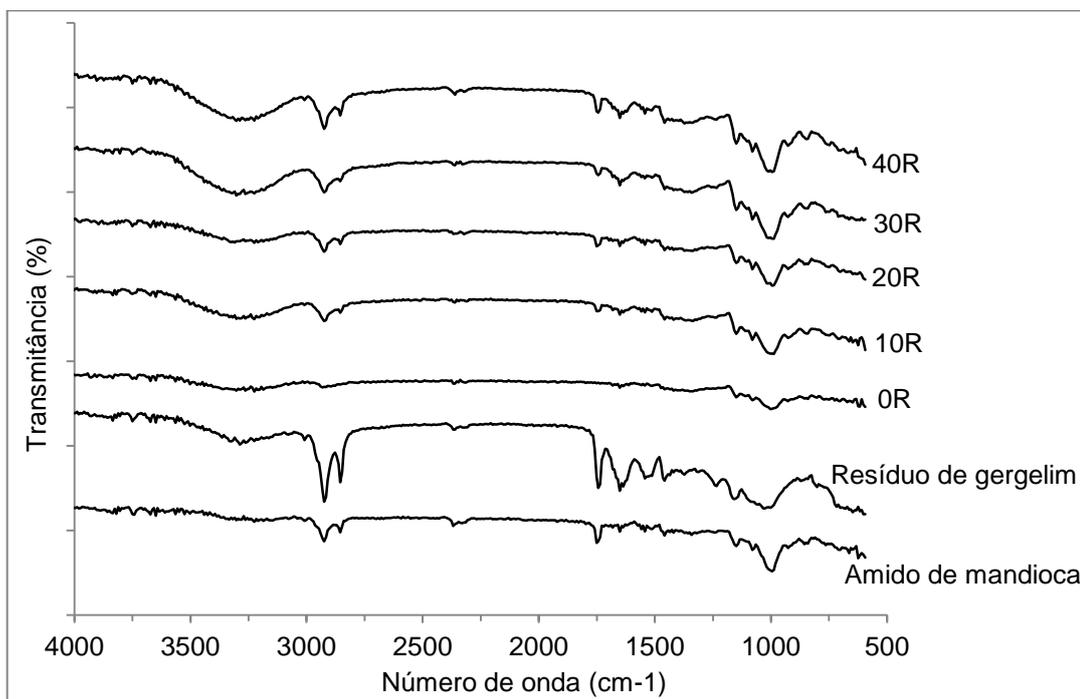


4.6.1.6 Estrutura Química

Na Figura 18 estão apresentados os espectros obtidos a partir de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR), a fim de avaliar as possíveis interações entre o amido de mandioca e o resíduo de gergelim.

Os espectros das espumas apresentaram uma banda de absorção na faixa de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, correspondente às ligações de hidrogênio do grupo hidroxila (OH). Essa banda é atribuída ao estiramento do complexo vibracional associado a grupos hidroxilas livres e ligados intra e intermolecularmente, sendo um indicativo da ocorrência de interações entre os componentes das espumas durante o processamento (POLAT et al., 2013; VERCELHEZE et al., 2012). Nas espumas com maiores concentrações de resíduo (30R e 40R), ocorreu suave alteração na intensidade do pico na faixa de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, podendo ser um indicativo do aumento de grupos hidroxilas provenientes da interação entre o amido e o resíduo de gergelim (PRIYA et al., 2014).

Figura 18 - Espectros de FTIR-ATR do amido de mandioca, resíduo ou torta de gergelim e das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).



Os picos observados em 2920 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H (MATSUDA et al., 2013) e estão presentes em todos os espectros em maior ou menor intensidade. Nos espectros do resíduo e das espumas incorporadas com o mesmo, foram observados picos em 1743 cm^{-1} , os quais podem ser referentes ao estiramento C=O dos grupos acetatos presentes na celulose e hemicelulose (KAEWTATIP; THONGMEE, 2012).

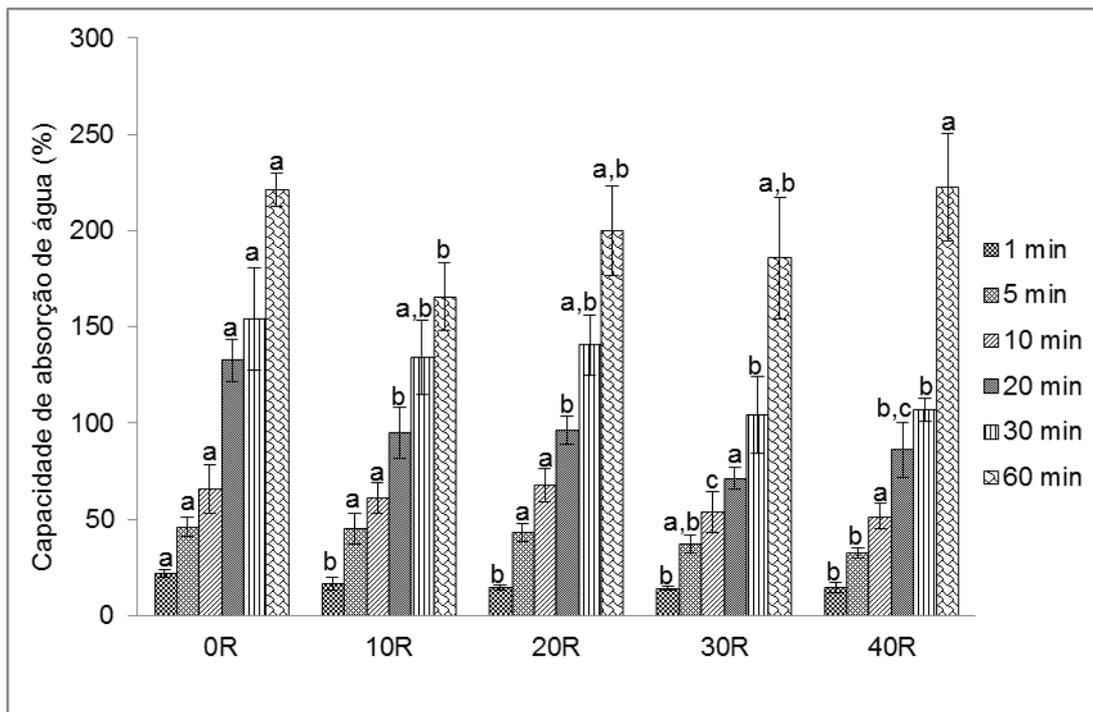
Assim como Vercelheze et al. (2012) observaram em espumas à base de amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas, neste trabalho também foram encontradas bandas estreitas próximas de $1658 - 1643\text{ cm}^{-1}$, as quais correspondem à flexão angular do O-H nas moléculas de água, sugerindo a formação de interações das moléculas de água com os constituintes das formulações (amido, resíduo e glicerol). Foram observados ainda picos entre $1072 - 956\text{ cm}^{-1}$, os quais podem ser relacionados ao estiramento C-O do grupo C-O-C (POLAT et al., 2013).

A partir dos resultados descritos pode-se afirmar que ocorreram interações entre os componentes das formulações, principalmente do tipo ligações de hidrogênio, típico de materiais com características hidrofílicas.

4.6.1.7 Capacidade de absorção de água

Na Figura 19 estão apresentados os resultados referentes à capacidade de absorção de água das espumas quando imersas em água destilada nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos. Com base nesses resultados, constatou-se que há um aumento na capacidade de absorção de água de todas as espumas com o aumento do tempo de imersão. No entanto, a adição do resíduo resultou na redução da absorção de água, em comparação à amostra controle, para todos os tempos de imersão analisados exceto para o tempo de 10 minutos, para o qual não houve diferença significativa no parâmetro.

Figura 19 - Capacidade de absorção de água das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de imersão em água destilada.



Letras diferentes para um mesmo tempo de imersão avaliada indicam diferença significativa (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

A capacidade de absorção de água da espuma 0R variou de 22 a 221 %, após tempos de imersão de 1 a 60 minutos, respectivamente, enquanto que a amostra incorporada com 20 % (m/m) de resíduo (20R) apresentou valores de 14 a 190 %, reduzindo em até 34 % a absorção de água. A adição de 30 % (m/m) de resíduo (30R) reduziu a capacidade de absorção de água das espumas em até

46 %, enquanto que a adição de 40 % (m/m) (40R) reduziu em até 35 % em relação à amostra controle (0R), após imersão por 20 minutos. Embora essas espumas tenham apresentado maiores percentuais de redução da absorção de água, a maior presença de defeitos na superfície dessas espumas com maiores teores de resíduo (conforme apresentado no item 4.6.1.2) dificulta a aplicação das mesmas. Dessa forma, considera-se que a adição de 20 % do resíduo resultou em uma expressiva redução na absorção de água pelas espumas.

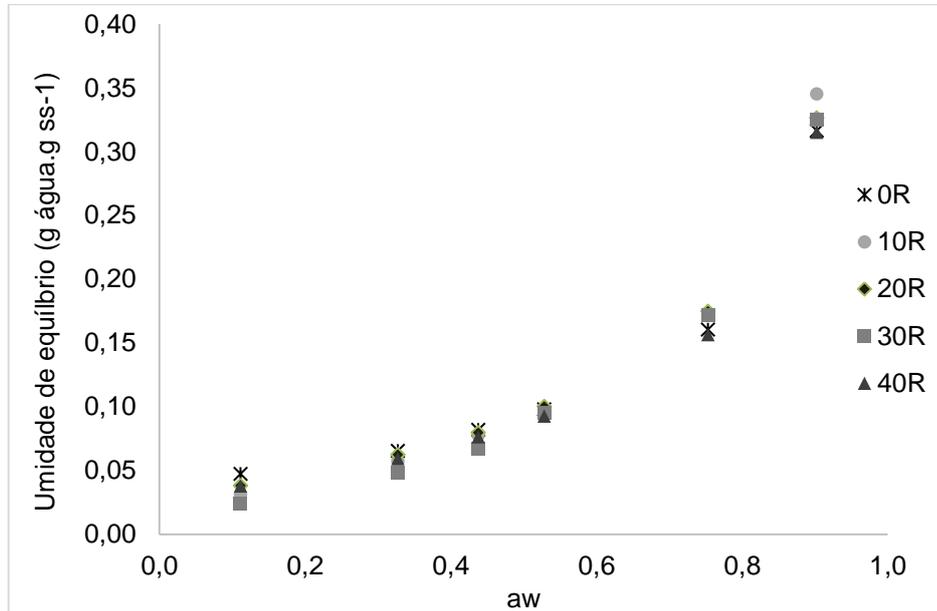
A redução observada na capacidade de absorção de água, principalmente para espumas com maiores teores de resíduo, possivelmente está relacionada ao maior conteúdo de lipídios e proteínas na formulação, conseqüente da composição centesimal, conforme apresentado na Tabela 10. Salgado et al. (2008) observaram que a adição de proteínas de girassol à espumas de amido de mandioca e fibras celulósicas reduziu em até 43 % a sensibilidade das espumas à umidade, alterando o efeito hidrofílico das fibras, uma vez que, na presença de proteínas, o aumento da concentração de fibras não resultou em maior absorção de água.

As espumas desenvolvidas neste estudo apresentaram capacidade de absorção de água para 1 minuto de imersão na faixa de 14 a 22 % e, para 30 minutos, de 104 a 154 %. Esses valores são menores do que os encontrados por Ivano (2013) (aproximadamente 42 a 59 % e 159 a 212 % para 1 e 30 minutos de imersão, respectivamente) para bandejas à base de amido de mandioca com diferentes concentrações de bagaço de malte (0 a 20 %, m/m). Quando imersas por 60 minutos, as espumas deste estudo apresentaram capacidade de absorção de água de 166 a 222 %, valores similares aos que foram observados no estudo de Ivano (2013) para um menor tempo de imersão (30 minutos). Sendo assim, embora ainda sejam necessárias melhorias a fim de reduzir a sensibilidade à umidade das espumas desenvolvidas neste trabalho, salienta-se o bom desempenho que as mesmas apresentaram.

4.6.1.8 Isotermas de sorção de umidade

Na Figura 20 estão apresentados os dados experimentais obtidos para a umidade de equilíbrio em função da atividade de água (a_w) para as espumas produzidas com as diferentes formulações.

Figura 20 – Dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).



De acordo com a Figura 20 observou-se que todas as isotermas apresentaram comportamento semelhante, com formato sigmoide do tipo II, característico de materiais à base de amido, sendo que ocorreu um aumento da umidade de equilíbrio com a atividade de água. Esse aumento foi mais acentuado para maiores a_w (0,7532 e 0,9026), correspondente à zona III descrita por Damodaran, Parkin e Fennema (2008), região com maior quantidade de água menos ligada.

É possível observar que para menores atividades de água (0,1115 – 0,4380), as espumas controle (0R) apresentaram maior umidade de equilíbrio em comparação com as incorporadas com o resíduo (10R, 20R, 30R e 40R). No entanto, para maiores atividades de água, as espumas 10R, 20R e 30R apresentaram maior umidade de equilíbrio, enquanto que as espumas 0R e 40R apresentaram os menores valores. Comportamento similar foi encontrado por Mello e Mali (2014) para espumas adicionadas de bagaço de malte, as quais em menores umidades relativas apresentaram baixos teores de umidade de equilíbrio e um aumento exponencial foi observado para maiores umidades relativas de armazenamento.

A partir dos dados experimentais foram determinados os parâmetros dos modelos de GAB e Oswin, bem como os valores de R^2 e ERM a fim de avaliar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18. No Apêndice A são apresentadas as isotermas de sorção das espumas ajustadas pelos modelos de GAB e Oswin para cada formulação.

Tabela 18 - Parâmetros do ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais, a 25°C, das espumas amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R), e respectivos valores de R^2 e ERM.

Modelo	Constante	Formulações das espumas				
		0R	10R	20R	30R	40R
GAB	X_m	0,048	0,052	0,054	0,061	0,047
	C	65,68	9,24	12,78	3,52	23,15
	K	0,940	0,943	0,927	0,913	0,945
	R^2	0,9994	0,9996	0,9995	0,9988	0,9995
	ERM (%)	1,9194	2,3634	2,7552	6,4097	1,8689
Oswin	A	0,094	0,090	0,095	0,084	0,087
	B	0,539	0,603	0,555	0,610	0,573
	R^2	0,9916	0,9991	0,9986	0,9981	0,9958
	ERM (%)	8,0339	4,0873	4,1271	4,9440	6,7847

A partir dos resultados de R^2 e ERM pode-se afirmar que ambos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, sendo que o modelo de GAB, em geral, resultou em valores de R^2 e ERM levemente superiores e inferiores, respectivamente, indicando um melhor ajuste.

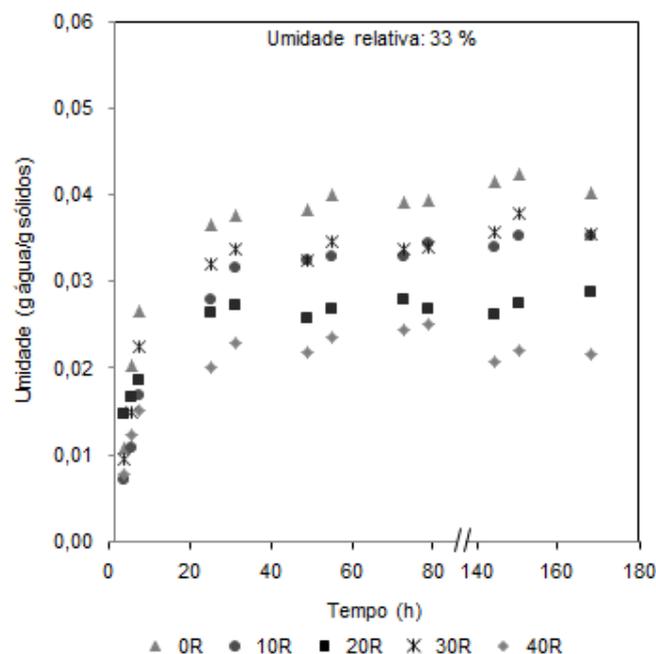
Através do ajuste do modelo de GAB foram obtidos resultados relacionados à umidade de monocamada (X_m), um indicador da disponibilidade de sítios polares para estabelecer ligações com a água (CHUNG; PFOST, 1967). Foi possível observar que exceto para a formulação 30R, que apresentou maior valor de X_m , 0,061 g água.g sólidos secos⁻¹, as demais amostras apresentaram valores similares, variando de 0,047 g água.g sólidos secos⁻¹, para a espuma 40R, a 0,054 g água.g sólidos secos⁻¹, para a espuma 20R. Isso pode sugerir que a espuma 40R apresenta menor tendência a adsorver umidade devido à menor disponibilidade de sítios polares para formar ligações com a água indicada pelo menor valor de X_m .

A partir do ajuste do modelo de GAB foi observado que a adição do resíduo de gergelim resultou na redução do parâmetro C. Essa redução pode indicar que, na presença do resíduo, as moléculas de água se tornaram menos fortemente adsorvidas nos sítios ativos da matriz. Além disso, os valores da constante K, para as espumas de todas as formulações, foram próximos de 1 e não apresentaram grandes variações na presença do resíduo. Segundo Blahovec (2004), quando os parâmetros do modelo de GAB são $0 < K \leq 1$ e $C > 2$, a isoterma é do Tipo-II de acordo com a classificação de Brunauer, o que está em conformidade com o comportamento de sorção observado para as espumas desenvolvidas neste estudo.

4.6.1.9 Cinética de sorção de umidade

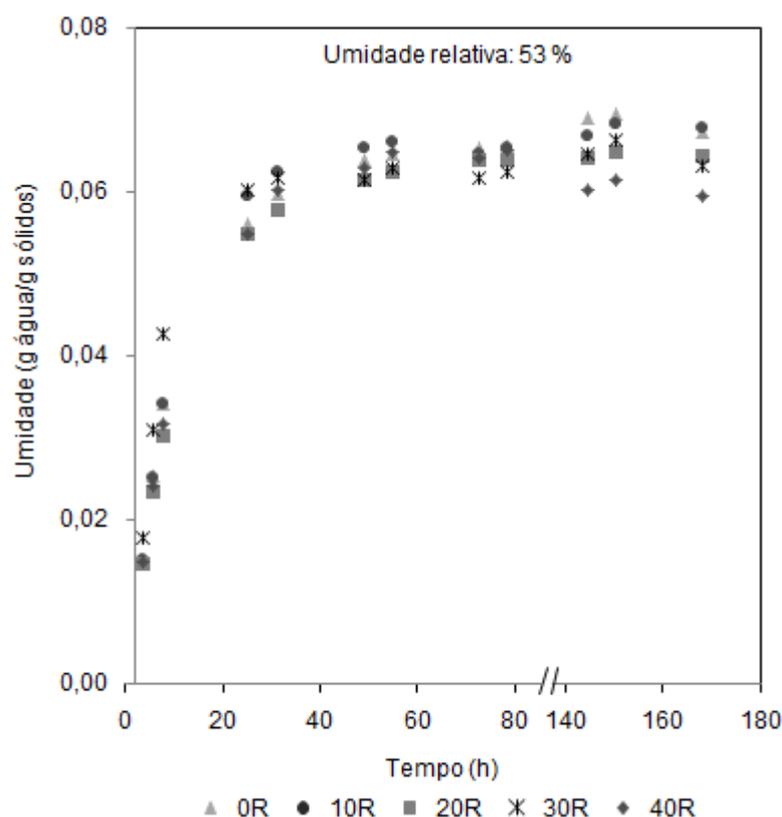
Nas Figuras 21, 22 e 23 estão apresentados os resultados da cinética de sorção de água quando as espumas foram armazenadas em condições de umidade de 33, 53 e 90 %, respectivamente. Além da diferença no tempo necessário para as amostras atingirem o equilíbrio, é possível observar os diferentes comportamento das espumas com a umidade de armazenamento.

Figura 21 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 33 %.



Quando armazenadas em baixa umidade (33 %) (Figura 21), após 24 horas de armazenamento, as espumas atingiram o equilíbrio e, então, maiores tempos de armazenamento não resultaram em maior adsorção de água. Assim como foi observado pelas isotermas (Figura 20), verificou-se que as espumas controle apresentaram maiores teores de umidade, enquanto que as espumas 20R e 40R adsorveram menor quantidade de água a 33 %.

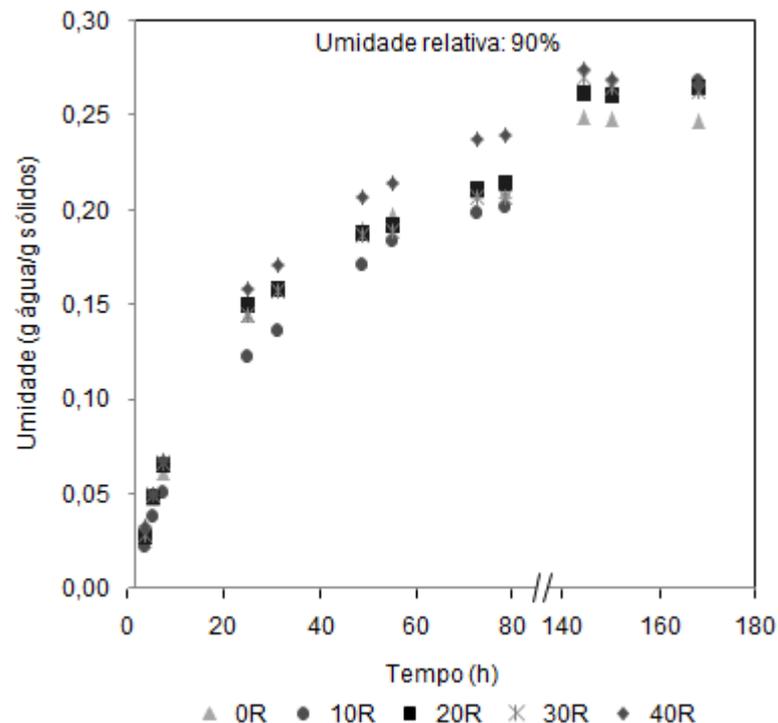
Figura 22 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 53 %.



Quando armazenadas em condições de umidade relativa intermediária de 53 % (Figura 22), foi necessário aproximadamente 48 horas para que as amostras alcançassem o equilíbrio, ou seja, foi necessário um maior tempo de armazenamento. Também foi observada maior umidade adsorvida pelos materiais nesta condição do que para a umidade relativa de armazenamento de 33 %. O teor de umidade adsorvido pelas espumas desenvolvidas, a partir das diferentes formulações, apresentou pequenas diferenças quando submetidos à umidade de armazenamento de 53 %, diferentemente do que foi observado a 33 %, onde as

diferenças nos teores de umidade adsorvidos pelos materiais são mais nítidas (Figura 21). Apesar disso, foi possível constatar que as espumas 20R e 40R adsorveram quantidades de água ligeiramente menores do que as demais, da mesma maneira que foi observado para a umidade relativa de 33 %.

Figura 23 - Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca e diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) armazenadas em umidade relativa de 90 %.



De acordo com os dados apresentados na Figura 23 observa-se que para as espumas, armazenadas em umidade relativa de 90 %, foram necessários maiores tempos para atingir o equilíbrio, cerca de 144 horas (6 dias) de armazenamento, enquanto que, para baixas umidades, em 24 e 48 horas o equilíbrio foi alcançado. Além disso, assim como foi observado através das isotermas dos materiais nessa umidade relativa (Figura 20), o comportamento das amostras foi inverso ao visualizado para as menores umidades relativas, sendo que, neste caso, as espumas contendo o resíduo adsorveram mais água, enquanto que menor quantidade de água foi adsorvida pela espuma controle (0R). Esse aumento na umidade dos materiais pode ser devido a uma maior capacidade de adsorção das espumas contendo resíduo quando expostas a condições de alta umidade, devido à

presença de compostos hidrofílicos como, por exemplo, as fibras (celulose). Esses compostos, em combinação com aumento da disponibilidade de grupos hidroxilas, resultante do efeito plastificante da água que melhora a mobilidade molecular, podem ocasionar o aumento de sorção de umidade por essas espumas.

Sendo assim, as espumas desenvolvidas neste estudo são mais indicadas para condições de armazenamento de baixas umidades relativas, como 33 e 53 %, uma vez que atingem o equilíbrio mais rapidamente e adsorvem menores quantidades de água.

4.6.1.10 Ângulo de contato

Conforme apresentado, a adição do resíduo resultou em algumas melhorias quanto à hidrofilicidade dos materiais produzidos, ou seja, redução na adsorção de água em baixas umidades relativas. No entanto, ainda tem-se a necessidade de melhorar essa propriedade dos materiais, uma vez que a hidrofilicidade é um dos principais obstáculos à utilização dessas espumas como embalagens para alimentos. Para melhor caracterização das espumas em relação à hidrofilicidade, foram realizadas determinações do ângulo de contato da superfície dos materiais pelo método da gota séssil, utilizando água destilada.

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados obtidos para medições do ângulo de contato, imediatamente após gotejar a água e após 1 e 5 minutos de contato. A partir dos dados é possível observar que a adição do resíduo resultou em superfícies com maiores ângulos de contato, quando realizadas medidas ao gotejar a água e após 1 minuto de contato, indicando uma pequena melhora nessa propriedade.

Diferentemente do que ocorreu com a amostra controle (0R), na qual com o passar do tempo a gota vai se espalhando pela superfície, nas espumas com resíduo, a água é absorvida devido a um possível colapso na superfície. Esse colapso pode estar associado à solubilidade da água e/ou à maior porosidade, assim como devido à presença de defeitos na superfície desses biocompósitos, permitindo a penetração da gota de água. Na Figura 24 é possível visualizar o comportamento da água na superfície dos materiais. O colapso que ocorre na superfície das espumas ao longo do tempo de contato com a água foi visível nas espumas 30R e 40R após 5 minutos (Figura 24). A maior rapidez na penetração da água nessas

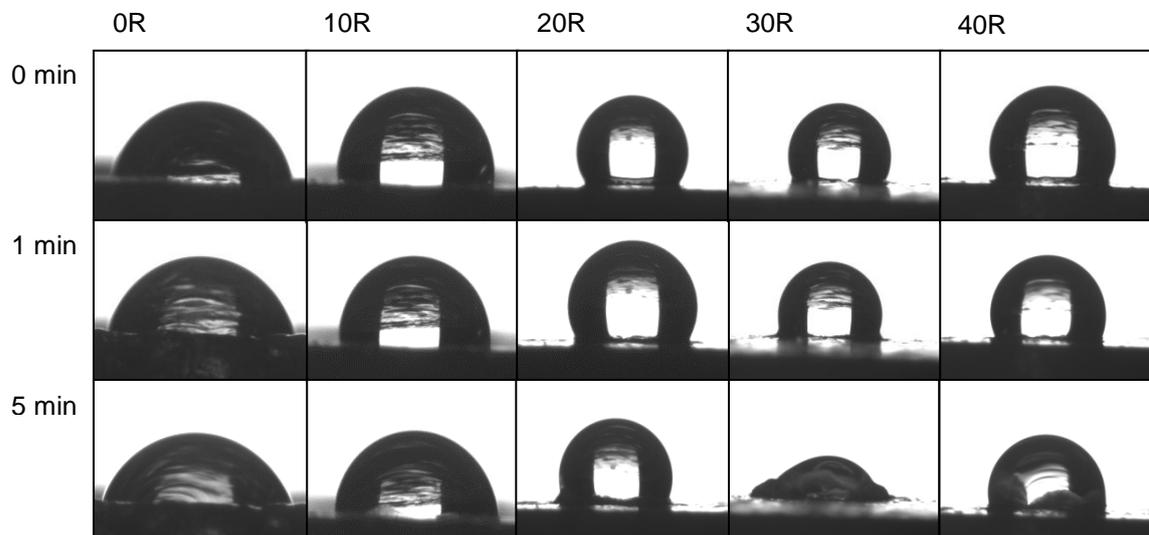
espumas pode ser devido à presença de defeitos na superfície desses materiais, conforme visualizado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) (Figura 14).

Tabela 19 - Ângulo de contato das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de contato entre a gota de água e a espuma.

Formulações	Ângulo de contato (°)		
	0 min	1 min	5 min
0R	76 ± 1 ^{c,A}	73,9 ± 0,1 ^{c,A}	71 ± 3 ^{a,A}
10R	104 ± 4 ^{b,A}	99 ± 9 ^{b,A}	80 ± 2 ^{a,B}
20R	113 ± 3 ^{a,A}	108 ± 4 ^{a,A}	79 ± 13 ^{a,B}
30R	110 ± 4 ^{a,A}	108 ± 5 ^{a,b,A}	88 ± 16 ^{a,B}
40R	114 ± 6 ^{a,A}	107 ± 4 ^{a,b,A}	92 ± 10 ^{a,B}

Letras minúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias. Letras maiúsculas iguais na mesma linha indicam que não há diferença significativa entre as médias (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Figura 24 – Imagens das gotas de água nas espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) para diferentes tempos de contato entre a gota e a espuma.



A partir desses resultados combinados com as demais caracterizações realizadas com o intuito de melhor compreender o comportamento das espumas quando expostas a diferentes condições de umidade, considerou-se que as espumas de amido de mandioca incorporadas com 20 % de resíduo de gergelim (20R) foram as que apresentaram melhores propriedades, indicadas por maior

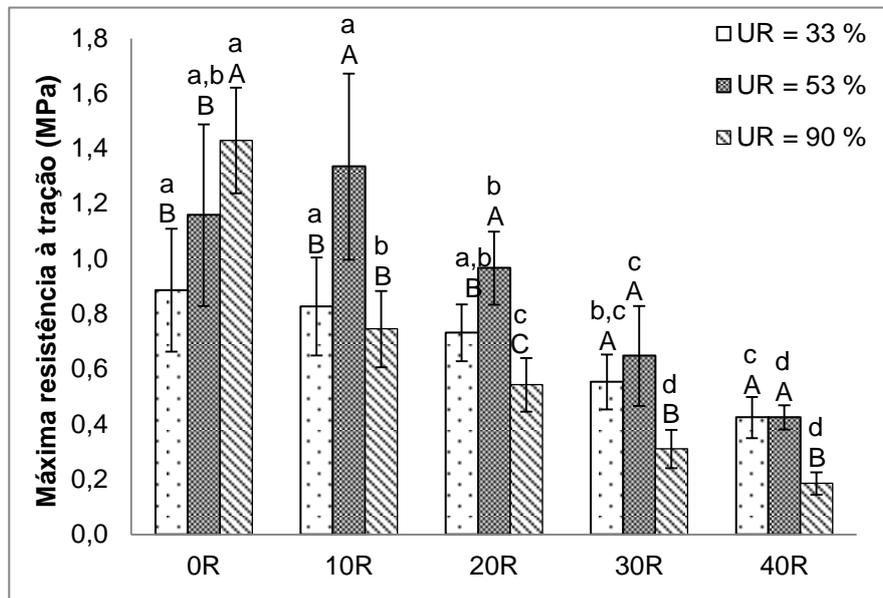
ângulo de contato ao gotejar a água na superfície, redução de até 34 % na capacidade de absorção de água em relação à amostra controle e redução na adsorção de água quando expostas a condições de menor umidade relativa (33 % e 53 %).

4.6.1.11 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das espumas de amido, tanto a amostra controle quanto as incorporadas com resíduo de gergelim, foram avaliadas através de ensaios de tração e de flexão. Os ensaios foram realizados após o armazenamento das espumas em diferentes umidades relativas (33, 53 e 90 %) durante 7 dias, a fim de avaliar a estabilidade das mesmas. Os resultados obtidos para cada propriedade mecânica avaliada, para cada uma das formulações, estão apresentados nas Tabelas B.1-B.6, do Apêndice B.

Primeiramente, na Figura 25 estão apresentados os resultados obtidos para a máxima resistência à tração das espumas. A incorporação do resíduo influenciou significativamente nesse parâmetro, sendo que a adição de mais de 20 % do resíduo, dentro da faixa estudada, resultou na redução da resistência à tração para as diferentes umidades relativas avaliadas. Verificou-se que as espumas incorporadas com 10 e 20 % de resíduo (10R e 20R) apresentaram maior resistência à tração na umidade relativa de 53 %. Esse comportamento pode ser associado ao efeito da água como plastificante do amido, sendo que, em condições de baixa umidade, as bandejas perdem água, o que pode torná-las menos resistentes. Ao contrário, em condições de alta umidade, ocorre maior absorção de água que pode resultar na redução da resistência à tração devido ao aumento da plastificação do amido e, conseqüentemente, o aumento do volume livre entre as cadeias (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004; MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013). A presença de maiores teores de resíduo (30R e 40R) suavizou o efeito da variação de umidade de armazenamento de 33 para 53 % na resistência à tração. No entanto, após armazenamento em maior umidade, essas amostras também apresentaram redução na resistência à tração.

Figura 25 - Máxima resistência à tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).



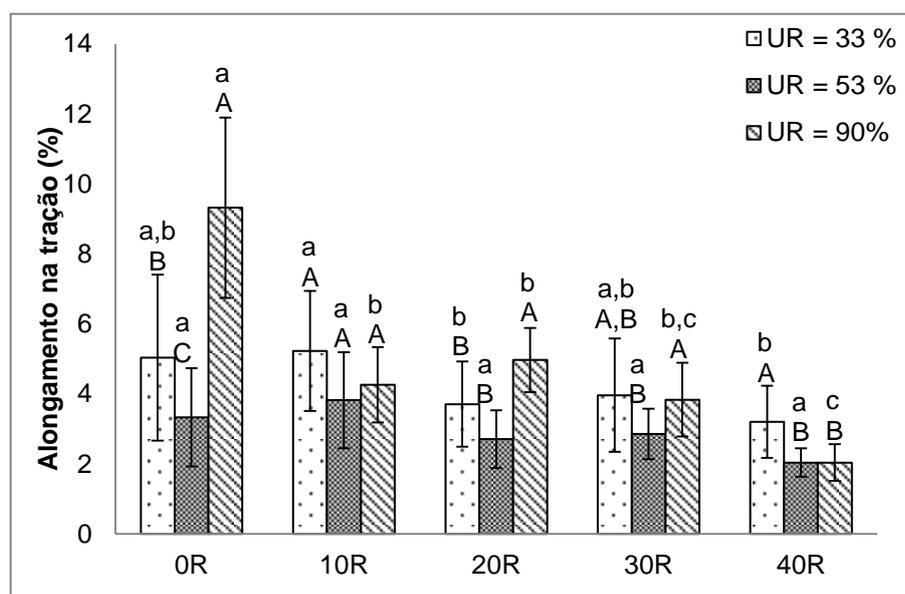
Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Para fins de comparação, foram avaliadas amostras de bandejas comerciais de EPS, as quais apresentaram resistência à tração de $0,77 \pm 0,04$ e $0,729 \pm 0,002$ MPa. Ao comparar esses valores com os obtidos para as amostras desenvolvidas, pode-se afirmar que as amostras contendo 20 % ou mais de resíduo (20R, 30R e 40R) foram as que apresentaram valores de resistência à tração similares ao EPS, quando armazenados em condições de umidade de 33 e 53 %. A amostra 20R, mesmo sofrendo influência da umidade relativa, após armazenada em umidade de 90 %, apresentou resistência à tração de $0,5 \pm 0,1$, a qual ainda pode ser considerada comparável às bandejas comerciais analisadas.

O alongamento na tração (Figura 26), de forma geral, não foi influenciado pelo diferentes teores de resíduo, quando as espumas foram armazenadas em condições de umidade de 33 e 53 %. No entanto, para a umidade de 90 %, a adição do resíduo influenciou significativamente no parâmetro, observando-se menor alongamento na tração das espumas incorporadas com resíduo em comparação à amostra controle. As espumas 40R foram as que apresentaram maior redução do alongamento na tração após o armazenamento em 90 % de umidade. Conforme foi observado na cinética de sorção de umidade a 90 % (item 4.5.1.9), as espumas

adsorveram mais água do que nas demais condições. Os grupos hidroxilas livres das moléculas de água podem interagir separadamente com o amido e o resíduo, substituindo as interações originais entre o amido e o resíduo e enfraquecendo a coesão do material, o que resulta na redução do alongamento e da resistência na tração, assim como foi citado anteriormente.

Figura 26 - Alongamento na tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).

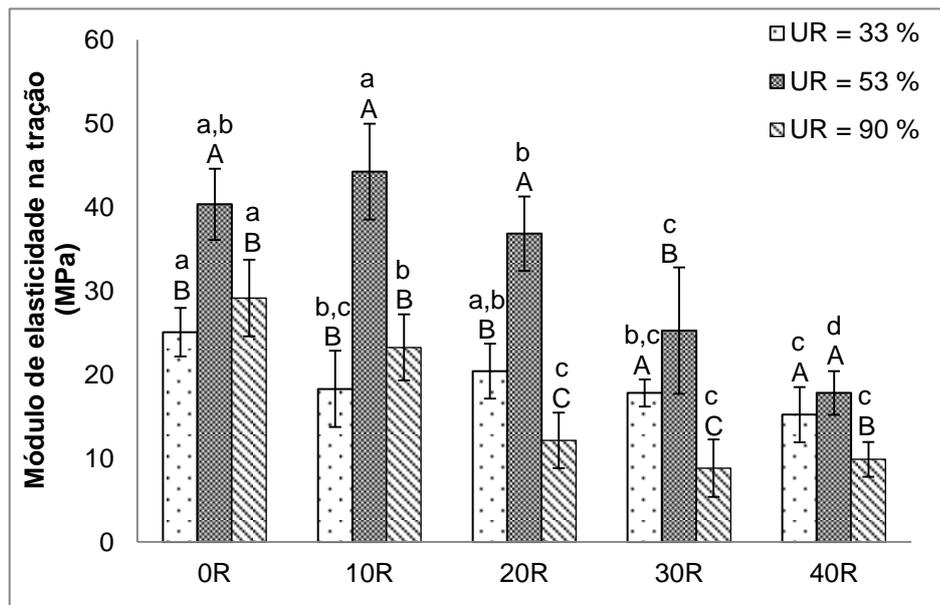


Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Ao avaliar a influência da umidade de armazenamento no alongamento na tração das espumas, verificou-se que as espumas com 10 % de resíduo (10R) não apresentaram mudanças significativas nesse parâmetro com a variação da umidade de armazenamento, enquanto que ocorreu um aumento no alongamento na tração das amostras 0R e 20R quando armazenadas na umidade mais elevada (90 %). As amostras comerciais analisadas apresentaram percentuais de alongamento na tração de $4,9 \pm 0,2$ e 14 ± 3 %. Embora o alongamento na tração das espumas produzidas tenha sido influenciado pela condição de armazenamento, pode-se considerar que os valores 4 ± 1 %, 5 ± 1 % e 4 ± 1 % obtidos para as espumas 10R, 20R e 30R, respectivamente permaneceram comparáveis à amostra comercial de EPS, que apresentou menor alongamento na tração ($4,9 \pm 0,2$ %).

Outro parâmetro avaliado foi o módulo de elasticidade na tração (Figura 27), o qual foi determinado a partir da região linear das curvas de tensão x deformação das espumas. A adição do resíduo influenciou significativamente nesse parâmetro, sendo que o aumento da concentração do mesmo, em geral, resultou na redução do módulo de elasticidade na tração. A redução do módulo de elasticidade em combinação com a redução na resistência à tração indica que os materiais se tornaram menos rígidos com a presença do resíduo. As espumas apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade na tração após armazenamento em umidade relativa de 53 %, assim como foi observado na resistência à tração para as espumas 10R e 20R.

Figura 27 - Módulo de elasticidade na tração das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).



Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

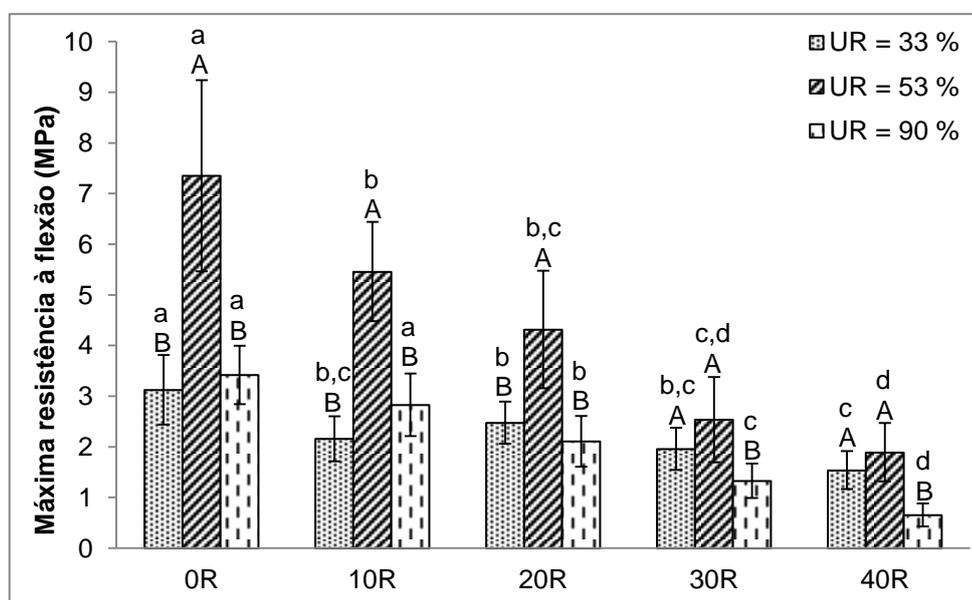
O módulo de elasticidade na tração para as bandejas comerciais de EPS foi de $18,1 \pm 0,8$ e $10,4 \pm 0,6$ MPa. Ao compará-los com as espumas produzidas, verificou-se que as formulações 20R e 40R, mesmo com as variações devido à umidade relativa de armazenamento, apresentaram valores para o módulo de elasticidade na tração (12 ± 3 e 10 ± 2 MPa, respectivamente) que podem ser considerados similares aos obtidos para as amostras comerciais.

A partir dos ensaios de tração foi possível constatar que, embora as propriedades mecânicas das espumas produzidas com 20 % ou mais de resíduo sejam influenciadas pelas condições de armazenamento, as espumas apresentaram um conjunto de propriedades similares às amostras comerciais nas condições avaliadas. No entanto, as espumas 30R e 40R armazenadas em umidade relativa de 90 % exibiram uma desintegração durante o ensaio de tração. Esse fato pode ser associado ao enfraquecimento da coesão entre os componentes da formulação devido ao excesso de umidade conforme citado anteriormente.

Para melhor caracterização das espumas produzidas em relação às propriedades mecânicas, foram também realizados ensaios de flexão em 3 pontos, a partir dos quais foram obtidos os resultados para resistência máxima à flexão, alongamento e módulo de elasticidade na flexão.

Na Figura 28 estão apresentados os resultados referentes à máxima resistência à flexão das espumas em diferentes condições de armazenamento.

Figura 28 - Máxima resistência à flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).



Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

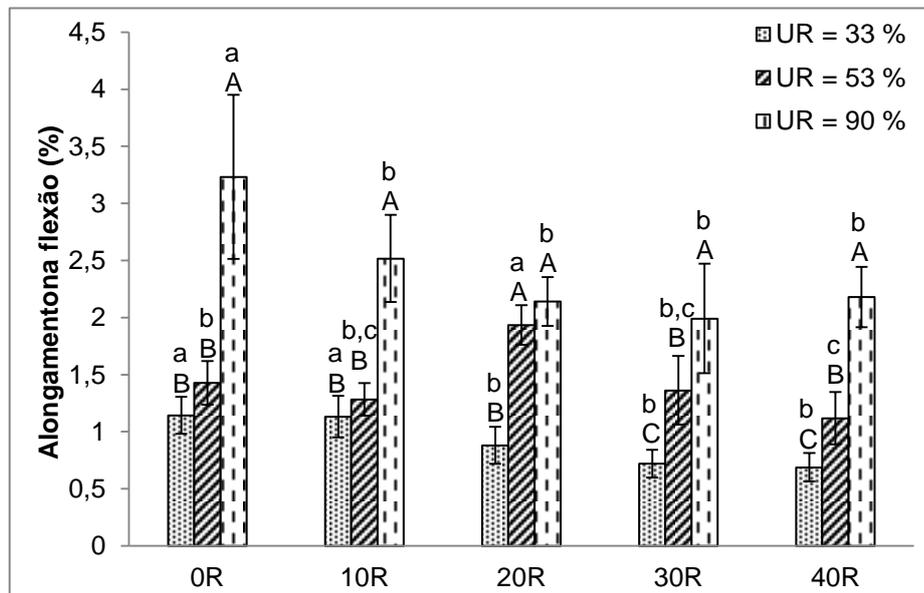
A adição do resíduo resultou na redução da resistência à flexão das espumas (Figura 28). Além disso, as espumas apresentaram um comportamento similar ao observado nos ensaios de tração, apresentando um valor máximo para o

parâmetro em questão na umidade relativa de 53 % para as formulações 0R, 10R e 20R. As espumas 30R e 40R não apresentaram diferença significativa na resistência à flexão quando armazenadas em condições de umidade relativa de 33 e 53 % e, assim como observado na tração, apresentaram menor resistência à flexão quando armazenadas em 90 % de umidade relativa.

As amostras comerciais analisadas apresentaram resistência à flexão variando de $0,60 \pm 0,06$ a $0,97 \pm 0,07$ MPa. Dessa forma, é possível afirmar que as espumas com mais de 20 % de resíduo (30R e 40R) apresentaram resistência à flexão, nas diferentes umidades de armazenamento, comparáveis às amostras comerciais citadas.

O alongamento na flexão (Figura 29) foi influenciado pela adição do resíduo, principalmente nas umidades de armazenamento de 33 e 90 %, para as quais as espumas com resíduo apresentaram redução no alongamento na flexão em relação à amostra controle. No entanto, em geral, o aumento do teor de resíduo não ocasionou mudanças significativas nessa propriedade.

Figura 29 - Alongamento na flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).



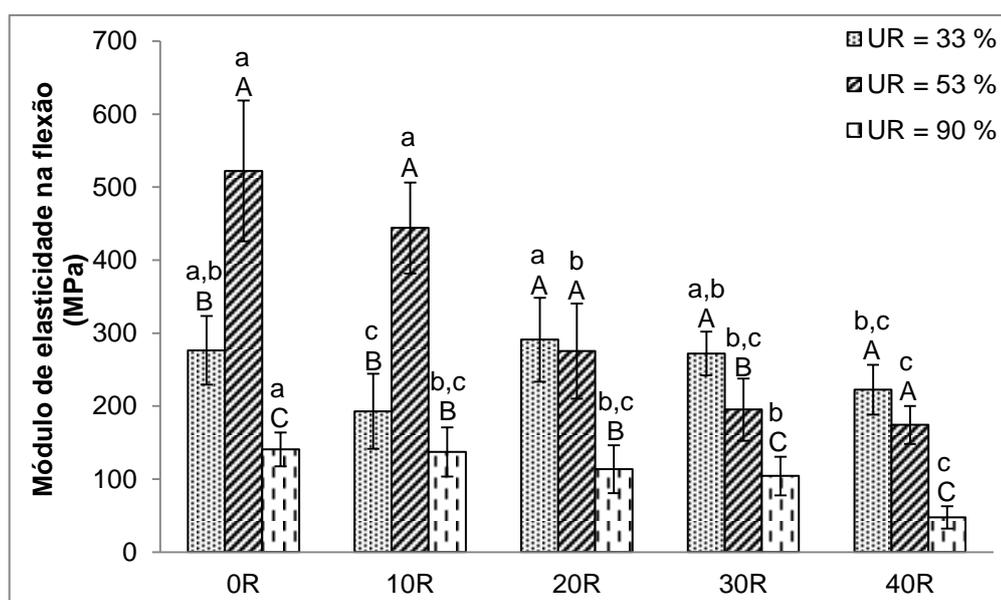
Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

É possível observar que, diferentemente do que foi visualizado na tração para as espumas contendo resíduo, houve um aumento no alongamento na flexão com o aumento da umidade de armazenamento. Além disso, ao contrário do que foi observado na tração, todas as espumas apresentaram um aumento no alongamento na flexão com o aumento da umidade relativa de armazenamento. Em excesso de umidade, o resíduo fibroso pode ter permitido a formação de ligações de hidrogênio com a água, com a dispersão do resíduo no sentido da flexão e, nesse caso, a água pode ter agido como plastificante aumentando, dessa forma, a flexibilidade das espumas.

Mesmo com o aumento da flexibilidade das espumas com a umidade relativa, os materiais desenvolvidos apresentaram menores valores de alongamento na flexão do que as amostras comerciais, as quais possuem alongamento >5 %.

O módulo de elasticidade na flexão (Figura 30) apresentou o mesmo comportamento para as amostras 0R e 10R visualizado na tração (Figura 27), apresentando um ponto de máximo para a umidade relativa de 53 %, enquanto que as amostras 30R e 40R apresentaram redução gradual no parâmetro com o aumento da umidade de armazenamento. A amostra 20R não sofreu influência significativa quando a umidade foi alterada de 33 para 53 %.

Figura 30 - Módulo de elasticidade na flexão das espumas de amido de mandioca com diferentes teores de resíduo 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R) quando armazenadas em diferentes condições de umidade relativa (UR).



Letras minúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as formulações. Letras maiúsculas diferentes para a mesma formulação indicam diferença significativa entre as umidades relativas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

A adição do resíduo de 20 a 40 %, em geral, reduziu o módulo de elasticidade na flexão em comparação à amostra controle, assim como ocorreu na tração. Isso indica que as espumas incorporadas com o resíduo, foram menos rígidas e frágeis do que as amostras compostas somente de amido.

As amostras comerciais apresentaram módulo de elasticidade de 22 ± 3 e 46 ± 6 MPa. Dessa forma, foi possível observar que, embora o módulo de elasticidade das espumas produzidas seja influenciado pela umidade de acondicionamento apresentando uma redução, ainda assim os valores são superiores aos encontrados para as bandejas comerciais. Desta maneira, os materiais desenvolvidos, embora tenham apresentado melhorias em relação às espumas somente de amido, ainda são menos flexíveis e mais rígidas do que bandejas de EPS.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de tração e de flexão, verificou-se que as espumas apresentaram comportamento característico de materiais frágeis. Mesmo que as amostras tenham apresentado variações nas propriedades mecânicas devido à influência da umidade de armazenamento, a presença de 20 a 40 % do aditivo (resíduo de gergelim) resultou em espumas com propriedades mecânicas na tração similares ao EPS. Em relação às propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de flexão, as espumas foram menos flexíveis e mais rígidas e quebradiças do que o EPS.

Embora espumas com maiores quantidades de resíduo (30R e 40R) tenham apresentado a maioria das propriedades mecânicas comparáveis ao EPS, a maior sorção de umidade desses materiais em altas umidades relativas, em combinação com a falta de uniformidade da superfície e maior presença de defeitos, dificulta a aplicação desses materiais como embalagens. Dessa forma, a formulação 20R foi selecionada para as próximas etapas, tendo em vista que foi a máxima quantidade de resíduo, dentre as formulações avaliadas, que resultou em significativas reduções na absorção de água, assim como reduções na sorção de umidade em baixas umidades relativas, além de apresentar importantes melhorias nas propriedades mecânicas dos materiais, reduzindo a rigidez em relação às espumas de amido.

4.7 Propriedades das espumas com 20 % de resíduo armazenadas a 5 °C

Após a caracterização das espumas desenvolvidas a partir das variadas formulações, foi selecionada a formulação 20R (20 % de resíduo de gergelim, m/m) para a realização de análises mais detalhadas, bem como, para avaliar a aplicação no acondicionamento de alimentos. Primeiramente, foram obtidos os dados para a umidade de equilíbrio da espuma 20R em função da atividade de água quando armazenadas a 5 °C, com a finalidade de comparar o comportamento de sorção dos materiais em uma temperatura de refrigeração (5 °C) e a 25 °C.

Na Tabela 20 estão apresentados os parâmetros dos modelos de GAB e de Oswin ajustados, bem como os valores de R² e ERM. Assim como observado anteriormente, ao analisar os valores de R² e ERM, ambos os modelos se ajustaram adequadamente aos dados experimentais, sendo que o modelo de GAB apresentou um erro relativo médio ligeiramente inferior ao modelo de Oswin. Além disso, a umidade de monocamada foi semelhante para as duas temperaturas avaliadas.

Tabela 20 - Parâmetros dos modelos de GAB e Oswin ajustados aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água das espumas amido de mandioca com 20 % resíduo de gergelim (20R) nas temperaturas de 5 °C e 25 °C e respectivos valores de R² e ERM.

Modelo	Constante	20R	
		5 °C	25 °C
GAB	X _m	0,056	0,054
	C	30,89	12,78
	K	0,883	0,927
	R ²	0,9994	0,9995
	ERM (%)	1,5536	2,7552
Oswin	A	0,101	0,095
	B	0,449	0,555
	R ²	0,996	0,9986
	ERM (%)	5,3908	4,1271

A partir do ajuste do modelo de GAB foi observada uma redução no parâmetro C com a temperatura. Esse comportamento pode indicar que com o aumento da temperatura as moléculas de água se tornam menos fortemente adsorvidas nos sítios ativos da matriz. Os valores do parâmetro K apresentaram pequena variação com a temperatura, sendo o maior valor para a maior temperatura

avaliada. Esse fato pode sugerir que as moléculas do aditivo, nos sítios de sorção da matriz tenham reduzido as energias das interações entre as moléculas de água e o polímero na segunda e nas multicamadas (ENRIONE; HILL; MITCHELL, 2007).

Nas Figuras 31 e 32 estão apresentados os ajustes dos modelos de GAB e de Oswin aos dados experimentais de umidade de equilíbrio nas temperaturas de 5 e 25 °C. Foi observado que em baixas atividades de água a umidade de equilíbrio a 25 °C foi inferior à observada para 5 °C, enquanto que para atividade de água maior do que 0,5286 ocorreu a inversão das isotermas e do efeito da temperatura, onde, a 25 °C, a umidade de equilíbrio foi superior.

Figura 31 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 5 e 25 °C, das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R).

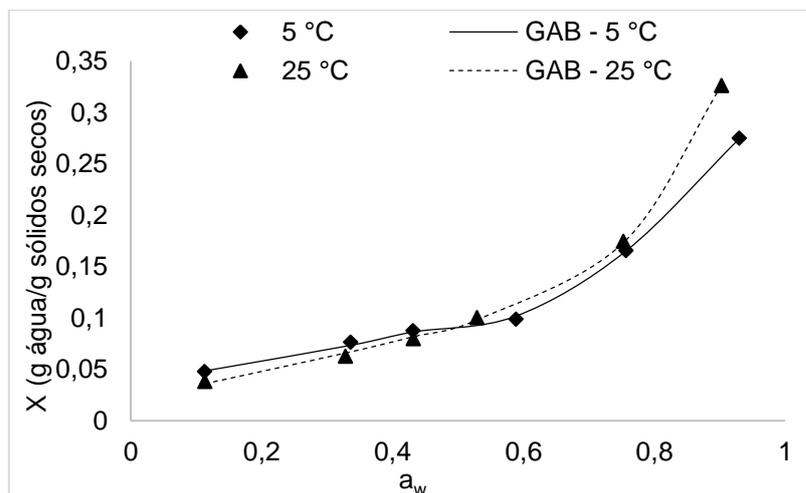
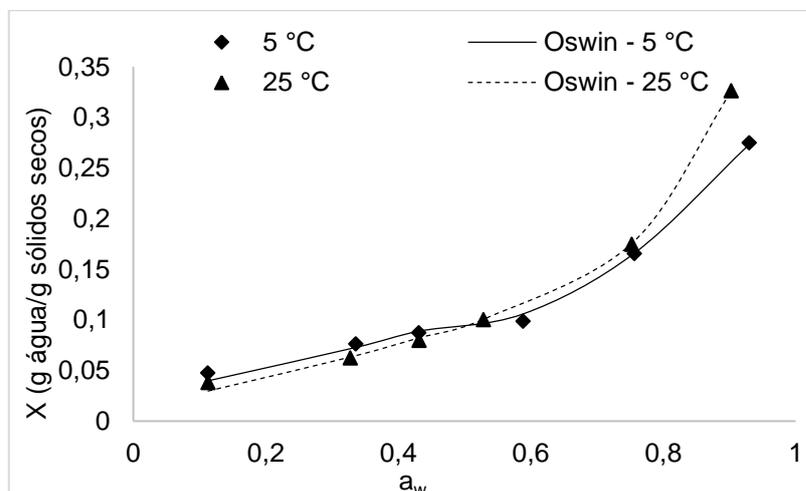


Figura 32 - Ajuste do modelo de Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 5 e 25 °C, das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R).

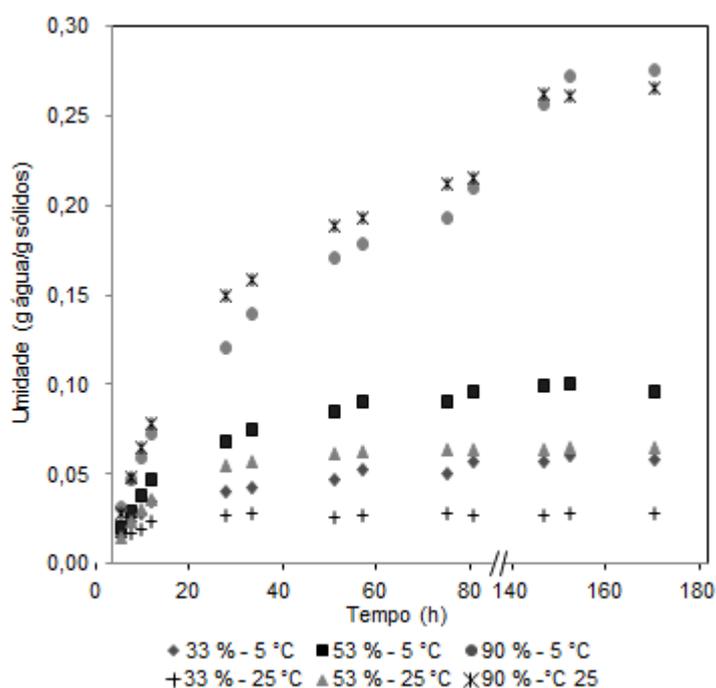


Para as menores atividades de água, assim como o esperado em um processo de sorção de umidade exotérmica, o teor de umidade de equilíbrio reduziu com o aumento da temperatura, indicando que as espumas 20R se tornam menos higroscópicas nessas condições a 25 °C. Este fato pode ser comprovado pela leve redução para o valor de monocamada desses materiais (Tabela 20). No entanto, para maiores atividades de água foi observado um aumento do teor de umidade com a temperatura, ocorrendo um cruzamento das isotermas. Esse comportamento das isotermas com a temperatura foi observado por Perdomo et al. (2009) para o amido de mandioca e a inversão do efeito da temperatura pode ser relacionada à maior exposição dos sítios ativos dos grupos hidrofílicos em maiores a_w . O efeito plastificante da água melhora a mobilidade molecular, promovendo o aumento da disponibilidade de grupos hidroxilas, o que pode resultar no aumento da sorção de umidade nessas condições.

Em relação à cinética de sorção das espumas 20R (Figura 33), verificou-se comportamento semelhante desses materiais nas temperaturas de armazenamento de 5 e 25 °C, nas diferentes umidades relativas. No entanto, o tempo para as amostras a 5 °C atingirem o equilíbrio é maior do que o observado a 25 °C. Quando armazenadas em condições de aproximadamente 33 e 53 % de umidade relativa, as amostras, a 5 °C, atingiram o equilíbrio somente 78 horas após o armazenamento, enquanto que a 25 °C, o tempo de 24 e 48 horas foi suficiente para o equilíbrio dos materiais nas duas umidades em questão. Essa diferença pode ser associada à maior adsorção de água pelas amostras a 5 °C, quando submetidas a condições de armazenamento em baixas atividades de água, conforme visualizado pelas isotermas (Figuras 31 e 32).

Quando expostas à umidade de cerca de 90 %, as amostras a 5 °C, alcançaram o equilíbrio após 150 horas de armazenamento. O maior tempo necessário para altas atividades de água está em concordância com o observado na temperatura de armazenamento de 25 °C, devido à maior sorção de umidade por esses materiais. Ainda em conformidade com o observado nas isotermas, em geral, a adsorção de água das amostras a 5 °C foi menor do que a 25 °C.

Figura 33 – Cinética de sorção de umidade das espumas de amido de mandioca com 20 % de resíduo de gergelim (20R) armazenadas em umidades relativas de 33, 53 e 90 % nas temperaturas de a 5 e 25 °C.

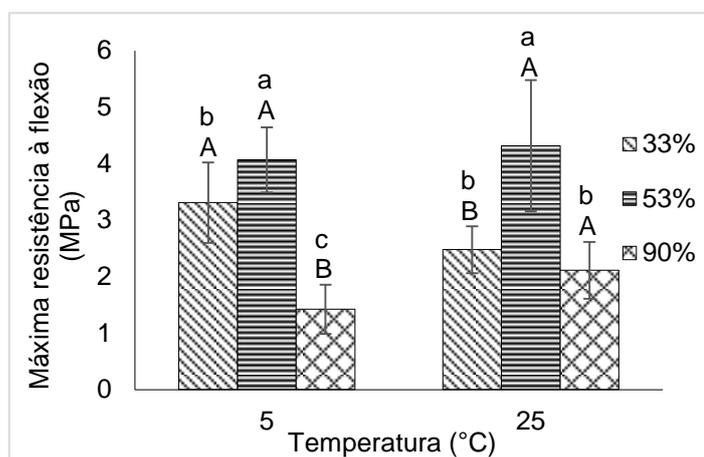


Além do comportamento de sorção das espumas 20R, foram avaliadas as propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de flexão em 3 pontos para as duas temperaturas a fim de compreender o comportamento das espumas ao armazená-las em condições de temperaturas de refrigeração e ambiente.

Na Figura 34 estão apresentados os resultados relacionados à máxima resistência à flexão das espumas quando armazenadas sob refrigeração (5 °C) e sob temperatura ambiente (temperatura média de 25 °C), nas diferentes umidades relativas. Ao analisar a influência da temperatura na resistência à flexão, verificou-se que, para menores umidades, o aumento da temperatura resultou na redução da resistência à flexão das espumas 20R, enquanto que, ao armazenadas em alta umidade, foi observado aumento na resistência à flexão com o incremento da temperatura. As espumas armazenadas em baixas umidades e maior temperatura adsorveram menos água, o que pode torná-las menos rígidas, enquanto que, em maior umidade e maior temperatura, maior foi a adsorção de água pelas espumas. O excesso de umidade, em combinação com a temperatura, pode resultar na perda do efeito plastificante da água, o que reduz a mobilidade polimérica e aumenta as interações entre as cadeias poliméricas, sugerindo a ocorrência de uma

reorganização molecular das moléculas de amido, resultando em uma matriz polimérica mais rígida (PALMA-RODRÍGUEZ et al., 2016).

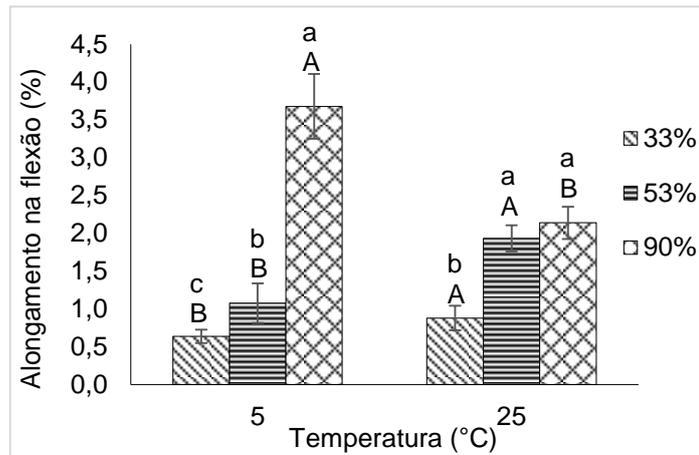
Figura 34 – Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, na máxima resistência à flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.



Letras minúsculas diferentes na mesma temperatura indicam diferença significativa entre as umidades relativas. Letras maiúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as temperaturas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Na Figura 35 está apresentado o alongamento na flexão das espumas 20R, sendo perceptível o aumento da flexibilidade com o aumento da umidade relativa para ambas as temperaturas. As espumas 20R armazenadas a 5 °C apresentaram menores alongamentos em baixas umidades relativas e maior alongamento quando expostas à condições de alta umidade, em comparação às amostras acondicionadas em temperatura ambiente. Esse resultado corrobora com o comportamento observado para a resistência à flexão, indicando que, em uma menor temperatura de armazenamento e baixa umidade, as espumas são mais rígidas e menos flexíveis, enquanto que com o aumento da umidade, os materiais se tornam mais flexíveis do que as amostras armazenadas em maior temperatura.

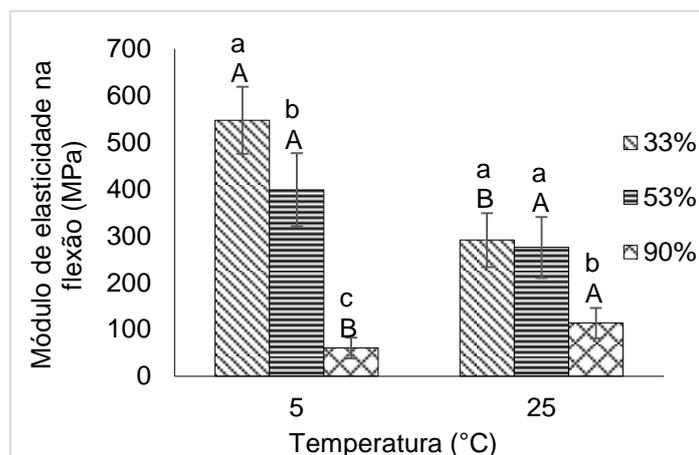
Figura 35 - Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, no alongamento na flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.



Letras minúsculas diferentes na mesma temperatura indicam diferença significativa entre as umidades relativas. Letras maiúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as temperaturas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

O módulo de elasticidade na flexão para as diferentes condições avaliadas está apresentado na Figura 36. Observa-se que o comportamento foi similar ao encontrado para a resistência à flexão (Figura 34). Com o aumento da temperatura, houve redução do módulo de elasticidade em baixas umidades, e o efeito inverso com o aumento da umidade, em comparação com a menor temperatura de armazenamento (5 °C).

Figura 36 - Efeito das condições de armazenamento, temperatura e umidade relativa, no módulo de elasticidade na flexão das espumas incorporadas com 20 % de resíduo.



Letras minúsculas diferentes na mesma temperatura indicam diferença significativa entre as umidades relativas. Letras maiúsculas diferentes para a mesma umidade relativa indicam diferença significativa entre as temperaturas avaliadas (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

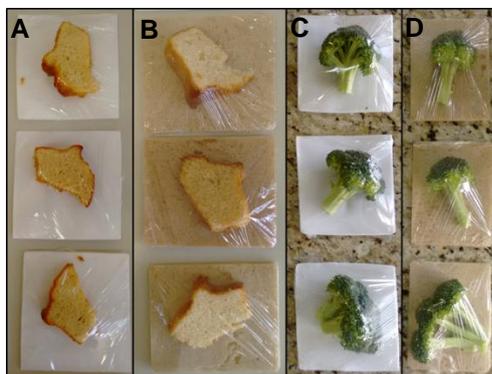
A partir dos resultados descritos, constatou-se que as propriedades mecânicas das espumas sofrem influência direta da umidade relativa e da temperatura de armazenamento. As menores influências observadas foram para umidade relativa de 53 %, na qual não ocorreu variação significativa na resistência à flexão e no módulo de elasticidade na flexão com a variação da temperatura.

Os resultados obtidos sugerem que essas espumas são mais adequadas para utilização em condições de menores umidades relativas, uma vez que há menor variação das propriedades mecânicas entre as alterações de temperatura. Dessa forma, na próxima etapa deste trabalho será avaliada a utilização dessas espumas no acondicionamento de dois tipos de alimentos, com diferentes teores de umidade e temperatura de armazenamento, a fim de analisar a possibilidade de aplicação das espumas desenvolvidas.

4.8 Aplicação das espumas produzidas para o armazenamento de alimentos

As espumas incorporadas com 20 % de resíduo de gergelim (20R) foram testadas em comparação às espumas comerciais de EPS no acondicionamento de amostras de bolo e brócolis. Na Figura 37 estão apresentadas as imagens dos alimentos acondicionados nas embalagens no início do armazenamento, o qual foi de 9 dias, sendo o brócolis mantido sob refrigeração (5 °C) e o bolo exposto à temperatura ambiente.

Figura 37 - Amostras de bolo e de brócolis acondicionadas nas embalagens de EPS e nas espumas à base de amido e 20 % de resíduo de gergelim (20R), no primeiro dia de armazenamento.



A – Amostras de bolo acondicionadas em EPS; B – Amostras de bolo acondicionadas nas espumas à base de amido e 20 % de resíduo de gergelim; C – Amostras de brócolis acondicionadas em EPS; D – Amostras de brócolis acondicionadas nas espumas à base de amido e 20 % de resíduo de gergelim.

Durante todo o período de acondicionamento dos alimentos nas embalagens não foram observadas mudanças visíveis na qualidade dos mesmos para as diferentes espumas, nem crescimento aparente de micro-organismos. Neste estudo não foram realizadas análises microbiológicas dos alimentos nem das embalagens, apesar de sua fundamental importância, sendo que a aplicabilidade das espumas propostas foi avaliada somente através das análises do teor de umidade das espumas e dos alimentos e das propriedades mecânicas de flexão das espumas desenvolvidas em comparação à espuma comercial.

Na Tabela 21 estão apresentados os resultados obtidos referentes à umidade das embalagens e das amostras de brócolis e o percentual de perda de massa do sistema ao longo do período de armazenamento.

Tabela 21 - Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R), das espumas de EPS e das amostras de brócolis armazenadas nas diferentes embalagens, a 5 °C por um período de 9 dias e percentual de perda de massa do sistema.

Tempo (dias)	Teor de umidade (%)		% perda de massa do sistema	Teor de umidade (%)		% perda de massa do sistema
	Espumas 20R	Brócolis	Espuma 20R + brócolis	EPS	Brócolis	EPS + brócolis
0	8,64 ± 0,07 ^b	91,1 ± 0,4 ^a	-	1,2 ± 0,1 ^a	91,1 ± 0,4 ^a	-
3	18 ± 1 ^a	88,9 ± 0,4 ^{a,b}	12 ± 1 ^a	1,3 ± 0,3 ^a	89,9 ± 0,1 ^b	12 ± 1 ^b
6	21 ± 4 ^a	87,8 ± 0,2 ^{b,c}	14 ± 2 ^a	1,2 ± 0,4 ^a	89,3 ± 0,3 ^{b,c}	17 ± 3 ^{a,b}
9	15 ± 5 ^{a,b}	86 ± 2 ^c	23 ± 7 ^a	1,7 ± 0,6 ^a	88,8 ± 0,4 ^c	20 ± 2 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tempos (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

A partir dos resultados obtidos, foi observado a perda umidade pelos brócolis armazenado em ambas as embalagens, sendo que houve redução da umidade do alimento ao longo do tempo de acondicionamento. A perda de umidade do alimento foi em parte absorvida pela embalagem, nos casos das espumas 20R, e parte foi perdida para o ambiente devido à permeabilidade ao vapor de água através do filme de PVC. A partir dos resultados para a perda de massa do sistema foi possível constatar que a essa perda de massa foi bastante similar para os dois tipos de embalagens. No entanto, observou-se que os alimentos acondicionados nas espumas 20R perderam mais umidade, sendo que parte foi absorvida pelas embalagens, conforme indicado pelo aumento do teor de umidade das mesmas, enquanto que provavelmente o alimento acondicionado nas espumas de EPS

perdeu umidade somente para o ambiente, uma vez que as espumas não apresentaram mudança na umidade durante todo o tempo de contato com o alimento.

As espumas à base de amido de mandioca e resíduo de gergelim absorveram a umidade do alimento nos primeiros dias de armazenamento, sendo que após um período de contato, possivelmente os materiais atingiram a saturação. Isso pode ser indicado pelos valores de umidade sem diferenças significativas nos tempos de 3 a 9 dias de armazenamento, mesmo com o aumento da perda de umidade pelo alimento.

Embora as espumas propostas neste estudo tenham apresentado uma alta hidrofiliabilidade, a umidade absorvida pelos materiais após 9 dias de armazenamento das amostras de brócolis foi menor ($15 \pm 5 \%$) do que a encontrada por Stoffel (2015), mais de 50 %, para espumas de amido de mandioca revestidas com PLA após 9 dias de acondicionamento de amostras de morangos. Mesmo com essa menor absorção de umidade, as espumas 20R não foram estáveis, apresentando deformações dimensionais, fato que não foi visualizado por Stoffel (2015).

Foi avaliado também o armazenamento de amostras de bolo, com teor de umidade de aproximadamente 23 %. As amostras permaneceram à temperatura ambiente, sendo que a umidade relativa do local durante o período foi de $66 \pm 6 \%$. Os resultados obtidos para a umidade das embalagens e dos alimentos, bem como a perda de massa do sistema, estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R), das espumas de EPS e das amostras de bolo armazenadas nas diferentes embalagens, em condições ambientes, por um período de 9 dias e percentual de perda de massa do sistema.

Tempo (dias)	Teor de umidade (%)		% perda de massa do sistema	Teor de umidade (%)		% perda de massa do sistema
	Espumas 20R	Bolo	Espuma 20R + bolo	EPS	Bolo	EPS + bolo
0	$8,64 \pm 0,07^c$	$23,1 \pm 0,6^a$	-	$1,2 \pm 0,1^b$	$23,1 \pm 0,6^a$	-
3	$12,4 \pm 0,7^{a,b}$	17 ± 2^b	$1,5 \pm 0,4^a$	$1,8 \pm 0,1^a$	$19 \pm 2^{a,b}$	5 ± 3^a
6	$13,6 \pm 0,4^a$	$16,4 \pm 0,4^{b,c}$	$2,4 \pm 0,2^b$	$1,2 \pm 0,1^{a,b}$	17 ± 3^b	6 ± 2^a
9	$12,3 \pm 0,07^b$	$14,0 \pm 0,5^c$	$4,2 \pm 0,3^a$	$1,4 \pm 0,5^{a,b}$	$15,3 \pm 0,9^b$	$8,3 \pm 0,7^a$

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tempos (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

Assim como observado para o armazenamento de brócolis, as espumas de EPS em geral não apresentaram variação de umidade ao longo do período de armazenamento das amostras de bolo, sendo que a umidade perdida pelo alimento não foi absorvida pelo EPS comercial, conforme indicado pela maior perda de massa do sistema. A perda de umidade desse alimento foi similar para os dois tipos de embalagens, sendo que, no caso das espumas 20R, parte dessa umidade foi absorvida pelas mesmas, assim como observado no armazenamento de brócolis. Conforme o esperado, as espumas 20R absorveram umidade nos primeiros dias de contato com o alimento e, após 3 dias, não apresentaram mudanças significativas nos valores, mesmo estando expostas em um ambiente com variação de umidade relativa de 56 a 73 %, conforme foi verificado nos dias de análise, indicando que as mesmas podem ser aplicadas como embalagens de alimentos com menores teores de umidade.

Para uma melhor caracterização em relação à estabilidade das espumas à base de amido e resíduo de gergelim foram realizados ensaios de flexão. Na Tabela 23 estão apresentados os resultados obtidos para as embalagens utilizadas no acondicionamento de amostras de brócolis, a 5 °C.

Tabela 23 – Propriedades de flexão das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R) e das espumas de EPS após diferentes períodos de armazenamento de amostras de brócolis a 5 °C.

Tempo (dias)	Espumas 20R			Espumas de EPS		
	Máxima resistência à flexão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Máxima resistência à flexão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	4 ± 1 ^a	1,9 ± 0,2	275 ± 65 ^a	0,97 ± 0,07 ^a	>5	46 ± 6 ^a
3	0,4 ± 0,2 ^b	>5	15 ± 5 ^b	0,80 ± 0,02 ^{a,b}	>5	31 ± 6 ^b
6	0,30 ± 0,09 ^b	>5	12 ± 3 ^b	0,74 ± 0,05 ^b	>5	31 ± 5 ^b
9	0,9 ± 0,6 ^b	>5	22 ± 6 ^b	0,69 ± 0,09 ^b	>5	21 ± 4 ^c

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tempos (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

De acordo com os dados obtidos, observa-se que houve redução da resistência à flexão e do módulo de elasticidade na flexão das espumas 20R após 3 dias de contato com o alimento. Esse resultado se deve ao aumento da umidade observado para essas espumas. Além disso, a absorção de água resultou no aumento do alongamento na flexão. Embora os valores observados para as

propriedades mecânicas possam ser considerados similares aos do EPS, ao manusear os materiais verificou-se que os mesmos apresentaram mudanças no aspecto devido à absorção de umidade, bem como foram percebidas deformações na superfície das espumas, principalmente nas regiões que entraram diretamente em contato com a amostra do alimento, conforme pode ser visualizado na Figura 38.

Figura 38 – Aspecto visual das espumas 20R após 3 dias de contato com amostras de brócolis.



Na Tabela 24 estão apresentadas as propriedades de flexão das embalagens após o acondicionamento das amostras de bolo. As amostras de EPS apresentaram uma pequena redução na resistência à flexão, bem como no módulo de elasticidade na flexão com o aumento do tempo de contato com as amostras de bolo. No entanto, esse fato não afetou a estabilidade dos materiais, conforme indicado pela flexibilidade dessas espumas, que permaneceram >5 %.

Tabela 24 - Propriedades de flexão das espumas à base de amido de mandioca e 20 % de resíduo de gergelim (20R) e das espumas de EPS após diferentes períodos de armazenamento das amostras de bolo.

Tempo (dias)	Espumas 20R			Espumas de EPS		
	Máxima resistência à flexão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Máxima resistência à flexão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
0	4 ± 1 ^a	1,9 ± 0,2 ^c	275 ± 65 ^a	0,97 ± 0,07 ^a	>5	46 ± 6 ^a
3	1,7 ± 0,6 ^b	2,5 ± 0,3 ^b	78 ± 22 ^b	0,80 ± 0,04 ^b	>5	36 ± 4 ^b
6	1,4 ± 0,3 ^b	2,4 ± 0,2 ^b	76 ± 15 ^b	0,75 ± 0,04 ^{b,c}	>5	30 ± 5 ^b
9	1,9 ± 0,4 ^b	3,5 ± 0,5 ^a	66 ± 10 ^b	0,70 ± 0,02 ^c	>5	21 ± 3 ^c

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os tempos (Teste de Tukey, $p < 0,05$).

As espumas 20R apresentaram redução na resistência à flexão e no módulo de elasticidade na flexão após 3 dias de armazenamento das amostras de bolo. Entretanto, esses parâmetros não sofreram alterações significativas com o aumento do tempo de armazenamento desse alimento. Além disso, foi observado um aumento no alongamento na flexão das espumas após maiores tempos de contato

com o alimento, em concordância com os demais resultados obtidos para as propriedades mecânicas, bem como com o aumento da umidade das espumas. Verificou-se que, embora as espumas 20R tenham apresentado mudanças nas propriedades de flexão após 3 dias de contato com as amostras de bolo, as propriedades permaneceram estáveis para maiores tempos de armazenamento. Além disso, as espumas não apresentaram mudanças na aparência, bem como não se percebeu dificuldades de manuseio.

Dessa forma, embora as espumas desenvolvidas (20R) sejam mais rígidas e menos flexíveis do que espumas comerciais de EPS, essas mostraram-se aceitáveis no armazenamento das amostras de bolo, evidenciando que os materiais propostos podem ser utilizados para o acondicionamento de alimentos contendo menores teores de umidade. No entanto, são necessários estudos mais detalhados relacionados às análises microbiológicas, a fim de verificar a segurança alimentar para a possível aplicação dessas espumas na indústria de alimentos.

Capítulo 5 - Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusão

A partir dos resultados obtidos neste estudo verificou-se que a torta de gergelim, resíduo do processamento das sementes de gergelim, pode ser uma alternativa para o desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca, uma vez que esse resíduo é fonte de proteínas, fibras e lipídios, que podem melhorar as propriedades dos materiais.

A adição do resíduo de gergelim melhorou a capacidade de formação das espumas, atuando como um material de reforço, aumentando a porosidade e reduzindo a densidade aparente dos materiais. As espumas à base de amido de mandioca e resíduo de gergelim apresentaram menor capacidade de absorção de água, no entanto quando expostas a altas umidades relativas, apresentaram maior sorção de umidade em relação à espuma à base de amido de mandioca.

Ao serem avaliadas as propriedades mecânicas das espumas, verificou-se que a umidade relativa de armazenamento influencia de forma que baixa umidade, assim como o seu excesso, pode resultar na redução da resistência dos materiais. As espumas incorporadas com 20 % de resíduo apresentaram algumas propriedades obtidas através de ensaios de tração que podem ser consideradas similares ao EPS, enquanto que, a partir de ensaios de flexão, as mesmas apresentaram-se mais rígidas e menos flexíveis do que os materiais comerciais, mas com significativas melhorias nessas propriedades em relação à amostra controle. As amostras incorporadas com 30 e 40 % de resíduo apresentaram, em geral, propriedades mecânicas que podem ser consideradas similares às bandejas comerciais de EPS avaliadas, porém as espumas resultantes dessas formulações exibiram defeitos superficiais, como rachaduras e maiores aberturas (buracos).

Com base nos resultados apresentados, e, levando-se em conta o aspecto visual das espumas de amido de mandioca e de resíduo de gergelim, a formulação com adição de 20 % de resíduo foi selecionada para a realização de ensaios de aplicação em alimentos com diferentes teores de umidade (bolo e brócolis). A adição de 20 % de resíduo foi a máxima concentração possível de ser empregada, que apresentou melhor combinação de propriedades mecânicas e redução da

hidrofilicidade em relação às espumas controle. A partir do acondicionamento dos diferentes tipos de alimentos, constatou-se que as espumas absorveram parte da umidade dos alimentos, sendo que quando em contato com os brócolis, a absorção de água foi maior devido à maior umidade desses alimentos, o que acarretou alterações nas propriedades mecânicas das embalagens, bem como em alterações dimensionais. No entanto, quando as espumas com 20 % de resíduo de gergelim foram utilizadas para o acondicionamento de amostras de bolo, embora as espumas tenham absorvido a umidade que foi perdida por esse alimento, apresentaram bom desempenho, uma vez que as alterações nas propriedades mecânicas não afetaram a estabilidade do material, aparência e manuseio. Dessa forma, o material proposto pode ser uma alternativa ao armazenamento de alimentos contendo menores teores de umidade, sendo necessárias análises mais detalhadas relacionadas à microbiologia, bem como à segurança de cada tipo de alimento.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos neste estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar tratamentos para o resíduo de gergelim de maneira a reduzir as características hidrofílicas do resíduo antes da incorporação;
- Realizar análises microbiológicas das espumas e dos alimentos acondicionados, a fim de avaliar a qualidade dos alimentos ao longo do tempo de armazenamento nos materiais propostos, visando assegurar que as embalagens são inócuas e não comprometem a qualidade e segurança dos alimentos;
- Melhorar a hidrofilicidade das espumas pela adição de componentes hidrofóbicos, a fim de expandir a aplicação das espumas para diferentes condições de umidade e viabilizar a utilização como embalagens;
- Utilizar resíduos de fecularias em substituição ao amido puro, com finalidade de reduzir de custos, assim como agregar valor a resíduos;
- Avaliar a biodegradabilidade e compostabilidade das espumas desenvolvidas.

5.3 Contribuições científicas

Como resultado desta dissertação, tem-se:

- Um artigo em preparação

Título: Influência da umidade relativa nas propriedades mecânicas de espumas à base de amido incorporadas de resíduo de gergelim

Autores: Caroline Martins Machado, Patrícia Benelli e Isabel Cristina Tessaro.

- Um artigo submetido para *Industrial Crops and Products Journal* em 28/08/2016.

Título: *Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use*

Status: Em revisão

Autores: Caroline Martins Machado, Patrícia Benelli e Isabel Cristina Tessaro.

- Um trabalho apresentado na forma de pôster no XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos - CBCTA

Título: Efeito do teor de glicerol nas propriedades mecânicas e na hidrofobicidade de espumas à base de amido de mandioca.

Autores: Caroline Martins Machado, Patrícia Benelli e Isabel Cristina Tessaro.

Referências Bibliográficas

ABIQUIM - Associação Brasileira das Indústrias Químicas. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 3 maio. 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Papel e cartão: Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb; NBR NM ISO 535:1999, 1999.

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expandido. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/01OqueeEPS.html>>. Acesso em: 3 maio. 2016.

AGUIRRE-LOREDO, R. Y.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, A. I.; VELAZQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. **Food Science and Technology (Campinas)**, n. ahead of print, 2016.

ALAVI, S.; THOMAS, S.; SANDEEP, K. P.; KALARIKKAL, N.; VARGHESE, J.; YARAGALLA, S. **Polymers for packaging applications.** Toronto: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2014.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 80, n. 2, p. 118–128, 2002.

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders: Part 1: Mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 297–307, 2004.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA. **Resolução - CNNPA n°12,** 1978.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA. **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos - RDC 263,** 2005.

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

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.

AVÉROUS, L. Starch-based sustainable materials. In: HABIB, Y.; LUCIA, L. A. (Eds.). . **Polysaccharide building blocks: A sustainable approach to the development of renewable biomaterials**. 1^a. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 307–329.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviour. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira - Relatório 4**. Rio de Janeiro: [s.n.].

BARÃO, M. Z. Dossiê Técnico: Embalagens para produtos alimentícios. **Instituto de Tecnologia do Paraná**, p. 1–31, 2011.

BARROS, M. A. L. **Situação do gergelim nos mercados mundial e nacional, 1995 a 2002**. Campina Grande, PB: [s.n.].

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BÉNÉZET, J. C.; STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, A.; BERGERET, A.; FERRY, L.; CRESPIY, A. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 435–440, 2012.

BERTOLINI, A. C. **Starches: characterization, properties and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2010.

BERTUZZI, M. A.; GOTTIFREDI, J. C.; ARMADA, M. Mechanical properties

of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperature. **Campinas**, v. 15, n. 3, p. 219–227, 2012.

BLAHOVEC, J. Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 4, p. 489–495, 2004.

BOONCHASURIYA, A.; CHUNGSIRIPORN, J. **Biodegradable foams based on cassava starch by compression**. The 5th PSu-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011). **Anais...**Songkhla, Tailândia: 2011

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/Cassava Starch. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Eds.). **Starch**. 3^a. ed. Elsevier, 2009. p. 541–568.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. v. 2, p. 127–139, 2011.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723 – 1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

BUKYA, A.; VIJAYAKUMAR, T. P. Properties of industrial fractions of sesame seed (*Sesamum indicum* L .). **International Journal of Agricultural and Food Science**, v. 3, n. 3, p. 86–89, 2013.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules : structure and biosynthesis. v. 23, p. 85–112, 1998.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA ESALQ/USP. **Expansão industrial e maior oferta de raiz sustentam produção recorde de fécula em 2015**. Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br>>.

Acesso em: 2 jun. 2016.

CHUNG, D. S.; PFOST, H. B. Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products Part I: Heat and free energy changes of adsorption and desorption. **Transactions of the ASAE**, v. 10, n. 4, p. 549–551, 1967.

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W.; IMAM, S. H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1147–1155, 2006.

CURVELO-SANTANA, J. C.; EHRHARDT, D. D.; TAMBOURGI, E. B. Otimização da produção de álcool de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 613–617, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4^a. ed. London, New York: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 147–161, 2006.

DEBIAGI, F. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido, bagaço de mandioca e álcool polivinílico com a incorporação de agentes antimicrobianos**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Departamento de Bioquímica e Biotecnologia - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; NASCIMENTO, P. H. A.; OLIVEIRA, S. M. Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n. 2, p. 57–67, 2013.

DEBIAGI, F.; KOBAYASHI, R. K. T.; NAKAZATO, G.; PANAGIO, L. A.; MALI, S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 664–670, 2014.

EL-FALLAL, A.; DOBARA, M. A.; EL-SAYED, A.; OMAR, N. Starch and

Microbial α -Amylases: From Concepts to Biotechnological Applications. **Carbohydrates-comprehensive studies on glycobiology and glycotecnology**, p. 459–489, 2012.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA. **A cultura dos brócolis** Brasília, DF, 2015.

ENRIONE, J. I.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R. Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 2956–2963, 2007.

FORSSELL, P. M.; MIKKILÄ, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 4, p. 275–282, 1997.

GÁLVEZ, A. V.; ARAVENA, E. L.; MONDACA, R. L. Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 821–827, 2006.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites**. London: Springer London, 2012.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H. Biodegradable Polymers. In: CHAMY, R.; ROSENKRANZ, F. (Eds.). **Biodegradation - Life of Science**. INTECH, 2013. p. 142–183.

GÍRIO, F. M.; FONSECA, C.; CAVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4775–4800, 2010.

GLENN, G. M.; IMAM, S. H.; ORTS, W. J. Starch-based foam composite materials: Processing and bioproducts. **MRS Bulletin**, v. 36, n. 09, p. 696–702, 2011.

GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; NOBES, G. A. R. Starch, fiber and CaCo₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. **Industrial Crops and Products**, v. 14, n. 3, p. 201–212, 2001.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and Glycerol As Plasticizers Affect Mechanical and Water-Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry**, v. 81A, n. 1, p. 89 – 96, 1977.

GUPTA, K. M. Starch Based Composites for Packaging Applications. In: **Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 189–266.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural Engineering**, v. 33, p. 29–32, 1952.

HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous Materials Made from Starch. **Chemical Engineering Technology**, v. 21, n. 7, p. 580–584, 1998.

HOOVER, R. Compositions, molecular structure, and physiochemical properties of tuber and root starches:A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253–267, 2001.

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis à base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejeira**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Departamento de Bioquímica e Biotecnologia - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

JADAWI, A.; SAITER, J. M.; BARBE, F.; NEGAHBAN, M. Porous biodegradable starch-based polymer: Effects of plasticizers on the physical properties. **Macromolecular Symposia**, v. 340, n. 1, p. 65–72, 2014.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: UNESP, São Paulo, 2013.

KABIR, M. M.; WNAG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments

on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2883–2892, 2012.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. **Materials & Design**, v. 40, p. 314–318, 2012.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops & Products**, v. 37, n. 1, p. 542–546, 2012.

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

LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 1, p. 41–48, 2004.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

LOPEZ-GIL, A.; SILVA-BELLUCCI, F.; VELASCO, D.; ARDANUY, M.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 194–205, abr. 2015.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283–289, 2005.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 353–359, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção , propriedades e potencial de utilização Starch films: production , properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680–685, 2013.

MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. 3^a. ed. Cali: Guía de estudio, 1989.

MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops & Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.

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, p. 187–193, 2014.

MOHDALY, A. A. A.; SMETANSKA, I.; RAMADAN, M. F.; SARHAN, M. A.; MAHMOUD, A. Antioxidant potential of sesame (*Sesamum indicum*) cake extract in stabilization of sunflower and soybean oils. **Industrial Crops & Products**, v. 34, n. 1, p. 952–959, 2011.

MONTERREY-QUINTERO, E. S.; SOBRAL, P. J. DO A. Preparo e caracterização de proteínas miofibrilares de Tilápia-do-Nilo para elaboração de biofilmes. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 179–189, 2000.

MOREIRA, D. K. T. **Extrudados expandidos de arroz, soja e gergelim para uso em barras alimentícias**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

MOURE, A.; SINEIRO, J.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Functionality of oilseed protein products: A review. **Food Research International**, v. 39, n. 9, p. 945–963, 2006.

NAIME, N.; BRANT, A. J. C.; LUGÃO, A. B.; PONCE, P. **Espumas de fécula de mandioca com fibras naturais**. 20° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais**.Joinvile, SC: 2012

NAMIKI, M. The chemistry and physiological functions of sesame. **Food Reviews International**, v. 11, n. 2, p. 281–329, 1995.

NASCIMENTO, E. M. G. C.; CARVALHO, C. W. P.; TAKEITI, C. Y.; FREITAS, D. G. C.; ASCHERI, J. L. R. Use of sesame oil cake (*Sesamum indicum* L.) on corn expanded extrudates. **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 434–443, 2012.

NEPA-UNICAMP. **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos - TACO**. Campinas, SP: BookEditora, 2011.

NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue–Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life III. The isotherm. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 65, p. 419 – 421, 1946.

PAINE, F. A.; PAINE, H. Y. **A Handbook of Food Packaging**. 2^a. ed. Boston, MA: Springer US, 1992. v. 304

PALMA-RODRÍGUEZ, H. M.; BERRIOS, J. J.; GLENN, G.; SALGADO-DELGADO, R.; APARICIO-SAGUILÁN, A.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, A. I.; VARGAS-TORRES, A. Effect of the storage conditions on mechanical properties and microstructure of biodegradable baked starch foams. **CYTA - Journal of Food**, v. 14, n. 3, p. 415 – 422, 2016.

PARKER, S. **Principles and Practice**. 3^a. ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2006. v. 32

PERDOMO, J.; COVA, A.; SANDOVAL, A. J.; GARCÍA, L.; LAREDO, E.; MÜLLER, A. J. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 305–313, 2009.

POLAT, S.; USLU, M. K.; AYGÜN, A.; CERTEL, M. The effects of the addition of corn husk fibre, kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 267–276, 2013.

POLETTO, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, v. 31, n. 4, p. 779–784, 2011.

PORNSUKSOMBOON, K.; HOLLÓ, B. B.; SZÉCSÉNYI, K. M.; KAEWTATIP, K. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016.

PRIYA, B.; GUPTA, V. K.; PATHANIA, D.; SINGHA, A. S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 171–179, 2014.

PURKAIT, B. S.; RAY, D.; SENGUPTA, S.; KAR, T.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Isolation of cellulose nanoparticles from sesame husk. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 871–876, 2011.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° e 40 °C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375 – 1376, 1960.

SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; 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, p. 435–443, 2008.

SARKIS, J. R. **Extração de compostos bioativos de tortas de nozes e sementes e aplicação de tecnologias elétricas no gergelim** - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química - Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable

composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SCHIMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Water Absorption and Mechanical Properties of Starch Foam Trays Impregnated With Starch Acetate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 1, p. 34–42, 2009.

SERENO, A. M.; SILVA, M. A.; MAYOR, L. Determination of Particle Density and Porosity in Foods and Porous Materials with High Moisture Content. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 3, p. 455–469, 2007.

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, 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.

SMITH, S. E. The sorption of water by high polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, p. 646 – 651, 1947.

SOUZA, A. C.; BENZE, R.; FERRÃO, E. S.; DITCHFIELD, C.; COELHO, A. C. V.; TADINI, C. C. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.

SPEISS, W. E. L.; WOLF, W. F. The results of the cost 90 project on water activity. **Physical properties of foods**, p. 65 – 91, 1987.

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologias - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; GLENN, G. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

TIEFENBACHER, K. F. Starch-Based Foamed Materials—Use and Degradation Properties. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 30, n. 9-10, p. 727–731, 1993.

TSIAPOURIS, A; LINKE, L. Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. **Stärke**, v. 53, p. 53–57, 2000.

USLU, M.; POLAT, S. Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1994–1999, 2012.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T.-Like Models for Sorption of Water on Foods, Theory and Relevance. **Properties of Water in Foods**, v. 90, n. 90, p. 119–131, 1985.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. V. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: Consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1997.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERRERO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 1, p. 168–173, 2009.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch , sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1302–1310, 2012.

WOOL, R. P.; SUN, X. S. **Bio-Based Polymers and Composites**. [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 2005.

YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of materials science**, v. 40, p. 111–116, 2005.

ZHAO, R.; TORLEY, P.; HALLEY, P. J. Emerging biodegradable materials: Starch- and protein-based bio-nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3058–3071, 2008.

ZHENG, Y.; YANFUL, E. K.; BASSI, A. S. A Review of Plastic Waste Biodegradation. **Critical reviews in biotechnology**, v. 25, n. 4, p. 243–250, 2005.

ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, 2015.

ZIEBA, T.; SZUMNY, A.; KAPELKO, M. Properties of retrograded and acetylated starch preparations: Part 1. Structure, susceptibility to amylase, and pasting characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1314–1320, 2011.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch - Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988.

Apêndice A

Apresentação das isotermas de cada formulação ajustadas pelos modelos de GAB e Oswin.

Figura A.1 – Ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 25 °C, da espuma controle (0R).

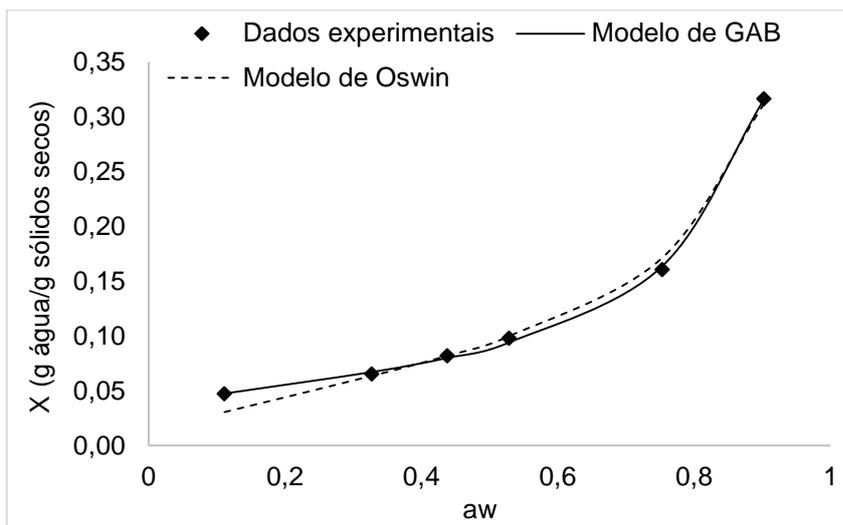


Figura A.2 - Ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 25 °C, da espuma de amido de mandioca com 10 % de resíduo (10R).

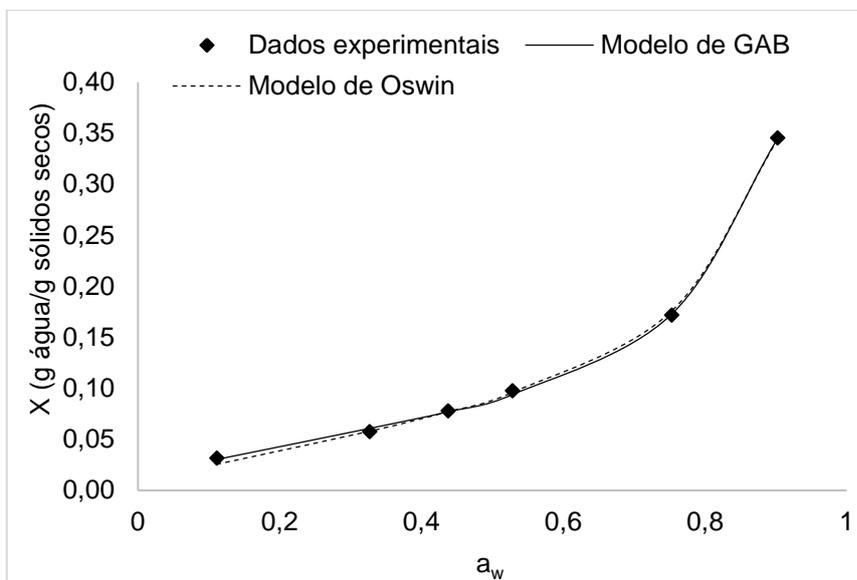


Figura A.3 – Ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 25 °C, da espuma de amido de mandioca com 20 % de resíduo (20R).

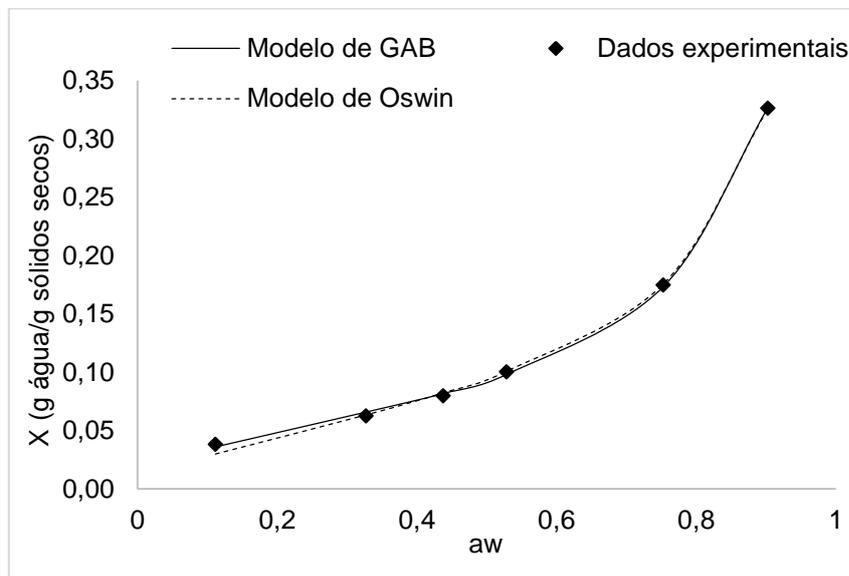


Figura A.4 – Ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais da umidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 25 °C, da espuma de amido de mandioca com 30 % de resíduo (30R).

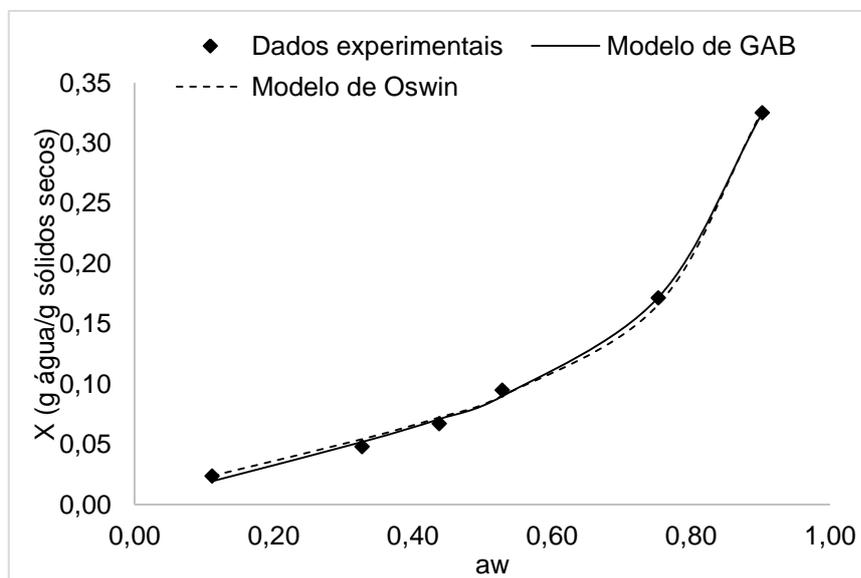
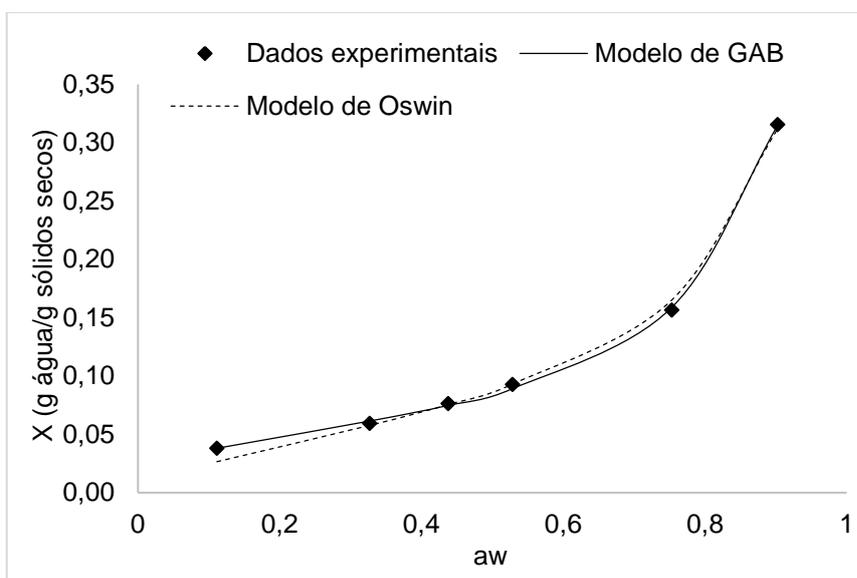


Figura A.5 – Ajuste dos modelos de GAB e Oswin aos dados experimentais da unidade de equilíbrio em função da atividade de água, a 25 °C, da espuma de amido de mandioca com 40 % de resíduo (40R).



Apêndice B

Apresentação dos valores obtidos para as propriedades mecânicas das espumas produzidas a partir das diferentes formulações.

Tabela B.1 – Máxima resistência à tração das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Máxima resistência à tração (MPa)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	0,9 ± 0,2 ^{a,B}	1,2 ± 0,3 ^{a,b,B}	1,4 ± 0,2 ^{a,A}
10R	0,8 ± 0,2 ^{a,B}	1,3 ± 0,3 ^{a,A}	0,7 ± 0,1 ^{b,B}
20R	0,7 ± 0,1 ^{a,b,B}	1,0 ± 0,1 ^{b,A}	0,5 ± 0,1 ^{c,C}
30R	0,6 ± 0,1 ^{b,c,A}	0,6 ± 0,2 ^{c,A}	0,31 ± 0,07 ^{d,B}
40R	0,42 ± 0,08 ^{c,A}	0,43 ± 0,04 ^{c,A}	0,19 ± 0,04 ^{d,B}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).

Tabela B.2– Alongamento na tração das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Alongamento na tração (%)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	5 ± 2 ^{a,C}	3 ± 1 ^{a,b,B}	9 ± 3 ^{a,A}
10R	5 ± 2 ^{a,A}	4 ± 1 ^{a,A}	4 ± 1 ^{b,A}
20R	4 ± 1 ^{a,B}	3 ± 1 ^{a,b,B}	5 ± 1 ^{b,A}
30R	4 ± 2 ^{a,A,B}	2,6 ± 0,9 ^{a,b,B}	4 ± 1 ^{b,c,A}
40R	3 ± 1 ^{a,A}	2,0 ± 0,4 ^{b,B}	2,0 ± 0,5 ^{c,B}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).

Tabela B.3– Módulo de elasticidade na tração das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Módulo de elasticidade na tração (MPa)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	25 ± 3 ^{a,B}	40 ± 4 ^{a,b,A}	29 ± 5 ^{a,B}
10R	18 ± 5 ^{b,c,B}	44 ± 6 ^{a,A}	23 ± 4 ^{b,B}
20R	20 ± 3 ^{a,b,B}	37 ± 4 ^{b,A}	12 ± 3 ^{c,C}
30R	18 ± 2 ^{b,c,B}	25 ± 8 ^{c,A}	9 ± 3 ^{c,C}
40R	15 ± 3 ^{c,A}	18 ± 3 ^{d,A}	10 ± 2 ^{c,B}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).

Tabela B.4– Máxima resistência à flexão das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Máxima resistência à flexão (MPa)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	3,1 ± 0,7 ^{a,B}	7 ± 2 ^{a,A}	3,4 ± 0,6 ^{a,B}
10R	2,2 ± 0,4 ^{b,c,B}	5,5 ± 1,0 ^{b,A}	2,8 ± 0,6 ^{a,B}
20R	2,5 ± 0,4 ^{b,B}	4 ± 1 ^{b,c,A}	2,2 ± 0,5 ^{b,B}
30R	2,0 ± 0,4 ^{b,c,A}	2,5 ± 0,8 ^{c,d,A}	1,3 ± 0,3 ^{c,B}
40R	1,5 ± 0,4 ^{c,A}	1,9 ± 0,6 ^{d,A}	0,7 ± 0,2 ^{d,B}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).

Tabela B.5– Alongamento na flexão das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Alongamento na flexão (%)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	1,1 ± 0,2 ^{a,B}	1,4 ± 0,2 ^{b,B}	3,2 ± 0,7 ^{a,A}
10R	1,1 ± 0,2 ^{a,B}	1,3 ± 0,1 ^{b,c,B}	2,5 ± 0,4 ^{b,A}
20R	0,9 ± 0,2 ^{b,B}	1,9 ± 0,2 ^{a,A}	2,1 ± 0,2 ^{b,A}
30R	0,7 ± 0,1 ^{b,C}	1,4 ± 0,3 ^{b,c,B}	2,0 ± 0,5 ^{b,A}
40R	0,7 ± 0,1 ^{b,C}	1,1 ± 0,2 ^{c,B}	2,2 ± 0,3 ^{b,A}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).

Tabela B.6– Módulo de elasticidade na flexão das espumas de amido de mandioca produzidas com diferentes teores de resíduo de gergelim: 0 % (0R); 10 % (10R); 20 % (20R); 30 % (30R) e 40 % (40R).

Formulações	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)		
	UR = 33 %	UR = 53 %	UR = 90 %
0R	276 ± 47 ^{a,b,B}	522 ± 96 ^{a,A}	141 ± 23 ^{a,C}
10R	193 ± 52 ^{c,B}	444 ± 62 ^{a,A}	137 ± 34 ^{b,c,B}
20R	291 ± 57 ^{a,A}	275 ± 65 ^{b,A}	114 ± 33 ^{b,c,B}
30R	272 ± 30 ^{a,b,A}	195 ± 43 ^{b,c,B}	104 ± 26 ^{b,C}
40R	222 ± 34 ^{b,c,A}	174 ± 26 ^{c,A}	47 ± 15 ^{c,C}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa. Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa (Teste de Tukey, p<0,05).