

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

**Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de
uva**

Juliana Both Engel

Porto Alegre
2018

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

**Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de
uva**

Juliana Both Engel

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Orientadora:

Prof.^a Dra. Isabel Cristina Tessaro

Coorientador:

Prof. Dr. Alan Ambrosi

Porto Alegre
2018

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 intitulada *Propriedades de espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva* elaborada por Juliana Both Engel, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Naira Poerner Rodrigues

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof.^a Dra. Nara Regina de Souza Basso

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Agradecimentos

Aos meus pais e irmã pelo apoio nos estudos e pelo incentivo a enfrentar novos desafios.

À professora Dra. Isabel Cristina Tessaro pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho, e por ter me acolhido em seu grupo de trabalho em um momento de muitas dúvidas e incertezas. Ao professor Dr. Alan Ambrosi pela orientação e ajuda nas dúvidas cotidianas. Obrigada pela disponibilidade de ambos em todos os momentos da pesquisa.

À Vinícola Zardo pela doação do engaço de uva Niágara Branca e à Vinícola Salton pela doação do engaço de uva Cabernet Sauvignon.

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 da análise de propriedades mecânicas.

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

Ao Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS) da UFRGS pela disponibilização do goniômetro para realização da análise de ângulo de contato.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS por disponibilizar a realização da análise de DRX.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS pela disponibilização do MEV para realização da análise de morfologia.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura e pela realização da análise de FTIR-ATR.

À Patrícia Hubner pela ajuda na análise microbiológica.

Aos colegas do LASEM/LATEM por tornarem a rotina no laboratório mais agradável e divertida. Às colegas que também trabalham com amido pela ajuda nas indagações que surgiram ao longo dos experimentos, em especial à Cláudia Luchese pela ajuda nas submissões de artigos. Às minhas grandes amigas Marcelle, Natasha, Érika e Mariana pelo incentivo, preocupação e momentos de distração.

Resumo

O amido é um polímero renovável e biodegradável que vem sendo foco de diversas pesquisas cuja proposta é o desenvolvimento de estruturas capazes de substituir materiais produzidos a partir de polímeros sintéticos, em especial embalagens de uso único como o poliestireno expandido (EPS), de modo a reduzir os problemas ambientais causados pelo descarte inapropriado de resíduos plásticos. Entretanto, a elevada hidrofiliabilidade e fragilidade do amido limitam sua aplicabilidade. A adição de plastificantes e materiais ricos em fibras lignocelulósicas, como o engaço de uva, resíduo obtido a partir do processamento da fruta, são abordagens por vezes aplicadas para reverter estes problemas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar espumas à base de amido de mandioca incorporadas com engaço de uva obtidas através de expansão térmica, segundo um planejamento experimental do tipo composto central. O foco do planejamento experimental foi avaliar o efeito dos fatores de controle (concentrações de glicerol e de engaço de uva e granulometria do resíduo) nas variáveis de resposta (tensão de ruptura, alongamento, módulo de elasticidade na flexão, ângulo de contato, densidade e capacidade de absorção de água (CAA)). Os resultados mostraram que a adição de engaço de uva resultou em espumas com menores espessuras, enquanto espumas com maiores teores de glicerol apresentaram os maiores teores de umidade. Espumas com maior resistência mecânica e rigidez e menor flexibilidade foram obtidas através de formulações com baixas porcentagens de glicerol e engaço de uva. Após a análise parcial dos resultados, a função desejabilidade do software Statistica[®] foi aplicada para a obtenção de uma formulação otimizada. A partir desta formulação, com 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaço de uva na menor granulometria ($\varnothing < 0,18$ mm), foram obtidas espumas resistentes e rígidas, com tensão de ruptura de 2,48 MPa e módulo de elasticidade de 150 MPa, mas baixa alongamento (1,58 %). Foi possível observar diminuição da hidrofiliabilidade das espumas, uma vez que foram obtidos ângulo de contato de 107° e 82 % de CAA. As espumas obtidas na condição otimizada foram completamente degradadas após 7 semanas, e apresentaram densidade igual a $0,18 \text{ g cm}^{-3}$. Os testes de aplicação no armazenamento de alimentos mostraram que estas estruturas não são apropriadas para o acondicionamento de alimentos de elevada umidade como brócolis, pois foi possível observar elevada absorção de umidade, além de crescimento de micro-organismos e deformações nas embalagens. Por outro lado, as amostras apresentaram bom desempenho no armazenamento de bolo, uma vez que as espumas testadas apresentaram maior resistência e rigidez, medidas através da tensão de ruptura e módulo de elasticidade, em comparação ao EPS após os 9 dias de análise. A alongamento de todas as embalagens não apresentou diferença significativa após 3 dias de análise. Os resultados indicam que estruturas desenvolvidas a partir da combinação de amido de mandioca com engaço de uva apresentam propriedades com potencial para aplicação como embalagem de alimentos de baixo teor de umidade.

Palavras-chave: amido de mandioca, engaço de uva, espumas, planejamento experimental, EPS, embalagem para alimentos.

Abstract

Starch is a renewable and biodegradable polymer that has been the focus of several researches whose proposal is the development of structures capable of replacing materials produced from synthetic polymers, in particular single use containers such as expanded polystyrene (EPS), in order to reduce environmental problems caused by the inappropriate disposal of plastic waste. However, the high hydrophilicity and brittleness of pure starch limit its applicability. The addition of plasticizers and materials rich in lignocellulosic fibers, such as grape stalks, a residue obtained from the fruit processing, are some approaches applied to avoid these problems. Therefore, the main objective of this work was to develop and characterize cassava starch-based foams incorporated with grape stalks, according to a central composite experimental design. The focus of the experimental design was to evaluate the effect of control factors (glycerol and grape stalks concentrations and granulometry of the residue) on the response variables (stress and strain at break, modulus of elasticity, contact angle, bulk density and water absorption capacity (WAC)). The results showed that the addition of grape stalks resulted in thicker foams, while foams with higher glycerol contents had the highest moisture content. Foams with higher mechanical strength and rigidity and lower flexibility were obtained through formulations with low percentages of glycerol and grape stalks. After the partial analysis of the results, the desirability function of Statistica[®] software was applied in order to obtain an optimized formulation. From this formulation, with 13,6 wt% glycerol and 18,4 wt% grape stalks in the smallest particle size ($\varnothing < 0,18$ mm), resistant and rigid foams were obtained, with 2,48 MPa stress at break and 150 MPa modulus of elasticity, but low elongation (1,58 %). It was possible to observe a decrease in foams hydrophilicity, since a contact angle equal to 107° and 82 % of WAC were obtained. Optimized foams, completely degraded after 7 weeks, showed $0,18 \text{ g cm}^{-3}$ of bulk density. Applicability tests of starch-based foams showed that these structures are not suitable for packing high moisture foods such as broccoli, once it was possible to observe high moisture absorption, microorganism growth and deformation of packages. On the other hand, samples showed good performance in cake storage, since foams presented greater strength and rigidity, measured through stress at break and modulus of elasticity, compared to EPS after 9 days of analysis. The strain at break of all packages did not present significant difference after 3 days. The results indicate that structures developed from the combination of cassava starch with grape stalks present properties with potential for application as packaging of low moisture content foods.

Keywords: cassava starch, grape stalks, foams, experimental design, EPS, food packaging.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Símbolos de reciclagem de polímeros sintéticos.	8
Figura 2.2: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.	10
Figura 2.3: Organização esquemática do grânulo de amido.	13
Figura 2.4: Estrutura química da (a) amilose e (b) amilopectina.	13
Figura 2.5: Mecanismo de gelatinização do amido.	16
Figura 2.6: Fórmula estrutural do glicerol.	23
Figura 2.7: Fluxograma do processo de vinificação com os respectivos resíduos gerados em cada etapa.	27
Figura 2.8: (a) Representação tridimensional de um planejamento composto central esférico com três fatores (a, b e c). (b) Em uma projeção simples, o design aloca os pontos em uma circunferência de raio α igual a 1,68.	29
Figura 3.1: Fluxograma com as etapas desenvolvidas no estudo.	34
Figura 3.2: Fotografias do (a) molde e (b) prensa hidráulica utilizados no preparo das estruturas expandidas à base de amido de mandioca e engaço de uva.	42
Figura 4.1: Frações granulométricas do engaço de uva Cabernet Sauvignon obtidas após fracionamento com sistema de peneiras utilizadas no desenvolvimento das espumas à base de amido de mandioca.	54
Figura 4.2: Imagens evidenciando a cor das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de diferentes teores de engaço de uva Cabernet Sauvignon, das amostras padrão (EPS e espuma preparada somente com amido de mandioca) e da formulação otimizada (OT).	59
Figura 4.3: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaço de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaço na tensão de ruptura das espumas à base de amido de mandioca.	72
Figura 4.4: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaço de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaço na elongação das espumas à base de amido de mandioca.	73

Figura 4.5: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçõ no m3dulo de elasticidade das espumas à base de amido de mandioca.	74
Figura 4.6: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçõ no ângulo de contato das espumas à base de amido de mandioca.	76
Figura 4.7: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçõ na densidade aparente das espumas à base de amido de mandioca.	77
Figura 4.8: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçõ na CAA das espumas à base de amido de mandioca após 30 minutos de contato com água destilada.....	79
Figura 4.9: Perfis dos valores preditos a partir da função desejabilidade para as seis variáveis de resposta avaliadas. A linha vertical vermelha indica a condição ideal.	81
Figura 4.10: Espectros de FTIR-ATR do amido de mandioca, engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e espuma preparada a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçõ de uva ($\text{Ø} < 0,18 \text{ mm}$)).....	85
Figura 4.11: Micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da espuma à base de amido com engaçõ de uva obtida a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçõ de uva ($\text{Ø} < 0,18 \text{ mm}$)). (a) Superfície, com aumento de 500x, e (b) seção transversal, com aumento de 25x. A energia utilizada para ambas foi de 12kV.....	86
Figura 4.12: Difratoogramas obtidos por DRX do amido de mandioca, engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e espuma preparada a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçõ de uva ($\text{Ø} < 0,18 \text{ mm}$)).....	88
Figura 4.13: Fotografias obtidas a partir do teste de biodegradabilidade das amostras de espuma à base de amido de mandioca com e sem incorporação de engaçõ de uva recuperadas em diferentes tempos de análise.	90
Figura 4.14: Ensaio antimicrobianos para (a) espuma à base de amido de mandioca com incorporação de engaçõ de uva, (b) espuma à base de amido de mandioca e (c) EPS.....	95

Figura 4.15: Espumas à base de amido de mandioca, à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva e amostras de EPS aplicadas no armazenamento de bolo inglês durante 9 dias.....	97
Figura 4.16: Espumas à base de amido de mandioca, à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva e amostras de EPS aplicadas no armazenamento de brócolis durante 9 dias.....	98
Figura 4.17: Detalhes das fotografias das embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva aplicadas no armazenamento de brócolis aos 6 e 9 dias.	99

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Tempo de degradação de embalagens produzidas a partir de diferentes materiais.	5
Tabela 2.2: Intervalo de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes origens.	16
Tabela 3.1: Fatores de controle e níveis utilizados no planejamento experimental do tipo composto central.....	40
Tabela 3.2: Composição, teor de umidade, data de pesagem e validade do bolo inglês utilizado nos testes de aplicação das espumas.....	48
Tabela 4.1: Composição química do amido de mandioca.	50
Tabela 4.2: Composição química dos engaços de uva.	52
Tabela 4.3: Capacidade de absorção de água das diferentes frações granulométricas do engaço de uva Cabernet Sauvignon incorporadas nas espumas à base de amido de mandioca.	54
Tabela 4.4: Níveis dos fatores de controle aplicados no desenvolvimento de espumas. Massas de amido de mandioca, glicerol, engaço de uva e água foram calculadas com base em formulações com 50 gramas de sólidos (amido de mandioca e engaço de uva).	56
Tabela 4.5: Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva e do poliestireno expandido (EPS).	57
Tabela 4.6: Parâmetros colorimétricos das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva Cabernet Sauvignon e amostras utilizadas como padrão para comparação (EPS e espuma de amido de mandioca sem adição de resíduo).....	61
Tabela 4.7: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva e do EPS logo após processo de expansão e após 7 dias de armazenamento em câmara climática (55 % UR e 25 °C).....	63
Tabela 4.8: Propriedades de tração das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva Cabernet Sauvignon e do EPS após armazenamento por 7 dias sob condições controladas (55 % UR, 25 °C).....	66
Tabela 4.9: Matriz experimental com as variáveis independentes não codificadas e dados experimentais obtidos para as variáveis de resposta.	69

Tabela 4.10: Equações do modelo obtidas por regressão linear múltipla e respectivos valores preditos e observados para as variáveis de resposta do planejamento experimental.....	70
Tabela 4.11: Propriedades das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaçõ de uva desenvolvidas a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçõ de uva ($\varnothing < 0,18$ mm)).	83
Tabela 4.12: Composição dos solos utilizados no teste de biodegradabilidade das espumas à base de amido de mandioca e com adição de engaçõ de uva.	93
Tabela 4.13: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaçõ de uva e do EPS aplicados no armazenamento de bolo inglês.	100
Tabela 4.14: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaçõ de uva e do EPS aplicados no armazenamento de brócolis.....	101
Tabela 4.15: Percentual de perda de massa dos sistemas aplicados no armazenamento de alimentos e percentual de ganho de massa das embalagens sem aplicação de alimentos por um período de 9 dias.....	102
Tabela 4.16: Propriedades mecânicas das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaçõ de uva e do EPS utilizados no armazenamento de bolo inglês ao longo dos 9 dias de experimento.	104
Tabela 4.17: Propriedades mecânicas das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaçõ de uva e do EPS sem aplicação de bolo ao longo dos 9 dias de experimento.	105

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.1 Objetivo geral.....	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	2
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Embalagens.....	4
2.2 Polímeros sintéticos.....	5
2.3 Polímeros biodegradáveis.....	9
2.3.1 Amido.....	12
2.3.2 Biodegradação.....	18
2.4 Estruturas expandidas à base de amido.....	19
2.4.1 Processos de obtenção.....	19
2.4.2 Propriedades físico-químicas e mecânicas.....	21
2.4.3 Aditivos.....	22
2.4.4 Agentes de reforço da matriz polimérica.....	24
2.5 Engaço de uva.....	26
2.6 Planejamento experimental no desenvolvimento de embalagens.....	28
2.7 Considerações finais.....	31
Capítulo 3 - Materiais e Métodos.....	33
3.1 Caracterização do amido de mandioca.....	34
3.1.1 Determinação do teor de amilose e amilopectina.....	34
3.1.2 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis.....	35
3.1.3 Determinação do teor de resíduo mineral fixo.....	36
3.2 Caracterização do engaço de uva.....	36
3.2.1 Pré-tratamento.....	36

3.2.2	Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis	37
3.2.3	Determinação do teor de proteína bruta	37
3.2.4	Determinação do teor de lipídeos.....	37
3.2.5	Determinação do teor de resíduo mineral fixo	38
3.2.6	Determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina (fibra insolúvel)	38
3.2.7	Capacidade de absorção de água (CAA).....	39
3.3	Planejamento experimental e análise estatística	39
3.4	Desenvolvimento das estruturas expandidas	41
3.5	Caracterização das estruturas expandidas.....	42
3.5.1	Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média	42
3.5.2	Densidade aparente	43
3.5.3	Análise colorimétrica	43
3.5.4	Teor de umidade.....	44
3.5.5	Capacidade de absorção de água (CAA).....	44
3.5.6	Caráter hidrofílico	44
3.5.7	Propriedades mecânicas	45
3.5.8	Estrutura química	45
3.5.9	Morfologia da espuma.....	46
3.5.10	Perfil de cristalinidade.....	46
3.5.11	Teste de biodegradabilidade.....	46
3.5.12	Análise microbiológica	47
3.5.13	Teste de aplicação em alimentos.....	48
3.6	Análise estatística	49
Capítulo 4	- Resultados e Discussão	50
4.1	Caracterização do amido de mandioca	50
4.2	Caracterização do engaço de uva.....	51

4.2.1 Composição química	51
4.2.2 Capacidade de absorção de água (CAA).....	53
4.3 Caracterização das estruturas expandidas.....	55
4.3.1 Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média	55
4.3.2 Análise colorimétrica	58
4.3.3 Teor de umidade.....	62
4.3.4 Propriedades mecânicas de tração.....	65
4.4 Modelagem estatística das espumas à base de amido.....	68
4.5 Otimização da composição da massa.....	80
4.6 Propriedades das espumas obtidas a partir da formulação otimizada.....	82
4.6.1 Estrutura química	84
4.6.2 Morfologia da espuma.....	86
4.6.3 Perfil de cristalinidade.....	88
4.6.4 Teste de biodegradabilidade.....	89
4.6.5 Análise microbiológica das espumas	95
4.6.6 Teste de aplicação em alimentos	96
Capítulo 5 - Conclusões.....	107
5.1 Contribuições científicas.....	108
Referências Bibliográficas.....	110
APÊNCIDE A	125
APÊNDICE B.....	131
APÊNDICE C.....	134
ANEXO 1	138

Capítulo 1 - Introdução

As embalagens desempenham papel fundamental no cotidiano, pois além de atuarem como barreira a fatores externos, asseguram a conservação e proteção dos produtos. Os materiais mais aplicados na fabricação de embalagens são os polímeros sintéticos, como o poliestireno expandido (EPS) ou Isopor[®], amplamente aplicado em embalagens de utilização única devido ao seu baixo custo, isolamento térmico e baixa densidade. Porém, mesmo apresentando diversas vantagens, como elevada resistência mecânica e química, a não biodegradabilidade destes materiais somada ao descarte incorreto na natureza agravam o já crítico problema ambiental envolvendo materiais de origem fóssil.

O amido, representante da classe dos polímeros biodegradáveis, é um recurso natural e renovável, de alta disponibilidade, abundante e de baixo custo. Esse biopolímero vem sendo largamente estudado como uma alternativa aos polímeros sintéticos, pois pode ser facilmente convertido em espumas através de expansão térmica em um molde quente, um processo simples, rápido e economicamente viável. Entretanto, devido ao seu caráter hidrofílico e por apresentar propriedades mecânicas sensíveis ao teor de umidade do ambiente, o amido puro apresenta limitações na sua aplicação como embalagem quando comparado aos polímeros à base de petroquímicos.

De modo a melhorar o desempenho mecânico e de barreira dos materiais à base de amido, diferentes estratégias vêm sendo avaliadas. A adição de plastificantes à matriz polimérica pode melhorar o processamento da massa, além de aprimorar a flexibilidade das cadeias poliméricas do amido, proporcionando às espumas maior capacidade de alongação. O glicerol, coproduto da reação de transesterificação da qual se obtém o biodiesel, é o plastificante mais aplicado no desenvolvimento de estruturas expandidas à base de amido.

Diversos resíduos agroindustriais estão emergindo como promissores aditivos às espumas à base de amido. A aplicação destes materiais, além de ajudar a minimizar problemas ambientais, pode gerar produtos com propriedades relevantes, uma vez que sua composição é majoritariamente composta de celulose, hemicelulose e lignina. Esses compostos são capazes de reforçar a matriz polimérica e entregar melhores propriedades mecânicas e físicas às espumas devido às fortes interações entre as fibras e o amido, além de aprimorar a biodegradabilidade das mesmas. Neste contexto, assim como o resíduo do

processamento de gergelim, bagaço de malte e bagaço de cana-de-açúcar, o engaço de uva, resíduo obtido nas etapas iniciais do processamento da fruta, se mostra como um potencial aditivo às espumas à base de amido, uma vez que seu uso ainda é bastante limitado e envolve principalmente aplicação como fertilizante.

A substituição de embalagens fabricadas a partir de materiais sintéticos por materiais naturais só pode ser realizada de maneira assertiva quando uma gama de propriedades é conhecida, de modo que seja possível estabelecer padrões de comparação. Uma maneira de se avaliar o efeito de um grande número de variáveis em um curto período de tempo é possibilitada pela aplicação de planejamentos de experimentos, como o planejamento composto central. Através desta ferramenta, que envolve um número definido e reduzido de experimentos, é possível avaliar diversos fatores simultaneamente, economizando esforços e recursos.

Sendo assim, a proposta desta pesquisa é valorizar o engaço de uva, resíduo gerado em grandes quantidades e de fácil obtenção, através da sua aplicação no desenvolvimento de estruturas à base de amido de mandioca produzidas a partir de um planejamento experimental. As propriedades das espumas foram avaliadas quanto à possibilidade de substituição do uso de materiais sintéticos provenientes de fontes não renováveis.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar estruturas expandidas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva obtidas por expansão térmica em molde pré-aquecido, segundo um planejamento experimental.

1.1.2 Objetivos específicos

Os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- caracterizar as matérias-primas utilizadas no trabalho, amido de mandioca e engaço de uva, quanto à composição físico-química;
- definir os níveis dos fatores de controle do planejamento composto central;
- desenvolver e caracterizar as espumas em relação às propriedades mecânicas e físicas, avaliando a influência dos diferentes parâmetros da formulação;

- otimizar os níveis dos fatores de controle analisados pelo planejamento experimental usando a função desejabilidade a fim de obter uma formulação otimizada;
- para a formulação otimizada, desenvolver e avaliar as espumas quanto às propriedades mecânicas, físico-químicas, morfológicas, microbiológicas, biodegradabilidade e realizar um teste de aplicação em alimentos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Embalagens

As embalagens fazem parte do dia-a-dia do ser humano (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015) e além de assegurar a conservação dos produtos, manter sua qualidade e segurança, atuando como barreira contra fatores externos que podem causar deterioração física, química e microbiológica, são recipientes que contém o produto e que devem permitir o seu transporte, distribuição e manuseio, protegendo-o contra choques, vibrações e compressões que ocorrem em todo o percurso até o consumidor final (JORGE, 2013). Ainda, as embalagens são o canal de relacionamento das marcas e dos produtos com os consumidores, sendo agentes de comunicação e uma eficiente ferramenta de marketing e de vendas. Seu consumo serve como parâmetro para medir o nível de atividade econômica de países industrializados (ABRE, 2012).

As embalagens podem ser classificadas de acordo com sua utilização como: primárias, que estão em contato direto com o produto e destinam-se à proteção do mesmo; secundárias, designadas para conter uma ou mais embalagens primárias, responsáveis pela proteção físico-mecânica durante a distribuição; e terciárias, que agrupam diversas embalagens primárias e secundárias e são mais apropriadas para o transporte (ABNT, 2010). Ainda, podem ser classificadas com relação à espessura, que podem enquadrar-se em rígidas, semirrígidas ou flexíveis (JORGE, 2013). Dentre os materiais mais utilizados na fabricação de embalagens estão os polímeros sintéticos (plásticos), que revolucionaram a indústria de embalagens porque permitiram a obtenção de produtos de formas variadas, como filmes, sacolas flexíveis, recipientes rígidos e espumas a um custo reduzido (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Embalagens produzidas a partir de plásticos, em geral, são leves e apresentam elevadas resistências mecânica e química, flexibilidade, possibilidade de aditivação e reciclabilidade. Entretanto, a permeabilidade à luz, aos gases e vapores e a moléculas de baixa massa molar, a não biodegradabilidade e os longos períodos de tempo para a completa degradação na natureza (HENNINGSSON et al., 2004), como mostrado na Tabela 2.1, são algumas das desvantagens que estes materiais apresentam. Além disso, sua produção geralmente gera a emissão de gases poluentes ao meio ambiente e é dependente do petróleo, um recurso não renovável (LANDIM et al., 2016).

Tabela 2.1: Tempo de degradação de embalagens produzidas a partir de diferentes materiais.

Material	Tempo de degradação
Madeira	13 anos
Metal	Mais de 100 anos
Alumínio	100 a 500 anos
Plásticos	250 a 450 anos
Isopor [®]	80 anos
Papel	3 a 6 meses
Papelão	Mínimo de 6 meses
Vidro	Indeterminado

Fonte: Grippi (2001).

Segundo a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), em parceria com o Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) e a Fundação Getúlio Vargas (FGV), das cinco classes de materiais pertencentes ao setor de embalagens (papel/papelão, plástico, metal, vidro e madeira), as embalagens de papel/papelão e plástico apresentaram crescimento da produção física de 1,20 % e 0,69 %, respectivamente, no primeiro semestre de 2017, enquanto os outros materiais apresentaram retração durante o mesmo período (ABRE, 2017). Há mais de meio século os polímeros sintéticos, produzidos à base de petróleo, começaram a substituir materiais naturais em diversas áreas e hoje são parte indispensável do nosso cotidiano. Com propriedades como estabilidade e durabilidade por vezes superiores às de materiais naturais (SHAH et al., 2008), plásticos como polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno) e poli(cloreto de vinila) apresentam grande variedade de aplicações.

2.2 Polímeros sintéticos

As embalagens plásticas são obtidas principalmente a partir de polímeros sintéticos, cuja principal matéria-prima é a nafta, derivada do óleo bruto e do gás natural provenientes do petróleo (HERNANDEZ; SELKE; CULTLER, 2000). Polímeros são moléculas de cadeia longa, de origem natural ou sintética, formados pela repetição de um elevado número de unidades químicas (monômeros). O comprimento da cadeia polimérica é determinado pelo

grau de polimerização, que representa o número de unidades repetidas (AKCELRUD, 2007). Estes compostos podem ser classificados em homopolímeros ou copolímeros, de acordo com o número de unidades básicas de natureza química que compõem a macromolécula (JORGE, 2013). Os homopolímeros são formados a partir da polimerização de um único tipo de monômero, enquanto os copolímeros são aqueles resultantes de reações de polimerização de dois ou mais monômeros.

Além disso, os polímeros também podem ser classificados em termofixos ou termoplásticos. Os polímeros termofixos são aqueles que amolecem com o aquecimento, tornando-se rígidos após o processo de cura. Não fundem nem solubilizam após a cura, portanto posteriores processos de aquecimento não alteram seu estado físico (JORGE, 2013), tornando o processo de remoldagem difícil (MARSH; BUGUSU, 2007). Polímeros termoplásticos sofrem transformações físicas sob pressão e calor, porém a integridade de sua estrutura química é mantida. Desta forma, podem ser moldados de diversas formas e por várias vezes (JORGE, 2013).

O polietileno (PE), termoplástico utilizado na produção de filmes plásticos, sacos industriais e de lixo, engradados para bebidas, garrafas de álcool, de produtos químicos e de higiene e limpeza doméstica (DE GUAMÁ et al., 2008), é obtido pela polimerização do etileno e pode apresentar estrutura linear ou ramificada. Quanto mais ramificada a cadeia, menor é sua densidade. Este polímero pode apresentar alta flexibilidade, resistência à maioria dos solventes, boa resistência à tração e à perfuração (JORGE, 2013).

Outro termoplástico bastante comum é o polipropileno (PP), cujo monômero de origem é o propeno. O PP é o mais leve dos plásticos, o que indica alto rendimento ou maior área por unidade de massa. Apresenta boa barreira à umidade e elevada transparência quando comparado ao PE. As principais aplicações do PP são como filme termorretrátil, seringas descartáveis, potes para sorvete e margarina, camada interna de bandejas para uso em forno micro-ondas, embalagens para molhos com enchimento a quente e em embalagens para alimentos sensíveis à umidade (JORGE, 2013).

O poliestireno (PS), obtido através da reação controlada entre benzeno e gás etileno, é um material plástico barato e vem sendo utilizado como alternativa de otimização de custos em diversos sistemas de embalagens. É bastante quebradiço quando puro, porém apresenta facilidade de termo formação, elevado brilho e transparência, boa resistência à tração, além de ser permeável ao vapor d'água. Sua aplicação inclui copos e bandejas descartáveis, bandejas

pré-formadas para acondicionamento de carnes e frutas (JORGE, 2013). Outra aplicação do PS é o poliestireno expandido (EPS), conhecido no Brasil como Isopor[®], que se apresenta na forma de pérolas gaseificadas de até 3 mm de diâmetro (ABRAPEX, 2017), obtidas da aplicação de pentano ou cloreto de metila através de aquecimento em vapor. O calor adicionado ao sistema expande o gás provocando uma expansão do volume inicial das pérolas de até 50 vezes (JORGE, 2013). Expandidas, as pérolas consistem em até 98 % de ar e apenas 2 % de PS. Deste modo, a densidade média do EPS é de $0,02 \text{ g cm}^{-3}$. O EPS tem diversas aplicações em embalagens industriais e para alimentos, além de caixas térmicas, pranchas, e na construção civil, uma vez que apresenta características isolantes, além de leveza, resistência, facilidade de manuseio e baixo custo (ABRAPEX, 2017).

O poli(cloreto de vinila) (PVC), cujo monômero de origem é o cloreto de vinila, é um termoplástico que pode ser transformado em filme estirável para carnes frescas, frutas e vegetais, bandejas, potes para achocolatado, margarina, manteiga, garrafas para óleo, entre outros (JORGE, 2013). Através da adição de plastificantes e lubrificantes é possível obter filmes aderentes e esticáveis. Entretanto, os filmes de PVC apresentam o problema de migração dos aditivos para os alimentos, e, quando aquecidos, podem liberar ácido clorídrico e outros compostos voláteis tóxicos (JORGE, 2013).

O poli(tereftalato de etileno) (PET), proveniente da reação entre o ácido tereftálico com o etileno glicol, apresenta alta resistência à ruptura, perfuração e rasgamento, além de baixa permeabilidade e resistência química a diversos solventes. Quando laminado com PE ou PP, há redução da permeabilidade ao vapor d'água do material. Pode ser aplicado como componente de laminados para acondicionamento a vácuo, para embalagens esterilizáveis, embalagens de café (JORGE, 2013), além de embalagens de refrigerantes, sucos e alguns produtos de limpeza (DE GUAMÁ et al., 2008).

Praticamente todos os termoplásticos são recicláveis. Entretanto, a separação dos materiais apresenta algumas limitações, uma vez que o processo requer seleção por tipo de resina (MARSH; BUGUSU, 2007). Apesar disso, a reciclagem de materiais oriundos de polímeros sintéticos ainda é uma alternativa para a redução de resíduos sólidos descartados inapropriadamente no ambiente. O processo é iniciado pela triagem e separação dos diferentes tipos de plásticos. Nesta conjuntura, de modo a facilitar a identificação, as embalagens apresentam símbolos convencionados (ABNT, 2008a), mostrados na Figura 2.1.

Figura 2.1: Símbolos de reciclagem de polímeros sintéticos.



Fonte: ABNT (2008a).

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária ou energética. A reciclagem primária consiste na regeneração de resíduos poliméricos em produtos com características equivalentes às dos produtos originais produzidos com polímeros virgens, como por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento. A reciclagem secundária consiste na conversão de resíduos sólidos urbanos por processos ou combinação de processos em produtos de menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, como por exemplo, a reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo. Neste tipo de reciclagem há processamento de polímeros misturados ou não. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica, viabilizada através de reprocessamento via extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, entre outros. Para isso, são realizadas etapas de separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

O processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos consiste na reciclagem terciária ou química (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Este processo tem por finalidade recuperar resinas e outros componentes que compõem o lixo plástico (DAVIS; SONG, 2006) e ocorre através de processos de despolimerização por métodos térmicos, térmicos/catalíticos ou outros. Há também a reciclagem quaternária ou energética, processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Distingue-se da simples incineração,

pois utiliza os resíduos plásticos como combustível na geração de energia elétrica (FRANCHETTI; MARCONATO, 2003).

Outra estratégia utilizada no tratamento de resíduos plásticos é a incineração, processo capaz de reduzir o volume e a massa de resíduos em até 90 % e 75 %, respectivamente, eliminando patógenos e gerando calor que pode ser transformado em eletricidade ou utilizado para aquecimento de água (CHEREMISINOFF, 2003). O alto custo dos fornos de incineração e a poluição produzida pela liberação de produtos tóxicos por vezes impedem a utilização desta técnica. Por exemplo, no caso do PVC, quando o material é incinerado, há liberação de HCl à atmosfera, que acumulado na forma úmida, pode precipitar como chuva ácida (KARLSSON; ALBERTSSON, 1998). Atualmente, tecnologias avançadas são utilizadas no projeto de incineradores de resíduos e no tratamento de emissões, tornando a incineração um processo seguro e ambientalmente aceito (LINO; ISMAIL, 2017).

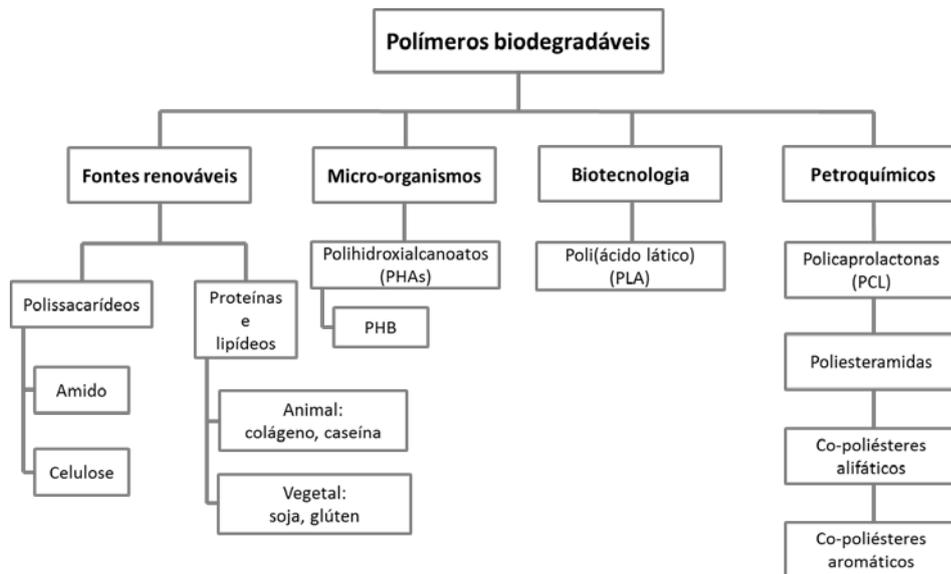
Além da reciclagem e da incineração, os aterros sanitários são utilizados para a disposição de toneladas de lixo em locais afastados das cidades e preparados para acondicionar grande volume de matéria plástica que ficará muito tempo exposta ou será utilizada para queima e geração de energia (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998). Estas infraestruturas devem estar equipadas com um conjunto de medidas de proteção ambiental, de forma a minimizar os riscos para o ambiente. Além disso, após o encerramento das atividades dos aterros sanitários, a zona deve ser requalificada, por exemplo, através da cobertura do local com vegetação (JORGE, 2013). Atualmente, devido ao grande volume de lixo produzido diariamente, aterros sanitários cada vez maiores e mais distantes dos grandes centros urbanos têm sido necessários (PIATTI; RODRIGUES, 2005). Em 2014 o Brasil destinava 96 % do seu resíduo sólido municipal a aterros sanitários e nenhuma parcela do lixo era destinada à incineração (SNIS, 2016).

2.3 Polímeros biodegradáveis

Uma classe de materiais alternativos aos polímeros sintéticos são os polímeros biodegradáveis. Para um material ser considerado biodegradável ele e seus produtos de degradação não podem apresentar toxicidade. Suas principais aplicações incluem materiais para embalagens (sacolas, papéis para embrulho, recipientes para comida, papéis laminados), não-tecidos descartáveis, produtos higiênicos (fraldas descartáveis), brinquedos, aparelhos de barbear descartáveis e utensílios agrícolas (FECHINE, 2013). Podem ser divididos em quatro

categorias, de acordo com sua fonte de obtenção, como mostrado na Figura 2.2. Os polissacarídeos amido e celulose, que serão discutidos mais detalhadamente nas próximas seções, são exemplos de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis, assim como algumas proteínas e lipídeos animais e vegetais (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Figura 2.2: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado de Avérous (2008).

Entre os polímeros sintetizados por micro-organismos, os polihidroxicanoatos (PHA) representam uma família de poliésteres produzidos a partir de vários substratos de carbono. As aplicações dos PHAs incluem embalagens, itens de uso descartáveis, utilidades domésticas, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, agricultura e estabilização do solo, adesivos, tintas e revestimentos. Entretanto, o elevado custo de produção, comparado aos polímeros provenientes do petróleo, limita a aplicação desta categoria de material (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009). O principal representante deste grupo de polímeros biodegradáveis é o polihidroxibutirato (PHB) (BASTIOLI, 2005).

O PHB é um termoplástico bastante rígido, altamente cristalino (SUTTIWIJITPUKDEE et al., 2011) e biocompatível (NARANJO; CARDONA; HIGUITA, 2014), entretanto, sua elevada temperatura de fusão (170 °C) dificulta seu processamento

(BUCCI; TAVARES; SELL, 2005), pois acima desta temperatura ocorrem processos degradativos e diminuição da massa molar (CASARIN; AGNELLI; ROSÁRIO, 2013). Suas propriedades físicas e mecânicas são semelhantes as do PP, porém devido a sua elevada cristalinidade, apresenta baixa resistência ao impacto (PACHEKOSKI; DALMOLIN; AGNELLI, 2014). Uma vantagem importante deste poliéster é a sua propriedade de barreira ao vapor de água, útil quando este material é aplicado como filme (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Os polímeros biodegradáveis biotecnológicos são obtidos a partir da síntese convencional de biomônômeros. O poli(ácido lático) (PLA) é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, sintetizado a partir do ácido lático obtido de fontes renováveis. Apresenta propriedades mecânicas comparáveis às de polímeros provenientes de fontes fósseis, como elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico e boa capacidade de moldagem (LIU et al., 2011). O principal mecanismo de degradação deste material é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias sobre os resíduos fragmentados. Além disso, produtos fabricados a partir de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbias como em condições anaeróbias (NISHIDA, 2010). Sua aplicação pode incluir filmes, embalagens termoformadas e garrafas moldadas (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

Poli(capro)lactonas (PCL), poliesteramidas, co-poliésteres alifáticos e aromáticos são polímeros biodegradáveis obtidos de fontes petroquímicas ou da mistura entre biomassa e petróleo (AVEROUS; BOQUILLON, 2004). A PCL é um polímero semicristalino, tenaz e flexível. Apresenta boas propriedades mecânicas e grande potencial para uso como biomaterial. Sua biocompatibilidade permite aplicações biomédicas e farmacêuticas. Sua alta permeabilidade a drogas permite testes em sistemas de liberação controlada de fármacos (COOMBES et al., 2004). Além disso, a PCL é amplamente utilizada como plastificante sólido na fabricação de PVC, mas também tem aplicações em embalagens compostáveis (BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009).

Inicialmente, os polímeros biodegradáveis foram desenvolvidos para emprego em indústrias de embalagens, em setores agrícolas e de liberação de fármacos (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002), como já mencionado. Entretanto, a limitada performance mecânica e o elevado custo devido ao baixo volume de produção têm sido barreiras para a aceitação destes materiais como substitutos para os tradicionais polímeros sintéticos. Uma exceção é o

amido, que apresenta alta disponibilidade e é renovável. Quando convertido em um material termoplástico, mantém seu caráter biodegradável e constitui uma interessante alternativa aos polímeros sintéticos (TEIXEIRA, 2007).

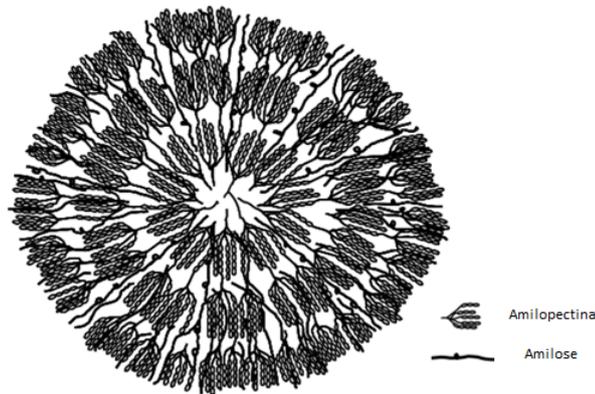
2.3.1 Amido

De acordo com a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), amido é definido como o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, e fécula, como o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas) (ANVISA, 1978). Ao longo das últimas décadas, tem-se observado maiores esforços para encontrar materiais que possam substituir polímeros derivados do petróleo por materiais naturais como o amido no desenvolvimento de estruturas com potencial aplicação como embalagens (TAURINO; POZZI; ZANASI, 2010; ZARE, 2013). Este homopolissacarídeo, além de abundante, é um recurso renovável, de baixo custo (ROSS, 2012; STEVENS; KLAMCZYNSKI; GLENN, 2010), e biodegradável, podendo ser totalmente convertido por micro-organismos em dióxido de carbono, água, minerais e biomassa sem causar impacto negativo ao meio ambiente ou ecotoxicidade (KALE et al., 2007; ROSS, 2012).

O amido é a principal forma de armazenamento de carboidratos nas plantas e se encontra na forma de grânulos, compostos majoritariamente por estruturas de amilose e amilopectina, como esquematizado na Figura 2.3. Estes grânulos são insolúveis em água fria (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009), pois fortes ligações de hidrogênio mantêm as cadeias de amido unidas (HOOVER, 2001). Estão presentes em altas concentrações em estruturas reprodutivas, como grãos de cereais (trigo, arroz, cevada, centeio, aveia e milho), em estruturas vegetativas como tubérculos (batata) e em raízes (mandioca). Tanto o formato quanto o tamanho dos grânulos podem variar de acordo com a fonte botânica do amido (JANE, 2009; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009).

As estruturas químicas da amilose e amilopectina, mostradas na Figura 2.4, indicam que a amilose, o menor dos dois polímeros, é essencialmente linear, formada por unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4. Apresenta massa molar da ordem de 10^4 a 10^5 e grau de polimerização de 250 a 1.000 unidades de glicose (PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). O elevado número de grupos hidroxila presentes em sua estrutura confere propriedades hidrofílicas ao polímero, resultando em um material com afinidade à água (VAN DER MAAREL et al., 2002).

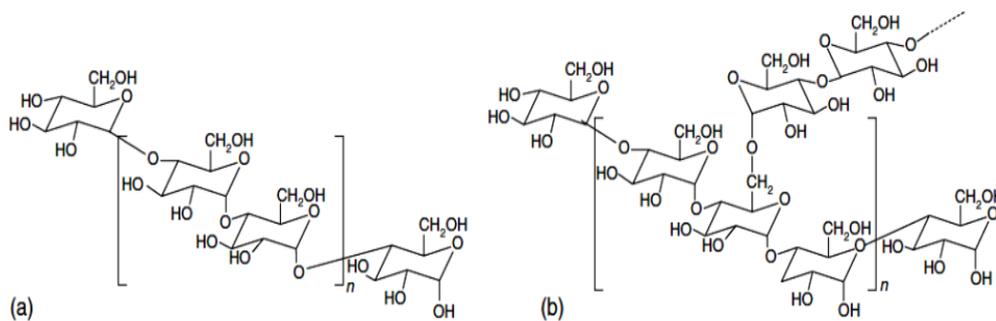
Figura 2.3: Organização esquemática do grânulo de amido.



Fonte: Jane (2009).

A amilopectina, uma das maiores moléculas encontradas na natureza, é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose unidas por ligações α -1,4 e ramificações a cada 25–30 unidades de glicose (LIU, 2005) unidas por ligações α -1,6. Apresenta massa molar da ordem de 10^6 a 10^8 e grau de polimerização de 5.000 a 50.000 unidades de glicose. Amidos normais como o de milho, arroz, trigo e batata, podem conter de 20 a 30 % de amilose e de 70 a 80 % de amilopectina, sendo que estes valores variam de acordo com a fonte do amido (JANE, 2009; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015), maturidade fisiológica e condições do solo e do clima (CEREDA, 2001).

Figura 2.4: Estrutura química da (a) amilose e (b) amilopectina.



Fonte: Belgacem & Gandini (2008).

Os grânulos de amido são caracterizados por apresentar regiões amorfas e cristalinas. As cadeias de amilopectina são responsáveis pela cristalinidade (MADRIGAL; SANDOVAL; MÜLLER, 2011; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009), formando uma estrutura com formato de dupla hélice, enquanto a amilose está presente nas regiões amorfas e parte dela pode formar um complexo helicoidal com lipídeos. Além disso, este polímero se apresenta adjacente ou entrelaçado com as cadeias de amilopectina, mantendo a integridade do grânulo (JANE, 2009; MADRIGAL; SANDOVAL; MÜLLER, 2011; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009).

O arranjo entre amilose e amilopectina é determinante para a cristalinidade dos grânulos de amido, que pode variar de 20 a 45 % para grânulos de amido nativo (NAFCHI et al., 2013; PÉREZ; BALDWIN; GALLANT, 2009). A região cristalina é constituída de cadeias laterais de amilopectina, enquanto os pontos de ramificação e a amilose são os principais componentes das regiões amorfas (PARKER; RING, 2001). O grau de cristalinidade tem sua classificação baseada em variações no conteúdo de água e na configuração de empacotamento das duplas hélices (IMBERTY et al., 1991) e pode ser obtido por difração de raios-X, assumindo três padrões principais (CEREDA, 2001).

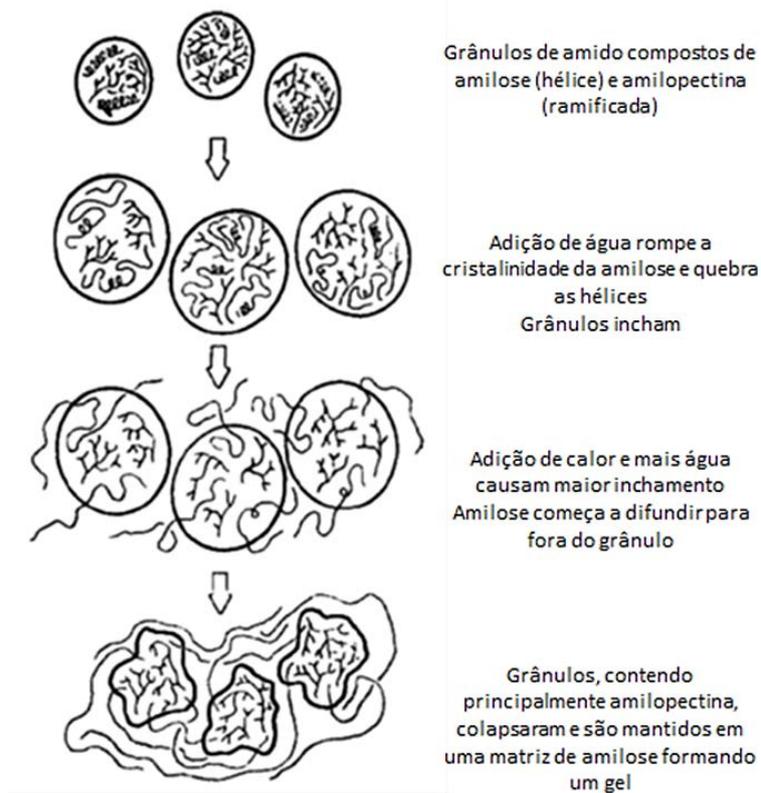
O padrão A de cristalinidade é característico de amido de cereais, com arranjo monocíclico (CEREDA, 2001), que confere uma estrutura mais rígida (BULÉON et al., 1998; PARKER; RING, 2001), e os principais picos para ângulos de difração estão presentes em $2\theta = 15, 17, 18$ e 23° (HOOVER, 2001). O padrão B, encontrado em amido de tubérculos e frutas, possui ramificações longas, estrutura altamente hidratada, consistindo de dupla hélice empacotada em arranjo hexagonal (CEREDA, 2001), com moléculas de água alojadas no centro que conferem a este tipo de estrutura menor rigidez (BULÉON et al., 1998; PARKER; RING, 2001). Os principais picos estão presentes em $2\theta = 5,6, 15, 17, 22$ e 23° . O padrão C consiste de uma mistura dos padrões A e B, com predominância de características do padrão A. Um exemplo típico para este padrão de cristalinidade pode ser encontrado no amido de mandioca (HOOVER, 2001). Apesar da amilose não contribuir para a cristalinidade dos grânulos de amido, este polímero pode se complexar com os lipídeos após o processo de gelatinização e induzir a formação de hélices simples que dão origem ao padrão de cristalinidade do tipo V (GELDERS et al., 2004), raramente encontrado em grânulos de amido nativo (BULÉON et al., 1998).

Devido ao caráter hidrofílico, bem como por apresentar propriedades mecânicas sensíveis ao teor de umidade, o amido puro apresenta limitações na sua aplicação quando comparado aos polímeros à base de petroquímicos (XU et al., 2017; YU; DEAN; LI, 2006). Além disso, a característica semicristalina do amido, que confere maior rigidez estrutural que os polímeros sintéticos convencionais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), sua elevada temperatura de transição vítrea, alta viscosidade e rápida retrogradação dificultam o processamento do material (LÓPEZ et al., 2013; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Para a produção de estruturas à base de amido, primeiro é necessário que a estrutura granular seja destruída. Desse modo, obtém-se uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, conhecida como amido termoplástico (TPS), que pode ser obtida por gelatinização ou fusão. A gelatinização, cujo esquema é mostrado na Figura 2.5, é um fenômeno irreversível que ocorre quando o amido na presença de água é aquecido até um intervalo específico de temperatura (Tabela 2.2) com conseqüente formação de um gel. Nesta faixa de temperatura, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas e os grãos de amido nestas regiões intumescem devido à formação de ligações entre as moléculas de água e os grupos hidroxila das moléculas de amido (LIU et al., 2009a). O resultado deste processo é a formação de soluções viscosas e homogêneas. A gelatinização do amido ocorre sem a atuação de forças físicas e depende principalmente do conteúdo de água e da temperatura (JIMÉNEZ et al., 2012), que influenciarão diretamente no intumescimento e na viscosidade das soluções (FENNEMA, 2000). Outro fenômeno que leva à obtenção do amido termoplástico é a fusão, que corresponde ao desaparecimento da cristalinidade do amido quando este é submetido ao aquecimento na presença de pequenas quantidades de água (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Após a gelatinização, com o resfriamento, pode ocorrer a reaproximação das moléculas de amido por meio da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e conseqüente formação de novas zonas cristalinas pela expulsão da água existente entre as moléculas, fenômeno conhecido como retrogradação. Devido à estrutura linear, as moléculas de amilose se reaproximam mais facilmente e são as principais responsáveis por este fenômeno, uma vez que na amilopectina a retrogradação ocorre somente na periferia de sua estrutura e mais lentamente (ZIEBA; SZUMNY; KAPELKO, 2011).

Figura 2.5: Mecanismo de gelatinização do amido.



Fonte: Adaptado de Remsen & Clark (1978).

Tabela 2.2: Intervalo de temperatura de gelatinização de amidos de diferentes origens.

Fonte de amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	58–65
Mandioca	52–65
Milho	62–80
Trigo	52–85

Fonte: Adaptado de Damoradan, Parkin & Fennema (2008).

As diferenças estruturais entre amilose e amilopectina refletem em significativas diferenças em suas propriedades. A amilose, por ser mais propensa a sofrer o processo de retrogradação, forma géis resistentes e filmes fortes, enquanto a amilopectina dá origem a géis

flexíveis e filmes fracos (HOOVER, 2001; PÉREZ; BERTOFT, 2010). Além disso, o fenômeno da transição vítrea, que consiste na mudança de mobilidade das moléculas que ocorre nas regiões amorfas de materiais semicristalinos (BERTOLINI, 2010), também é um parâmetro importante na taxa de retrogradação e as condições de armazenamento afetam diretamente esta taxa (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Em baixos conteúdos de água, a transição vítrea é um evento determinante na mobilidade dos polímeros. Em baixas temperaturas, o amido se apresenta no estado vítreo, caracterizado por uma limitada movimentação molecular. Como consequência da aplicação de energia térmica, iniciam-se os movimentos moleculares, fazendo com que as moléculas deslizem umas sobre as outras. Esta modificação na mobilidade do sistema é iniciada em uma determinada temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea, T_g . Com o aumento da temperatura a valores acima da T_g , o estado físico do amido é modificado, passando de um sólido quebradiço, semelhante ao vidro, para outro mais móvel, semelhante à borracha (MADRIGAL; SANDOVAL; MÜLLER, 2011).

As propriedades do amido são bastante dependentes da sua fonte. Entre as culturas que contêm amido no Brasil, a mandioca tem o maior rendimento por hectare, sendo o quarto país com a maior produção mundial. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2017 a produção de mandioca foi de mais de 20 milhões de toneladas, com produtividade estimada de 14,7 toneladas por hectare. Para a produção de amido de mandioca, mais de 120 mil toneladas da raiz foram processadas (IBGE, 2017). Além disso, esta matéria-prima vem sendo bastante utilizada no desenvolvimento de estruturas expandidas, também designadas como espumas de amido (CARR, 2007; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; STOFFEL, 2015).

O amido de mandioca, também conhecido como fécula ou polvilho doce, pode ser obtido de raízes frescas ou suas partes não comestíveis, como caules e cascas, a partir da moagem úmida. O processo produtivo é formado por etapas de preparação, que envolvem descascamento e lavagem das raízes. Em seguida, é feita raspagem, polimento e peneiramento, seguido da sedimentação do amido, lavagem, desidratação e secagem. Por fim é feita a moagem e a embalagem do produto (TUMWESIGYE; OLIVEIRA; SOUSA - GALLAGHER, 2016), que se apresenta na forma de um pó fino de coloração branca. Segundo a legislação brasileira, o amido de mandioca deve apresentar teor de umidade abaixo

de 18 % (ANVISA, 2005) e teor de resíduo mineral fixo (cinzas) não superior a 0,5 % (ANVISA, 1978).

2.3.2 Biodegradação

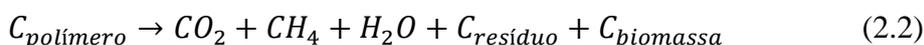
O termo biodegradável define materiais capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa através da ação enzimática de micro-organismos (AVELLA et al., 2005; JARAMILLO et al., 2016). Normas com definições e condições para os testes de biodegradação são estabelecidas por diferentes organizações tanto do Brasil como estrangeiras. No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece duas normas, a NBR 15448-1 e a NBR 15448-2. Segundo a NBR 15448-2, para um material ser considerado biodegradável, todos os materiais da embalagem e seus constituintes devem ter no mínimo 90 % do carbono orgânico convertido a dióxido de carbono no prazo máximo de seis meses, demonstrado pela velocidade e nível de biodegradação expressos pela razão de conversão de dióxido de carbono teórico (ABNT, 2008b).

O processo de biodegradação inicia quando micro-organismos como bactérias e fungos naturalmente encontrados no solo se desenvolvem na superfície do material e secretam enzimas que quebram o polímero, transformando a macromolécula em pequenos fragmentos. Os polímeros sintéticos não são biodegradáveis, pois as enzimas dos micro-organismos não são capazes de degradar estes materiais (DAVIS; SONG, 2006). O processo de biodegradação depende dos micro-organismos envolvidos, das condições do meio, como temperatura, umidade, pH, luz, e das propriedades do polímero, como massa molar e cristalinidade (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Além disso, o processo pode ser aeróbio ou anaeróbio, quando ocorrer na presença ou não de oxigênio, respectivamente. Os dois tipos de processo e seus respectivos produtos estão representados nas Equações 2.1 e 2.2 (BASTIOLI, 2005).

Biodegradação aeróbia:



Biodegradação anaeróbia:



De forma geral, os métodos de biodegradação se baseiam no monitoramento do crescimento de micro-organismos, bem como no consumo de substrato (polímero), liberação de CO₂ e mudanças nas propriedades do polímero (BASTIOLI, 2005). Em uma das formas de conduzir o experimento, a amostra é enterrada em condições de temperatura, umidade e disponibilidade de oxigênio controladas. Em intervalos de tempo pré-determinados, amostras são retiradas e analisadas através da perda de massa ou aspecto visual, de modo a detectar a evolução da biodegradação com o tempo (FUKUSHIMA et al., 2009; JARAMILLO et al., 2016; MAITI; BATT; GIANNELIS, 2007; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

Além disso, o teste de biodegradabilidade no qual as amostras são enterradas no solo é uma técnica eficiente para avaliar o comportamento de degradação de espumas à base de amido e consiste em uma medida qualitativa da degradação do material em função do tempo no qual a amostra permanece enterrada (SANHAWONG et al., 2017). No caso específico do amido, a biodegradação ocorre pela hidrólise da cadeia polimérica, sob ação enzimática, com consequente quebra das ligações α -1,4 das cadeias de amilose e de amilopectina (OLIVEIRA, 2015).

2.4 Estruturas expandidas à base de amido

2.4.1 Processos de obtenção

As estruturas expandidas de amido podem ser produzidas por diferentes técnicas, como extrusão, aquecimento por micro-ondas, compressão, entre outras (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Embora diferentes, todos os processos envolvem duas etapas principais: (1) gelatinização do amido e (2) evaporação da água presente na matriz polimérica.

A extrusão é largamente utilizada na indústria de alimentos na produção de *snacks* expandidos. Nas últimas décadas, vem sendo aplicada na obtenção de materiais de baixa densidade provenientes de diversos polímeros (ZHANG; SUN, 2007) para utilização como embalagens. Para a conversão do amido em um material termoplástico, energias térmica e mecânica são utilizadas simultaneamente (VAN TUIL et al., 2000). Quanto à extrusão de misturas compostas de amido e água, a mesma é realizada em temperaturas acima de 100 °C, originando estruturas características, com formação de vazios devido à expansão do vapor em altas pressões (WILLETT, 2009). A estrutura celular da espuma pode ser significativamente afetada pela composição do material a ser extrusado (tipo de amido, umidade), além das

condições do processo, como temperatura de extrusão, diâmetro da matriz e velocidade de rotação do parafuso (ROBIN et al., 2011).

O aquecimento por micro-ondas é outro método de formação de espumas de amido na presença de umidade (MORARU; KOKINI, 2003). Quando aquecida até exceder seu ponto de ebulição, a água é transformada em vapor superaquecido, com conseqüente geração de altas pressões no interior da matriz polimérica. Durante o aquecimento, os grânulos de amido gelatinizam, para em seguida, devido à pressão, expandirem, criando a estrutura celular. Conforme a umidade da matriz é perdida, uma espuma sólida é formada (BOISCHOT; MORARU; KOKINI, 2003).

O processo de compressão em um molde quente, também conhecido como expansão térmica, é um dos principais métodos de obtenção de estruturas à base de amido muito utilizado por pesquisadores devido a sua simplicidade. Através deste método podem ser obtidas estruturas com formatos variados, como copos e bandejas. O processo de obtenção de espumas de amido através deste método é composto de algumas etapas. Primeiro a temperatura da mistura amido/água dentro do molde chega a valores acima da temperatura de gelatinização do amido. O amido então gelatiniza e a mistura se torna uma pasta viscosa. Neste ponto, o vapor preso faz com que a pasta preencha o molde, até começar a sair pelas aberturas localizadas nas bordas do molde (SHOGREN et al., 1998; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004). Ao longo do processo a temperatura no interior do molde aumenta, acelerando a saída de água. Na etapa final, a espuma seca gradualmente, até apresentar valores de umidade de até 4 % (SHOGREN et al., 1998). Os materiais obtidos através deste método apresentam camada externa densa, com estrutura celular pequena e fechada, enquanto a região interna assume uma estrutura mais aberta, com células maiores (SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002). Embora simples, o processo de formação das espumas demanda tempo e energia (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Após o processo de formação, as estruturas devem ser retiradas facilmente do molde, de modo a preservar sua forma. Por isso, são adicionados alguns aditivos à matriz polimérica, tais como estearato de magnésio, que irá atuar como agente desmoldante, e goma guar para evitar a sedimentação dos sólidos (SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002).

2.4.2 Propriedades físico-químicas e mecânicas

De modo a reduzir os problemas ambientais causados por resíduos plásticos, o desenvolvimento de novos materiais baseados em recursos renováveis, naturalmente biodegradáveis e de baixo custo, tem sido objeto de intensa pesquisa acadêmica e industrial (VARTIAINEN; VÄHÄ-NISSI; HARLIN, 2014). Embora o amido pareça ser uma boa alternativa para substituição de plásticos à base de petróleo, principalmente devido às propriedades citadas anteriormente, várias limitações tornam sua utilização inviável para certas aplicações, principalmente para embalagem de alimentos. Quando comparado aos plásticos convencionais, o comportamento mecânico ruim, traduzido em baixa resistência à ruptura e baixo módulo de elasticidade, além de pequena elongação e alta permeabilidade ao vapor de água são as principais desvantagens dos materiais à base de amido (SOUZA; DITCHIFIELD; TADINI, 2010; VILLAR et al., 2017). Tais características podem ser consequência da estrutura do amido, uma vez que o grande número de grupamentos hidroxila confere propriedades hidrofílicas ao polímero, resultando em um material com alta afinidade à água. (VAN DER MAAREL et al., 2002).

A resistência mecânica é uma propriedade que expressa a capacidade de um material de resistir à ação de determinados tipos de esforços, como tração, flexão e compressão, por exemplo, e relaciona-se às forças internas de atração existentes entre as partículas que compõem o material (HIBBELER, 2011). O resultado dos ensaios é registrado na forma de um gráfico que relaciona a carga ou tensão em função da deformação (elongação) do material (LOPES, 2014), e a partir deste gráfico é possível obter o módulo de elasticidade da amostra a partir da região linear, ou elástica.

A tensão de ruptura de um material representa a razão entre a máxima força de ruptura e a área da seção transversal da amostra. A elongação representa o aumento percentual do comprimento ou a relação percentual entre o alongamento do corpo-de-prova e seu comprimento inicial (ASTM, 2001), e o módulo de elasticidade, também denominado de módulo de Young, é definido como a medida da razão entre a tensão de ruptura e a deformação dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão, ou seja, na região linear da curva tensão *versus* deformação em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e proporcional à deformação imposta, conhecida como região elástica (ASTM, 2001).

Diferentes estratégias vêm sendo estudadas para melhorar o desempenho mecânico e de barreira do amido e, desse modo, reduzir sua natureza hidrofílica. Modificação do amido, adição de agentes de reticulação e outros aditivos como plastificantes, mistura com outros polímeros e desenvolvimento de estruturas multicamadas são algumas alternativas. As principais vantagens obtidas através da modificação química, física, enzimática e até mesmo genética do amido, envolvem diminuição da retrogradação, melhora da capacidade filmogênica e diminuição da hidrofiliabilidade (VILLAR et al., 2017).

A mistura de polímeros sintéticos com amido não modificado é outra estratégia para produzir espumas mais flexíveis e com melhor resistência à umidade. A mistura de amido com outros polímeros inerentemente hidrofóbicos, como látex e quitosana, mostrou evidente redução na sensibilidade à água. Além disso, a adição de polímeros biodegradáveis como PVA, PCL, PLA ao amido também pode melhorar outras propriedades, como resistência e flexibilidade das espumas (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012). Vale ressaltar que a aplicação de materiais à base de amido não tem como objetivo imitar as propriedades dos plásticos convencionais, mas aproveitar a biodegradabilidade inerente e outras propriedades únicas deste polímero (VILLAR et al., 2017).

Plastificantes, geralmente água e glicerol, são adicionados ao amido para melhorar a flexibilidade da espuma e permitir a fusão do amido abaixo da sua temperatura de decomposição, levando a uma melhoria significativa na processabilidade do amido como um termoplástico (SVAGAN; AZIZI SAMIR; BERGLUND, 2007). A incorporação de plastificantes à matriz polimérica é discutida com mais detalhes na seção a seguir.

2.4.3 Aditivos

O amido, por si só, é bastante quebradiço e sensível à água. Diversas abordagens podem ser aplicadas para reverter essas limitações. Uma delas é a adição de plastificantes à matriz polimérica. Essas substâncias têm como principal objetivo aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade de materiais poliméricos. Se compatível com a matriz, o plastificante altera a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas devido à redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas. Assim, há modificação das propriedades mecânicas do polímero, mas sua natureza química permanece inalterada (RABELO, 2000). Um plastificante apropriado deve ser uma molécula pequena, polar, hidrofílica e compatível com o amido. É importante que seu ponto de ebulição seja alto o

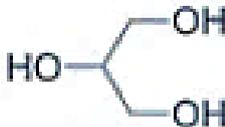
suficiente para não evaporar durante o processamento e a secagem, caso contrário, defeitos na estrutura das espumas podem ser gerados (PUSHPADASS; MARX; HANNA, 2008).

Água e glicerol são plastificantes eficazes devido ao seu pequeno tamanho, facilidade de inserção e posicionamento dentro das redes tridimensionais de amido (WANG et al., 2008). Estas moléculas atuam interrompendo ligações de hidrogênio, reduzindo assim as forças intermoleculares. Desta forma, a flexibilidade das cadeias poliméricas do amido é melhorada e tanto a temperatura de transição vítrea (T_g) quanto a temperatura de fusão (T_m) estarão abaixo da temperatura de decomposição, exibindo um comportamento semelhante ao de um material plástico (GLENN et al., 2014).

A água possibilita o inchamento e a desnaturação dos grânulos de amido através da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias (VEIGA-SANTOS et al., 2005). Entretanto, pode haver formação de materiais frágeis (LIU et al., 2009b) e, por isso, torna-se necessária a adição de outro plastificante, de modo a melhorar a flexibilidade e a processabilidade da matriz (VEIGA-SANTOS et al., 2005).

O glicerol, coproduto da reação de transesterificação que dá origem ao biodiesel (ZHOU et al., 2008), é um líquido incolor, viscoso e inodoro (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011). Apresenta três carbonos ligados a três grupamentos hidroxila, como pode ser observado na Figura 2.6. A presença dos três grupos hidroxila em sua estrutura é responsável pela solubilidade em água e sua natureza higroscópica. É uma molécula altamente flexível, formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (CALLAM et al., 2001).

Figura 2.6: Fórmula estrutural do glicerol.



Fonte: Beatriz, Araújo & De Lima (2011).

A incorporação de plastificantes geralmente proporciona a obtenção de materiais com maior alongação. Entretanto, estas estruturas podem apresentar reduzidos valores de resistência à ruptura e módulo de elasticidade, propriedades mecânicas comumente

encontradas em espumas à base de amido, o que acaba por limitar suas aplicações. Além disso, as propriedades mecânicas finais do material dependerão fortemente do tempo de armazenamento antes dos testes, bem como do conteúdo de plastificante. A presença de plastificantes, necessária para reduzir as forças intermoleculares do polímero e melhorar a ductilidade das espumas, afeta a sensibilidade à umidade, uma vez que estas substâncias apresentam grande afinidade pela água (VILLAR et al., 2017).

Diversos estudos com foco no desenvolvimento de estruturas expandidas à base de amido utilizam glicerol como plastificante (LOPEZ-GIL et al., 2015; MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; STOFFEL, 2015; VERCELHEZE et al., 2012) e em geral, o aumento da sua concentração causa redução da resistência mecânica das estruturas desenvolvidas, mas maior flexibilidade destes materiais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Outros aditivos também incorporados à matriz polimérica são estearato de magnésio e goma guar. O estearato de magnésio tem aspecto de um pó branco, de odor característico. É comumente utilizado como lubrificante e antiaderente (PHARMA, 2012). Em espumas à base de amido, é incorporado à matriz polimérica como agente desmoldante (LIU et al., 2009b), tornando possível a retirada das espumas do molde em sua integridade. A goma guar é um pó fino de coloração amarelada, capaz de absorver água e formar gel (ACOFARMA, 2017), e em sistemas poliméricos, é incorporada para evitar a sedimentação dos sólidos (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

2.4.4 Agentes de reforço da matriz polimérica

Para melhorar as propriedades das espumas de amido, pesquisadores têm buscado incorporar à matriz polimérica materiais provenientes de resíduos de atividades agroindustriais, como fibras lignocelulósicas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SALGADO et al., 2008; VERCELHEZE et al., 2013).

Estes materiais podem aprimorar algumas propriedades das espumas devido à sua composição majoritariamente formada por celulose, hemicelulose e lignina (SANTOS et al., 2012). Bastante abundante na natureza e presente na parede celular de células vegetais, a celulose é um polímero linear cristalino, com regiões altamente ordenadas, formado por unidades de β -D-glicopironases unidas por ligações glicosídicas β -1,4. O grau de polimerização da celulose na madeira pode variar de 10.000 a 15.000 unidades de D-

glucopiranosose (GOLDSTEIN, 1991). Devido à presença de grupamentos hidroxila nestas unidades, responsáveis pelo comportamento químico da celulose, este polímero apresenta elevada aptidão para formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Desta forma, as cadeias de celulose agregam-se em microfibrilas, que caracterizam-se por apresentar regiões altamente organizadas (cristalinas) que se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas) (SJÖSTROM, 1993), conferindo rigidez e resistência à planta (MCGINNIS; SHAFIZADEH, 1991). É responsável pela resistência das fibras devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006). Tanto o amido quanto as fibras, ricas em celulose, apresentam similaridades em sua estrutura química, o que causa maior compatibilidade e fortes interações entre eles (SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004), fato que pode contribuir para o melhoramento das propriedades das espumas.

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo complexo, estruturalmente mais semelhante à celulose do que à lignina. Apresenta em sua estrutura ramificações que possibilitam a interação com a celulose (SJÖSTROM, 1993), conferindo estabilidade e flexibilidade (RAMOS, 2003). Estas estruturas são depositadas de forma intercalada nas microfibrilas de celulose, dando elasticidade e flexibilidade ao agregado e impedindo que as microfibrilas de celulose se toquem (MARTINS, 2005). Em comparação com a celulose, apresentam cadeias mais curtas e ramificadas, com grau de polimerização entre 200 a 300 unidades (SJÖSTROM, 1993).

A lignina é a principal responsável pelo transporte de água, nutrientes e metabólitos à planta. Confere rigidez à parede celular e está intimamente ligada à celulose e à hemicelulose, conferindo resistência mecânica à estrutura. Além disso, protege os tecidos contra o ataque de micro-organismos (XU et al., 2008). É uma macromolécula formada por unidades de fenilpropano (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006) e suas funções biológicas incluem, entre outras, fornecer resistência ao material lignocelulósico, além de tornar a parede celular vegetal hidrofóbica (FASANELLA, 2008). A interação adequada entre o material de reforço e a matriz polimérica é fundamental para a obtenção de materiais adequados para aplicação como embalagens. Neste sentido, o tamanho e a forma das partículas são relevantes para a obtenção das características desejadas (HARPER, 2004).

Bagaço de cana-de-açúcar (DEBIAGI et al., 2011), palha de trigo (BÉNÉZET et al., 2012), bagaço de malte (MELLO; MALI, 2014) e torta de gergelim (MACHADO; BENELLI;

TESSARO, 2017) são exemplos de alguns resíduos agroindustriais já incorporados a sistemas poliméricos. Outro material com potencial aplicação como agente de reforço da matriz polimérica é o engaço de uva, resíduo abundante proveniente da indústria vinícola.

2.5 Engaço de uva

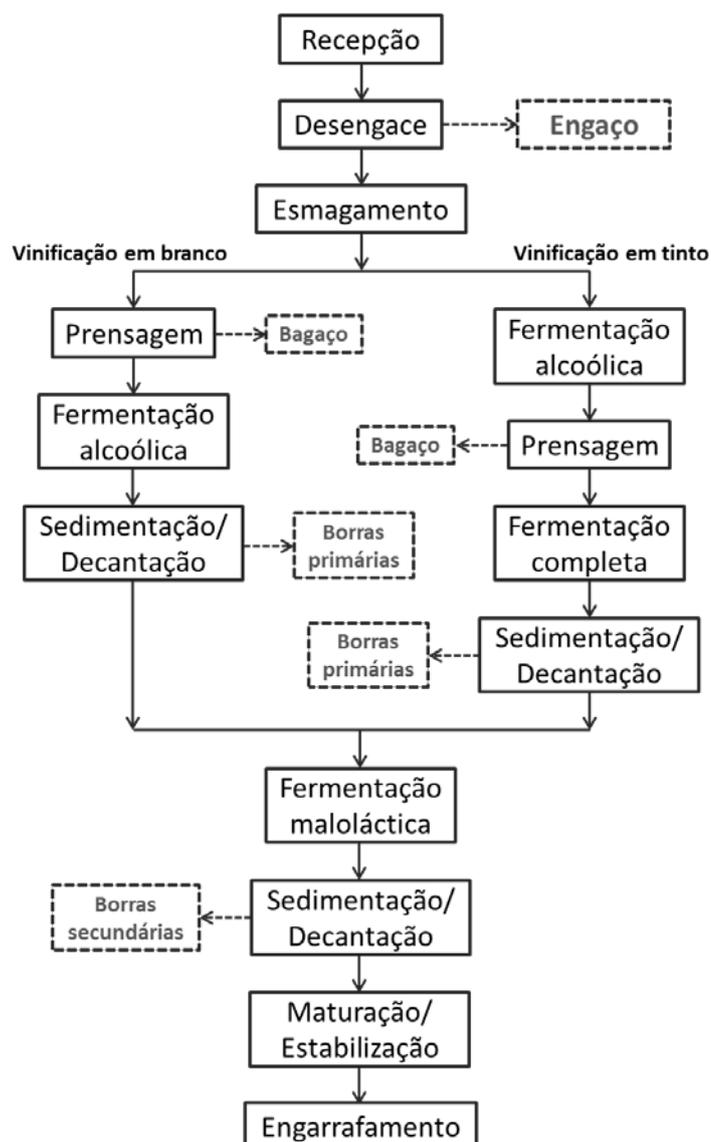
A indústria do vinho contribui substancialmente para a economia nacional. Em 2017, mais de 750 milhões de quilos de uva foram colhidos somente no Rio Grande do Sul, totalizando a maior safra processada no Estado desde 2011. Desse total, 89,7 % foram de uvas americanas e híbridas utilizadas na elaboração de vinho de mesa, e 10,3 % de uvas *vitis viníferas*, para produção de vinhos finos de mesa (IBRAVIN, 2017). Na Figura 2.7 estão apresentadas as etapas do processamento da uva para obtenção de vinhos branco e tinto. Ao longo do processo são gerados diversos resíduos, e, segundo González-Centeno *et al.* (2010), os principais são o bagaço (10–20 % do material processado) e o engaço de uva (2–8 %).

O engaço de uva, que representa de 2 a 8 % do peso total do cacho (GONZÁLEZ-CENTENO *et al.*, 2010), é o esqueleto lignocelulósico obtido no início do processamento da fruta, na etapa de desengace (GARCIA-PEREZ *et al.*, 2010), como pode ser observado na Figura 2.7. Esta operação faz com que o engaço não participe do processo de vinificação, uma vez que pode transmitir ao vinho sabores amargos e adstringentes, desagradáveis ao paladar (RIBÉREAU-GAYON *et al.*, 2000). Devido à presença de componentes minerais em sua composição, principalmente potássio, o engaço de uva é muitas vezes utilizado no processo de compostagem para fertilização do solo, que além de ser uma forma de valorizar resíduos, se apresenta como uma alternativa para evitar custos de disposição destes materiais (BUSTAMANTE *et al.*, 2007).

De forma geral, a composição química do engaço de uva é dependente da origem geográfica, clima, época da colheita e variedade da uva (SPIGNO *et al.*, 2013). Prozil, Evtuguin & Lopes (2012) relataram que seus componentes majoritários são celulose, hemicelulose e lignina. Além disso, o engaço de uva apresenta em sua composição taninos condensados, que representam mais de 50 % do conteúdo fenólico total (PUJOL *et al.*, 2013). Os taninos condensados, ou proantocianidinas, são polímeros de flavan-3-ol e/ou flavan-3,4-diol, produtos do metabolismo do fenilpropanol (HEIL *et al.*, 2002). Apresentam pigmentos avermelhados da classe das antocianidinas (MELLO; SANTOS, 2001). Devido à baixa extração durante a produção de vinho, os resíduos sólidos gerados ao longo do processo ainda

mantêm altos níveis de taninos condensados (NORTHUP; DAHLGREN; MCCOLL, 1998), que fazem com que o engaço de uva seja uma rica fonte de antioxidantes (GONZÁLEZ-CENTENO et al., 2010). Os taninos também são conhecidos por possuírem propriedades antimicrobianas (SCALBERT, 1991). Uma série de bactérias é sensível aos taninos, dentre elas *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumonia*, *Bacillus anthracis* e *Shigella dysenteriae* e, em concentrações mínimas (0,5 g/L), o fungo *Fomes annosus* teve seu crescimento inibido frente a este composto (CASTRO et al., 1999).

Figura 2.7: Fluxograma do processo de vinificação com os respectivos resíduos gerados em cada etapa.



Fonte: Adaptado de Devesa-Rey *et al.* (2011).

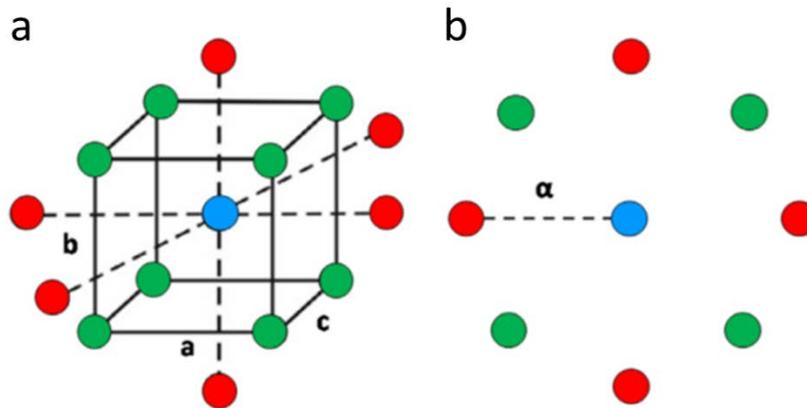
Em diversos trabalhos foram analisadas possíveis aplicações para este resíduo da indústria vinícola. O engaço de uva já foi investigado como fonte de celulose e hemicelulose (SPIGNO; PIZZORNO; DE FAVERI, 2008), açúcares fermentáveis via tratamento enzimático para produção de biocombustível (MAZZAFERRO; CUÑA; BRECCIA, 2011), utilizado para obtenção de carbono ativado (DEIANA et al., 2009) e na remoção de cafeína de soluções aquosas através de adsorção (PORTINHO; ZANELLA; FÉRIS, 2017). Embora não seja considerado tóxico, seu alto teor de matéria orgânica e a elevada produção sazonal podem contribuir para potenciais problemas de poluição (SPIGNO; PIZZORNO; DE FAVERI, 2008), o que justifica a importância do seu aproveitamento.

2.6 Planejamento experimental no desenvolvimento de embalagens

A técnica de Planejamento de Experimentos (do inglês *Design of Experiments*) é uma ferramenta que facilita a obtenção de grandes quantidades de informações com um número reduzido de experimentos, além de necessitar menor tempo, esforço e recursos quando comparado a outros procedimentos (BRERETON, 2003). Quando combinado à Metodologia de Superfície de Resposta (do inglês *Response Surface Methodology*) é possível desenvolver, melhorar e otimizar processos (MYERS; MONTGOMERY, 2009), além de descobrir as condições nas quais são obtidas as melhores respostas (ARAUJO; BRERETON, 1996). Neste tipo de estratégia, diversos fatores são estudados simultaneamente em um número pré-definido de experimentos, nos quais os níveis de todos os fatores envolvidos no processo variam juntos (LEARDI, 2009).

Na Figura 2.8 é possível observar a representação tridimensional do Planejamento Composto Central (do inglês *Central Composite Design*), um dos planejamentos de experimentos de segunda ordem mais populares. Na figura, os pontos verdes representam os pontos fatoriais; os pontos vermelhos, os pontos estrela e o ponto azul, o ponto central. Neste caso, pelo menos quinze experimentos são necessários para construir o modelo matemático com uma estimativa eficiente dos termos quadráticos (LEARDI, 2009). Após a realização dos experimentos, os dados coletados podem ser ajustados a um modelo polinomial de regressão linear múltipla de modo a caracterizar uma superfície de resposta (PULIDO; SALAZAR, 2008).

Figura 2.8: (a) Representação tridimensional de um planejamento composto central esférico com três fatores (a, b e c). (b) Em uma projeção simples, o design aloca os pontos em uma circunferência de raio α igual a 1,68.



Fonte: Candioti *et al.* (2014).

Os planejamentos do tipo composto central são formados por um planejamento fatorial completo (2^k , onde k representa o número de fatores de controle ou variáveis independentes), uma parte axial, com $2k$ pontos axiais ou pontos estrela, localizados a uma distância α do centro e um ponto central, que representa o nível intermediário “0” de cada fator. Réplicas dos pontos centrais são utilizadas para estimar o erro experimental do planejamento (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). A distância entre os pontos axiais e o centro do delineamento, α , pode ser calculada através da Equação 2.3 (NIST/SEMATECH, 2018), sendo k o número de fatores de controle. Através da inserção dos pontos axiais no planejamento experimental é possível estimar os coeficientes da superfície em todas as direções possíveis, não somente de forma linear (MONTGOMERY, 2004). Os fatores de controle são geralmente examinados em dois níveis (-1, +1). O intervalo entre os níveis é o intervalo mais amplo em que o fator pode ser variado para o sistema em estudo e é escolhido com base em informações da literatura ou conhecimento prévio (CANDIOTI *et al.*, 2014).

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (2.3)$$

Uma vez coletados os dados correspondentes às variáveis de resposta, um modelo matemático pode ser construído para cada resposta, ajustando-se a uma função polinomial de

segunda ordem. Apenas interações de até segunda ordem são levadas em consideração, pois interações de ordem superior não são significativas e podem ser confundidas com os efeitos principais (DESAI et al., 2008). Quando mais de dois fatores de controle são otimizados, a representação gráfica (superfície de resposta) é feita para dois deles, mantendo os outros em valores constantes; assim, uma pequena fração da superfície é mostrada. Para determinar se o ajuste de regressão múltipla é significativo para o modelo de segunda ordem, um teste de análise de variância (ANOVA) deve ser aplicado. O modelo é considerado satisfatório quando a regressão é significativa e uma falta de ajuste (*lack of fit*) não significativa é obtida para o nível de confiança selecionado (CANDIOTI et al., 2014).

Quando um grande número de respostas deve ser otimizado, a função desejabilidade (do inglês *desirability*), que pode assumir valores entre 0 e 1, onde 0 representa uma resposta indesejável e 1 representa um valor completamente desejável (CANDIOTI et al., 2014), tem sido bastante aplicada (DERRINGER; SUICH, 1980). Esta função baseia-se na ideia de que a qualidade de um produto ou processo com muitos recursos é completamente inaceitável se um deles estiver fora de um limite "desejável". Seu objetivo é encontrar condições operacionais que garantam o cumprimento dos critérios de todas as respostas envolvidas (MYERS; MONTGOMERY, 2009). Além disso, permite encontrar as condições experimentais (níveis de fator) para alcançar, simultaneamente, o valor ótimo para todas as variáveis avaliadas, incluindo as prioridades do pesquisador durante o procedimento de otimização (CANDIOTI et al., 2014).

Apesar do projeto e análise de experimentos ser uma das técnicas estatísticas mais fortes e práticas disponíveis em engenharia, poucos pesquisadores têm utilizado esta técnica no desenvolvimento de embalagens.

Planejamento composto central e metodologia de superfície de resposta foram aplicados no estudo da influência de diferentes níveis de amido de mandioca e goma xantana nas propriedades físicas de filmes comestíveis preparados com sorbato de potássio. O filme preparado a partir da formulação otimizada, com 4,7 % de amido de mandioca e 0,25 % de goma xantana, resultou em uma barreira antimicrobiana eficaz contra *Zygosaccharomyces bailii* e seu comportamento de sorção foi altamente influenciado pela presença de goma xantana. O estudo concluiu que as matrizes desenvolvidas podem atuar como filmes ativos efetivos com potenciais aplicações para preservação de alimentos (ARISMENDI et al., 2013).

O delineamento experimental de superfície de resposta Box-Behnken, similar ao planejamento composto central, foi aplicado no estudo realizado por Maran *et al.* (2013) para o desenvolvimento de filmes à base de amido. O planejamento avaliou as quantidades de amido de mandioca, glicerol, ágar e Span80, um tipo de surfactante, nas propriedades dos filmes. Os resultados mostraram que a natureza hidrofílica e o efeito plastificante do glicerol aumentaram a permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio, o teor de umidade, a solubilidade e a capacidade de intumescimento dos filmes, mas a incorporação de Span80 reduziu a mobilidade da matriz de polissacarídeo e diminuiu as propriedades de barreira dos filmes. A transparência dos filmes foi influenciada pela concentração de plastificante e surfactante devido ao efeito de diluição do glicerol e do Span80. Os modelos desenvolvidos a partir do delineamento experimental apresentaram bom ajuste com os dados experimentais, com valores de $R^2 > 0,95$. A formulação otimizada contou com 1,95 g de amido de mandioca, 0,8 mL de glicerol, 0,7 g de ágar e 0,3 mL de Span80.

Debiagi *et al.* (2011) desenvolveram espumas biodegradáveis à base de amido de mandioca, poli(álcool vinílico) (PVA), fibras de bagaço de cana-de-açúcar e quitosana, preparadas com formulações determinadas por um delineamento experimental de misturas ternárias. As variáveis utilizadas foram (x_1) amido/PVA, (x_2) quitosana e (x_3) fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Os efeitos de diferentes proporções dos três fatores de controle nas propriedades das espumas foram estudados. A adição de amido/PVA em altas proporções aumentou o índice de expansão e a resistência mecânica das espumas. A adição de fibras melhorou a expansão e as propriedades mecânicas e houve uma tendência de cores avermelhadas e amareladas quando os compósitos foram produzidos com maiores proporções de fibras e quitosana, respectivamente.

2.7 Considerações finais

Na elaboração de embalagens são utilizados principalmente polímeros sintéticos devido as suas propriedades físico-químicas, que conferem versatilidade para as embalagens. Entretanto, devido à elevada geração de resíduos, estão sendo buscadas alternativas para minimizar o impacto ambiental, entre elas destacam-se a reciclagem e o desenvolvimento de embalagens à base de biopolímeros. A utilização de amido das mais diferentes fontes vem sendo amplamente pesquisada tanto para o desenvolvimento de embalagens flexíveis quanto rígidas e alguns produtos já são comercializados. Embora diversos estudos já tenham abordado o desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca, algumas limitações

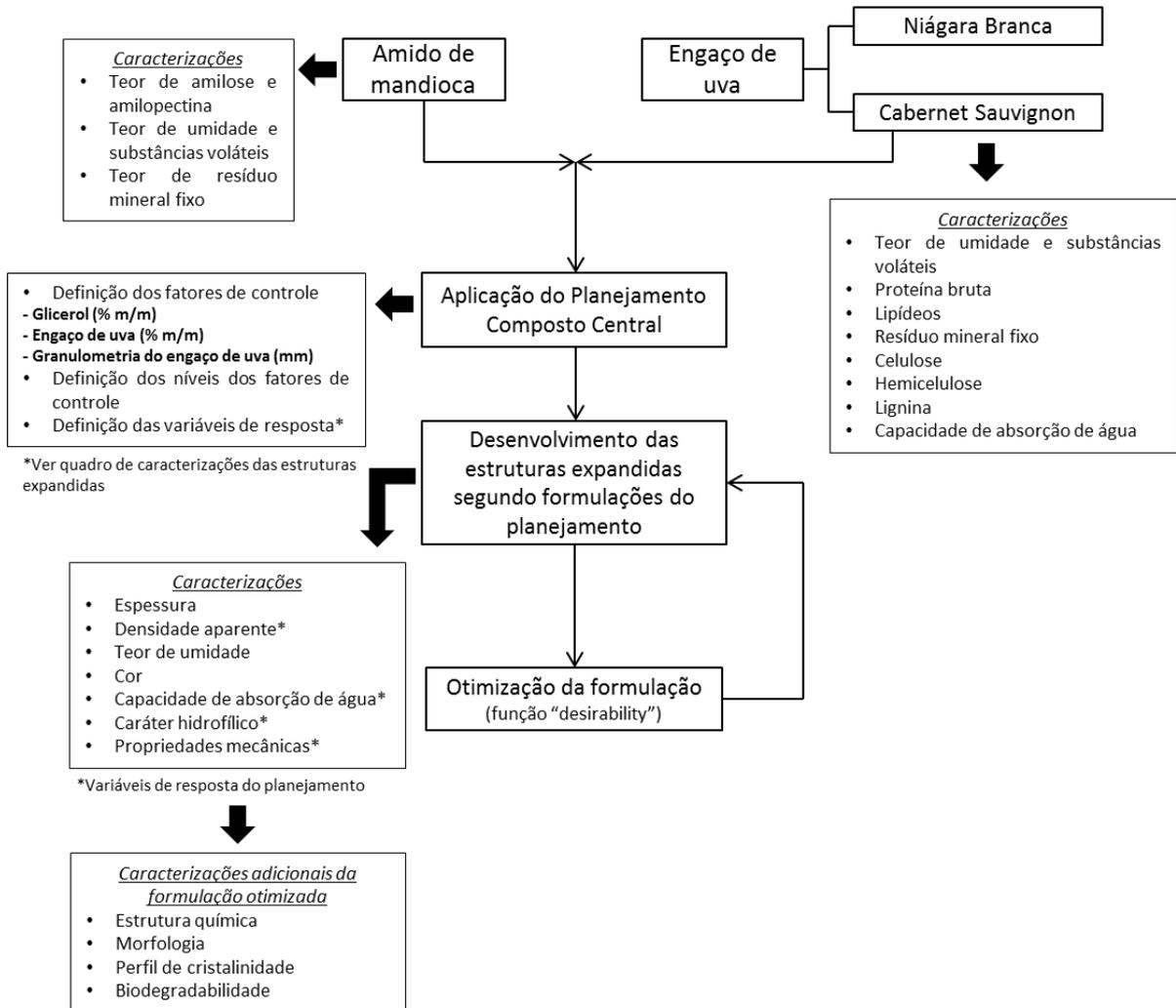
inerentes a estas estruturas, principalmente no que se refere às propriedades mecânicas e de hidrofobicidade, necessitam melhorias. A utilização de resíduos provenientes de atividades agroindustriais pode atuar como reforço da matriz polimérica, uma vez que tais componentes podem apresentar em sua composição materiais como celulose, hemicelulose e lignina, além de contribuir para a diminuição dos problemas relacionados à poluição e destinação de resíduos. O engaço de uva, resíduo obtido ao longo do processamento da fruta, é pouco explorado neste cenário e, de acordo com a literatura, apresenta composição com potencial para ser aplicado como aditivo em sistemas poliméricos. Além disso, poucos trabalhos fazem uso da ferramenta de planejamento de experimentos. Nesse contexto, acredita-se que o desenvolvimento de espumas à base de amido com incorporação de engaço de uva poderá contribuir para um maior entendimento dos fatores que influenciam as características desses materiais quando se deseja aplicá-los como embalagens para alimentos.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

O amido de mandioca (Yoki, Brasil) utilizado no desenvolvimento das estruturas expandidas foi adquirido em mercado local de Porto Alegre. O produto é encontrado em pacotes de 500 g, correspondendo a um pó de coloração branca. Dois tipos de engaço, um proveniente de variedade americana (Niágara Branca) e um de variedade europeia (Cabernet Sauvignon) foram gentilmente cedidos pela Vinícola Zardo e Vinícola Salton, respectivamente, ambas localizadas na Serra Gaúcha (Rio Grande do Sul, Brasil). Glicerol (Dinâmica, Brasil) foi utilizado como agente plastificante. Goma guar e estearato de magnésio (Êxodo Científica, SP, Brasil) em grau analítico PA foram incorporados à matriz polimérica para manter os sólidos em suspensão e como agente desmoldante, respectivamente. As embalagens comerciais de poliestireno expandido (EPS) utilizadas para comparação foram adquiridas em mercado local de Porto Alegre, correspondendo a bandejas totalmente brancas com dimensões iguais a 15 x 15 x 1,7 cm.

Na Figura 3.1 estão apresentadas as etapas envolvidas no desenvolvimento das estruturas expandidas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva, além das análises realizadas.

Figura 3.1: Fluxograma com as etapas desenvolvidas no estudo.



3.1 Caracterização do amido de mandioca

O amido de mandioca utilizado neste estudo foi caracterizado quanto aos teores de amilose e amilopectina, umidade e substâncias voláteis e resíduo mineral fixo (cinzas). As metodologias utilizadas em cada uma das análises são descritas a seguir.

3.1.1 Determinação do teor de amilose e amilopectina

Propriedades relacionadas à expansão da massa e densidade das espumas estão diretamente relacionadas ao teor de amilose e de amilopectina do amido. Portanto, o teor de amilose foi determinado através do método colorimétrico descrito por Martínez & Cuevas (1989). Foram misturados 100 mg de amido de mandioca com 1 mL de álcool etílico 96 % GL e 9 mL de solução 1 N de NaOH; a mistura foi colocada em banho-maria a 100 °C

por 10 minutos. Depois de resfriado em temperatura ambiente por 30 minutos, o conteúdo foi transferido para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. Retirou-se uma alíquota de 5 mL, que foi transferida para balão volumétrico de 100 mL onde adicionou-se 1 mL de solução 1 N de ácido acético e 2 mL de solução de iodo 2 %. O balão teve seu volume completo com água destilada.

Para a construção da curva padrão, 40 mg de amilose de batata (A0512, Sigma Aldrich) foram submetidos ao mesmo procedimento descrito para o amido de mandioca, com algumas modificações. Ao final do processo, foram retiradas alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL que foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e foram adicionados 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1 mL de solução 1 N de ácido acético e 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 e 2 mL de solução de iodo 2 %, respectivamente. Em seguida, completou-se o volume de cada balão com água destilada.

A leitura de absorbância para a construção da curva padrão e das amostras foi realizada em espectrofotômetro (T80, PG Instruments, Brasil) em 610 nm, 30 minutos após a adição da solução de iodo 2 %. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados expressos como média \pm desvio padrão. A partir do valor obtido para amilose, o teor de amilopectina foi determinado por diferença.

3.1.2 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis

A determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis foi realizada através do método 925.09 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005). Amostras de 5 g foram colocadas em cápsulas de alumínio previamente pesadas. Em seguida, as cápsulas com as amostras foram submetidas à secagem em estufa (De Leo, RS, Brasil) a 105 °C por 3 horas. Após este período, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e suas massas foram pesadas. O processo de aquecimento e resfriamento foi repetido até que as amostras apresentassem massa constante. O teor de umidade e de substâncias voláteis foi determinado através da Equação 3.1, onde m_i e m_f são a massa inicial e final da amostra em gramas, respectivamente.

$$\text{Teor de umidade e de substâncias voláteis (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.1)$$

A análise foi realizada em triplicata e o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

3.1.3 Determinação do teor de resíduo mineral fixo

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) foi determinado pelo método 923.03 da AOAC (AOAC, 2005), que consistiu em colocar 5 g de amostra em cápsulas de porcelana previamente pesadas. Em seguida as amostras foram incineradas em mufla (Sanchis, Brasil) a 550 °C por 6 horas ou até obtenção de cinzas brancas ou acinzentadas. As amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente para posterior determinação da massa. A Equação 3.2 foi utilizada para determinação do teor de resíduo mineral fixo, onde m_i e m_c são a massa inicial de amostra e a massa final de cinzas em gramas, respectivamente.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_c}{m_i} \times 100 \quad (3.2)$$

A análise foi realizada em triplicata e o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

3.2 Caracterização do engaço de uva

3.2.1 Pré-tratamento

Os engaços foram coletados diretamente no local onde foram gerados na vinícola, armazenados em sacos plásticos e conservados em geladeira por no máximo 24 horas até o momento do transporte ao laboratório. Os engaços foram lavados em água corrente para remoção de impurezas grosseiras, colocados em bandejas e secos em estufa (De Leo, Brasil) a 40 °C por aproximadamente 24 horas. Após a secagem, os engaços foram colocados em sacos plásticos para freezer e estocados na temperatura de -18 °C. Anteriormente à utilização, os engaços foram secos em estufa (De Leo, Brasil) a 40 °C por 1 hora para remoção de umidade residual, moídos (moedor de facas, MF10 basic, IKA, Alemanha) e peneirados.

Após o pré-tratamento, os engaços de uva foram avaliados quanto ao teor de umidade e de substâncias voláteis, proteína bruta, gordura bruta (lipídeos), resíduo mineral fixo (cinzas) e teor de celulose, hemicelulose e lignina (fibra insolúvel). As análises, realizadas em duplicata, foram conduzidas pelo Laboratório de Nutrição Animal do Departamento de

Zootecnia da Faculdade de Agronomia da UFRGS. As metodologias para cada análise são descritas a seguir e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão.

3.2.2 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis

O teor de umidade e de substâncias voláteis foi determinado segundo método 930.15 da AOAC (AOAC, 2005), que consistiu em colocar 5 g de cada amostra de engaço em recipientes de alumínio previamente pesados. Os recipientes foram levados à estufa a 135 °C por 2 horas. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e posteriormente pesadas. O teor de umidade foi calculado pela Equação 3.3, onde m_i e m_f são a massa inicial e final da amostra em gramas, respectivamente.

$$\text{Teor de umidade e de substâncias voláteis (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.3 Determinação do teor de proteína bruta

Para a determinação do teor de proteína bruta foi utilizado o método 984.13 da AOAC (AOAC, 2005) adaptado por Prates (2007). Esta metodologia consiste em analisar o conteúdo de nitrogênio da amostra pelo método de micro Kjeldahl. Inicialmente, 200 mg de amostra moída foram colocados para digestão em ácido sulfúrico com um catalisador preparado com selênio, sulfato de cobre e sulfato de sódio para conversão dos compostos orgânicos em sulfato de amônia. Na etapa seguinte, promoveu-se a destilação do produto para separar a amônia, que foi recolhida em uma solução de ácido bórico. Por fim, procedeu-se à titulação da solução com ácido clorídrico. O teor de nitrogênio presente na amostra foi calculado a partir do volume de ácido gasto, da estequiometria da reação e usando o fator de conversão de 6,25. O resultado foi expresso em g/100 g de nitrogênio total.

3.2.4 Determinação do teor de lipídeos

A gordura bruta (lipídeos) foi quantificada através de extração por Soxhlet, segundo método 920.39 da AOAC (AOAC, 2005). Nesta metodologia, 5 g de amostra previamente seca foram colocadas em cartuchos de papel-filtro, posicionadas no aparato de Soxhlet e extraídas com hexano. Após a extração, o extrato foi evaporado e a gordura bruta foi então determinada por método gravimétrico. O teor de gordura na amostra foi obtido através da Equação 3.4.

$$Gordura\ bruta\ (\%) = \frac{massa\ de\ gordura\ na\ amostra}{massa\ de\ amostra\ seca} \times 100 \quad (3.4)$$

3.2.5 Determinação do teor de resíduo mineral fixo

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) das amostras de engaço de uva foi obtido segundo método 942.05 da AOAC (AOAC, 2005), que consistiu em calcinar 2 g de amostra em recipientes de porcelana dentro de mufla pré-aquecida a 600 °C por 2 horas. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e pesadas. Para o cálculo da porcentagem de cinzas presente nas amostras foi utilizada a Equação 3.5, onde m_a e m_c são a massa de amostra e a massa perdida no processo, em gramas, respectivamente.

$$Cinzas\ (\%) = \frac{m_a - m_c}{m_a} \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.6 Determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina (fibra insolúvel)

Para a determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina foi feita análise do teor de fibra insolúvel através do método de Van Soest (1963) adaptado por Prates (2007). O fluxograma completo do processo se encontra no Anexo 1, no final deste trabalho. Inicialmente foi feita a digestão da amostra com detergente neutro composto por uma mistura de sais (lauril sulfato de sódio, EDTA, fosfato de sódio e tetraborato de sódio), para separação do conteúdo celular, composto por proteínas, açúcares, entre outros componentes, da Fibra em Detergente Neutro (FDN), composta principalmente por hemicelulose, celulose e lignina. Esta última fração foi digerida com detergente ácido (brometo de cetil-trimetil-amônio – CTAB). O resíduo remanescente foi seco e sua massa mensurada para obtenção da Fibra em Detergente Ácido (FDA), composta principalmente por celulose e lignina. Esta fração foi solubilizada com solução de ácido sulfúrico 72 % (12 M) e após secagem e incineração do resíduo, o teor de lignina foi determinado gravimetricamente. De posse do teor de FDN (%), FDA (%) e lignina (%), os teores de celulose e hemicelulose foram calculados por diferença através das Equações 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$Celulose\ (\%) = FDA - lignina \quad (3.6)$$

$$Hemicelulose\ (\%) = FDN - FDA \quad (3.7)$$

3.2.7 Capacidade de absorção de água (CAA)

Após a moagem em moedor de facas (MF10 basic, IKA, Alemanha), o engaço de uva Cabernet Sauvignon foi fracionado através de um sistema composto por peneiras de 20 Mesh (0,85-0,71 mm), 24 Mesh (0,71-0,5 mm), 32 Mesh (0,5-0,25 mm), 60 Mesh (0,25-0,18 mm) e 80 Mesh (<0,18 mm). Essas frações foram selecionadas para atender ao planejamento de experimentos descrito na próxima seção (Seção 3.3). Para a determinação da capacidade de absorção de água das diferentes frações granulométricas do engaço foi utilizado o método descrito por Vázquez-Ovando *et al.* (2009) com modificações. O procedimento consistiu em adicionar 10 mL de água destilada em 2 g de engaço dentro de tubos Falcon de 50 mL. Em seguida, as amostras foram agitadas por 2 minutos em agitador de tubos (AP 56, Phoenix Luferco, Brasil) e centrifugadas por 10 minutos a 5000 rpm em centrífuga de bancada (Cientec, CT-5000R, Brasil). Para garantir a total retirada do sobrenadante, foi realizada filtração a vácuo (bomba de vácuo, 131, Primatec, Brasil) e o sedimento úmido teve a massa mensurada. A CAA foi determinada através da razão entre a massa de água no sedimento úmido e a massa inicial de matéria seca. A análise foi realizada em triplicata e os resultados expressos como a média \pm desvio padrão.

3.3 Planejamento experimental e análise estatística

Um planejamento fatorial completo 2^3 com repetição do ponto central foi utilizado para o desenvolvimento de estruturas expandidas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva. Os fatores de controle selecionados foram a porcentagem de glicerol adicionada à matriz polimérica (x_1 , variando de 2,5 a 20 % m/m de sólidos), a porcentagem de engaço de uva (x_2 , variando de 1 a 30 % m/m de sólidos) e a granulometria do engaço (x_3 , com partículas de diâmetro inferior a 0,18 mm até 0,85 mm), como resumido na Tabela 3.1. O conteúdo de amido variou de 25 a 46 % m/m total, dependendo da adição de engaço de uva. As porcentagens das variáveis independentes foram baseadas no conteúdo total de sólidos das formulações. Foram aplicados dois níveis (-1 e +1) para cada fator de controle, selecionados segundo pesquisa bibliográfica, e quatro repetições do ponto central (nível 0) para a estimativa do erro experimental e precisão do planejamento, além de seis pontos axiais (níveis -1,68 e +1,68), de modo a avaliar a não linearidade do sistema. No total, 19 experimentos (corridas) foram realizados aleatoriamente.

Tabela 3.1: Fatores de controle e níveis utilizados no planejamento experimental do tipo composto central.

Fatores de controle	Símbolos	Níveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Glicerol (% m/m de sólidos)	x_1	2,5	6,0	11,25	16,5	20
Engaço (% m/m de sólidos)	x_2	1	6,9	15,5	24,1	30
Granulometria (mm)	x_3	<0,18	0,18 - 0,25	0,25 - 0,5	0,5 - 0,71	0,71 - 0,85

Como variáveis de resposta do planejamento experimental, as seguintes propriedades das espumas foram utilizadas: tensão de ruptura (MPa), alongação (%) e módulo de elasticidade (MPa) dos ensaios de flexão; ângulo de contato inicial ($^{\circ}$); densidade aparente (g cm^{-3}); e capacidade de absorção de água após 30 minutos (%), tempo máximo de análise segundo método de Cobb (ABNT, 1999). A estimativa dos efeitos e a análise de variância (ANOVA) foram conduzidas utilizando o software Statistica[®] versão 10. Os dados foram ajustados a uma equação de segunda ordem (Equação 3.8) como função dos fatores de controle, sendo uma equação para cada variável de resposta.

$$Y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + \varepsilon \quad (3.8)$$

Na Equação 3.8 Y_i representa cada uma das variáveis de resposta, b_n são os coeficientes de regressão, x_1 , x_2 e x_3 são os fatores de controle codificados (porcentagem de glicerol, porcentagem de resíduo e granulometria do resíduo, respectivamente) e ε representa o erro experimental. Em seguida foram geradas superfícies de resposta para avaliação da influência dos fatores de controle sobre as variáveis de resposta.

A função desejabilidade do software Statistica[®], com a qual é possível escolher valores entre 0 (valor indesejado) e 1 (valor altamente desejado) para as variáveis de resposta, foi aplicada para obtenção de uma formulação otimizada para o desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca, glicerol e engaço de uva. A comparação entre os valores

preditos e observados experimentalmente para as variáveis de resposta do planejamento foi realizada através do desvio relativo (RD), calculado pela Equação 3.9, onde y_{exp} é o valor da variável de resposta obtida experimentalmente e y_{pred} é o valor da variável de resposta calculada pelo modelo (MANIGLIA et al., 2014).

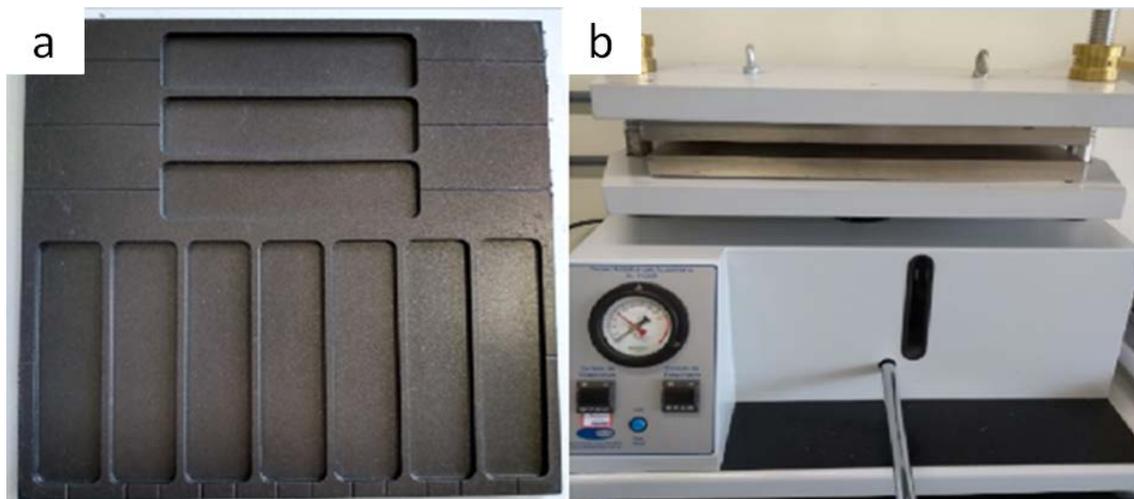
$$RD (\%) = \left[\frac{y_{exp} - y_{pred}}{y_{exp}} \right] \times 100 \quad (3.9)$$

3.4 Desenvolvimento das estruturas expandidas

Após definido o planejamento experimental, iniciou-se o preparo das amostras. Cada corrida do planejamento experimental representou uma formulação com a qual pelo menos 20 amostras foram obtidas.

Engaço previamente seco em estufa (De Leo, Brasil) a 40 °C por 1 hora foi incorporado à goma guar (1 % m/m de sólidos para todas as formulações) e ao estearato de magnésio (1 % m/m de sólidos para todas as formulações), juntamente com água destilada. Após 10 minutos de agitação mecânica (713, Fisatom, Brasil) foram incorporados amido de mandioca e glicerol. A mistura foi novamente homogeneizada (713, Fisatom, Brasil) por 10 minutos. A quantidade de água incorporada à mistura foi fixada (1 g de água destilada:1 g de amido de mandioca e 3,19 g de água destilada:1 g de engaço de uva, segundo resultados da análise de capacidade de absorção de água do resíduo). Todo o volume de água foi adicionado na etapa de homogeneização do resíduo com a goma guar e o estearato de magnésio. A massa homogeneizada contendo todos os componentes foi distribuída em um molde metálico (Figura 3.2a) com revestimento antiaderente em teflon com dimensões de 100 x 25 x 3 mm (comprimento x largura x espessura). O molde foi fechado com tampa metálica também com revestimento antiaderente em teflon e colocado na prensa hidráulica com aquecimento (SL11/20E, Solab, Brasil) (Figura 3.2b) onde as espumas foram obtidas. Foram aplicados 70 bar de pressão por 7 minutos e temperatura de 180 °C, condições estipuladas a partir de dados da literatura (MACHADO, 2016) e experimentos prévios.

Figura 3.2: Fotografias do (a) molde e (b) prensa hidráulica utilizados no preparo das estruturas expandidas à base de amido de mandioca e engaço de uva.



Logo após o processo de expansão térmica, as espumas de todas as corridas do planejamento tiveram espessura, densidade aparente e umidade analisadas segundo metodologias descritas a seguir. Para a realização das demais análises (cor, umidade após armazenamento, capacidade de absorção de água, caráter hidrofílico e propriedades mecânicas) as espumas foram armazenadas durante 7 dias em câmara climática com umidade relativa controlada de 55 % e temperatura de 25 °C. A estrutura química, morfologia, perfil de cristalinidade, biodegradabilidade, atividade antimicrobiana e teste de aplicação em alimentos foram avaliados somente para as amostras preparadas com a formulação otimizada, obtida através da função desejabilidade do software Statistica[®], que forneceu as quantidades de glicerol, engaço de uva e granulometria do resíduo com as quais seriam obtidas propriedades desejadas para as espumas.

3.5 Caracterização das estruturas expandidas

3.5.1 Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média

O conteúdo total de sólidos presente nas estruturas expandidas, que pode estar diretamente relacionado à capacidade de expansão da matriz polimérica, foi determinado pela Equação 3.10.

$$\text{Conteúdo total de sólidos (\%)} = \frac{\text{massa de sólidos}}{\text{massa total}} \times 100 \quad (3.10)$$

O rendimento experimental das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaçõ de uva foi calculado a partir da Equação 3.11. Este cálculo foi realizado porque nem todas as amostras de uma mesma batelada ficavam íntegras e, para a realização de algumas análises, como as de propriedades mecânicas, amostras malformadas tiveram que ser descartadas, uma vez que seu uso afetaria os resultados.

$$\text{Rendimento experimental (\%)} = \frac{\text{número de amostras íntegras}}{\text{número total de amostras produzidas}} \times 100 \quad (3.11)$$

Para determinação da espessura média das espumas foi utilizado micrômetro digital (IP 65, Mitutoyo, Japão). Foram realizadas três medidas em pontos aleatórios da mesma amostra. Os resultados são apresentados como a média das medidas para 10 amostras de cada corrida do planejamento experimental.

3.5.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada através da relação entre a massa (g) e o volume (cm³) das amostras. Para tanto, foi utilizada balança com precisão ao décimo de miligrama (M214Ai, Bel Engineering, Itália) e paquímetro (Lee Tools, China). Os resultados são representados como a média para 10 amostras de cada corrida do planejamento experimental.

3.5.3 Análise colorimétrica

A análise da cor das espumas foi conduzida em colorímetro ColorQuest XE (Hunter Laboratory, USA) utilizando iluminante D₆₅, ângulo de observação de 10° e refletância como modo de observação. Os parâmetros colorimétricos foram medidos utilizando a escala CIE Lab*, que envolve três grandezas para o cálculo do parâmetro colorimétrico (ΔE), sendo L^* a coordenada que representa a luminosidade das amostras e pode variar de 0 (preto) a 100 (branco); a coordenada de cromaticidade a^* , que pode assumir valores negativos (verde) a positivos (vermelho); e a coordenada de cromaticidade b^* , que também pode variar de valores negativos (azul) a positivos (amarelo). Matematicamente a diferença total de cor, ΔE , pode ser calculada pela Equação 3.12.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.12)$$

sendo:

$$\Delta L^{*2} = (L^*_{amostra} - L^*_{padr\~{a}o}) \times (L^*_{amostra} - L^*_{padr\~{a}o})$$

$$\Delta a^{*2} = (a^*_{amostra} - a^*_{padr\~{a}o}) \times (a^*_{amostra} - a^*_{padr\~{a}o})$$

$$\Delta b^{*2} = (b^*_{amostra} - b^*_{padr\~{a}o}) \times (b^*_{amostra} - b^*_{padr\~{a}o})$$

Duas amostras foram estabelecidas como padrão, EPS comercial e espumas à base de amido de mandioca sem adição de resíduo. Foram analisadas 5 amostras para cada corrida do planejamento experimental e os resultados expressos como a média \pm desvio padrão.

3.5.4 Teor de umidade

O teor de umidade das estruturas expandidas foi determinado pelo método termogravimétrico 925.09 da AOAC (AOAC, 2005), como descrito na Seção 3.1.2. As análises foram realizadas em dois momentos distintos, logo após o processo de expansão das espumas e após armazenamento durante 7 dias em câmara climática (55 % UR, 25 °C). A análise foi conduzida em triplicada para cada corrida do planejamento experimental e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão.

3.5.5 Capacidade de absorção de água (CAA)

Para determinar a CAA das espumas foi utilizado o método de Cobb (ABNT, 1999) com algumas modificações. As amostras tiveram suas massas mensuradas e uma das superfícies foi posta em contato com 100 mL de água destilada, em béquer, por tempos determinados (1, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos). As amostras foram retiradas da água e o excesso foi removido com papel absorvente comercial (toalha dupla picotada e gofrada; Stylus); em seguida, as massas das amostras umedecidas foram novamente determinadas. O ensaio de CAA foi realizado em triplicata para cada corrida do planejamento experimental. Os resultados foram expressos como a média do percentual de massa de água absorvido por massa de amostra original \pm desvio padrão, para cada tempo analisado.

3.5.6 Caráter hidrofílico

Para análise do caráter hidrofílico das espumas foram realizadas medidas do ângulo de contato através do método da gota séssil utilizando goniômetro (Krüss, Hamburgo, Alemanha). A análise foi conduzida no Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies

(LAMAS) da UFRGS. Uma gota de 5 μ L de água deionizada foi colocada na superfície da amostra, através de uma micro seringa. Os valores do ângulo de contato foram medidos com o auxílio do programa *Drop Shape Analysis* (DSA100). As medições foram feitas imediatamente e após 90 segundos da aplicação da gota, em duplicata, para cada uma das corridas do planejamento experimental. Os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão.

3.5.7 Propriedades mecânicas

Ensaio de tração e flexão foram realizados para determinar as propriedades mecânicas das estruturas expandidas. As análises foram realizadas em texturômetro (TA.XT2i, Stable Micro Systems, Reino Unido), com célula de carga de 50 N, no Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS. As amostras, com 2,5 cm de largura por 10 cm de comprimento, foram mantidas em umidade relativa de 55 % durante 7 dias anteriormente a realização dos experimentos.

Para os ensaios de tração, realizados conforme norma ASTM D 638-02a (ASTM, 2003a), foi utilizada separação entre as garras de 50 mm e velocidade de tração de 2 mm/s. Nestes ensaios foram obtidas curvas de tensão *versus* deformação, e a partir delas obtiveram-se os valores da tensão de ruptura, bem como o percentual de alongação e o módulo de elasticidade. Os ensaios de flexão foram realizados conforme norma ASTM D 790-02 (ASTM, 2003b), utilizando método de flexão em três pontos, com separação dos apoios de 4,5 cm. Com os dados obtidos após deformação das espumas até ruptura foi possível calcular a tensão de ruptura, alongação na ruptura e o módulo de elasticidade na flexão. Foram avaliadas 10 amostras para cada corrida do planejamento experimental por ensaio e os resultados foram expressos como a média \pm desvio padrão.

3.5.8 Estrutura química

A análise da estrutura química e das interações entre os componentes utilizados para o desenvolvimento da espuma preparada a partir da formulação otimizada foi realizada através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) em espectrofotômetro (Frontier FT-IR/NIR, Perkin Elmer, EUA) disponibilizado pela Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Amostras de amido de mandioca, engaço de uva (na granulometria utilizada na formulação

otimizada) e da espuma otimizada foram avaliadas. A amostra da espuma foi triturada, seca em estufa (De Leo, Brasil) a 50 °C por 24 horas e mantida em dessecador com cloreto de cálcio por 7 dias anteriormente a realização da análise. A espuma triturada, o amido de mandioca e o engaço de uva 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 e ponto de prova de seleneto de diamante.

3.5.9 Morfologia da espuma

A morfologia da seção transversal e da superfície da espuma à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva preparada a partir da formulação otimizada foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio eletrônico (JSM-6060, JEOL, Japão) com tensão de aceleração de 12 kV. As amostras foram secas em estufa (De Leo, Brasil), fraturadas e colocadas sobre fitas de carbono em suportes de alumínio (*stubs*) para visualização da seção transversal e da superfície. As análises foram conduzidas no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

3.5.10 Perfil de cristalinidade

A avaliação do perfil de cristalinidade da espuma à base de amido e engaço de uva preparada a partir da formulação otimizada, do amido de mandioca e do engaço de uva (na granulometria utilizada na formulação otimizada) foi realizada por difração de raios-X em difratômetro (X'Pert MPD, Philips, Holanda) utilizando radiação de cobre K α ($\lambda=1,54184$ Å), a 40 kV e 30 mA, entre $2\theta=5^\circ$ e $2\theta=75^\circ$, com velocidade de 0,05°/s. As análises foram conduzidas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

3.5.11 Teste de biodegradabilidade

A biodegradabilidade das espumas foi analisada através de teste qualitativo conforme método descrito por Medina-Jaramillo *et al.* (2017) e Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) com modificações. Composto vegetal (solo) foi colocado em recipientes de vidro até uma altura de 6 cm. Amostras preparadas com resíduo a partir da formulação otimizada ($0,46 \pm 0,02$ g) e somente com amido de mandioca ($0,52 \pm 0,03$ g) foram enterradas no solo. Os recipientes foram mantidos em temperatura ambiente sob condições aeróbias e, para garantir a umidade do sistema durante todo o experimento, água foi pulverizada uma vez por dia sobre as amostras. O teste teve duração de 7 semanas e as amostras foram recuperadas a cada 7 dias. A

biodegradabilidade foi monitorada através da inspeção visual das espumas enterradas, que foram coletadas e fotografadas.

Análises da composição do solo antes e após a realização dos testes de biodegradabilidade foram realizadas. Esta análise teve o objetivo de avaliar possíveis mudanças na composição do solo devido ao contato com as amostras. Foram analisadas amostras do solo antes de iniciar o teste de biodegradabilidade (amostra intitulada controle), do solo que recebeu as amostras somente à base de amido de mandioca (amostra intitulada amido) e do solo onde foram enterradas as amostras à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva (amostra intitulada amido + engaço). A análise foi conduzida no Laboratório de Análise de Solos da UFRGS. Foi realizada análise completa do solo, que incluiu argila, determinada pelo método do densímetro; pH em água 1:1; índice SMP; fósforo e potássio, determinados pelo método de Mehlich; matéria orgânica, determinada por digestão úmida; alumínio, cálcio, magnésio, manganês e sódio trocáveis, extraídos com KCl 1 mol L⁻¹; H+Al; Capacidade de Troca Catiônica a pH 7; saturação de bases e de alumínio e parâmetros enxofre, extraído com CaHPO₄ 500 mg L⁻¹ de fósforo; zinco e cobre, extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹, e boro, extraído com água quente.

3.5.12 Análise microbiológica

Testes qualitativos para a verificação de possível atividade antimicrobiana das espumas foram realizados. O micro-organismo aplicado no ensaio foi *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923). Uma suspensão do micro-organismo foi preparada em solução 0,1 % (m/v) de peptona bacteriológica (BD *Biosciences*, EUA). A suspensão foi homogeneizada em vórtex (K45-2810, Kasvi, Brasil) e em seguida, 0,1 mL foram espalhados em placas de Petri contendo *Plate Count Agar* (PCA) (Merck Millipore, Alemanha) previamente preparadas. Depois de dispersa a solução bacteriana, amostras com 1,5 cm de diâmetro foram colocadas nas placas de Petri. Foram analisadas amostras da espuma à base de amido de mandioca com engaço de uva preparada a partir da formulação otimizada, somente com amido de mandioca e da espuma de EPS (bandeja comercial). As placas com as amostras foram mantidas em incubadora BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) (TE381, Tecnal Equipamentos Científicos, Brasil) a 37 °C, por 48 horas. Ao final do período estipulado, verificou-se a presença de halo de inibição bacteriana nas placas.

3.5.13 Teste de aplicação em alimentos

A aplicabilidade das espumas no armazenamento de alimentos foi testada frente a alimentos com diferentes conteúdos de umidade. Bolo inglês e brócolis foram adquiridos no comércio local de Porto Alegre e na Tabela 3.2 são apresentadas informações de composição, teor de umidade, data de pesagem e validade do bolo inglês. Os brócolis (*Brassica oleracea* variedade *itálica*) utilizados na análise apresentavam umidade inicial de $90,4 \pm 0,1$ %, data da embalagem de 07/05/2018 e data de validade de 21/05/2018.

Tabela 3.2: Composição, teor de umidade, data de pesagem e validade do bolo inglês utilizado nos testes de aplicação das espumas.

Ingredientes
Açúcar
Farinha de trigo
Leite
Ovos
Gordura vegetal
Amido de milho
Fermentos químicos INS 450i, INS 500ii e INS 341i
Essência de baunilha
Teor de umidade: $19,9 \pm 1,7$ %
Data da pesagem: 07/05/2018
Validade: 11/05/2018

As espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva preparadas a partir da formulação otimizada ($5,0 \pm 0,3$ g) e somente à base de amido de mandioca ($5,40 \pm 0,06$ g), com dimensões de 10 cm x 8 cm, foram previamente preparadas e armazenadas por 7 dias em câmara climática (55 % UR, 25 °C). Além das espumas, também foram testadas bandejas de EPS ($0,80 \pm 0,05$ g). As amostras de bolo inglês ($10,43 \pm 1,78$ g) e brócolis ($15,31 \pm 2,07$ g) foram pesadas (M214Ai, Bel Engineering, Itália) e dispostas sobre

as espumas. Em seguida, o sistema (alimento + espuma) foi envolto com filme de PVC. O teste teve duração de 9 dias e as amostras foram mantidas em temperatura ambiente durante todo o experimento, de modo a reproduzir as condições de venda destes produtos em estabelecimentos comerciais. Temperatura e umidade relativa do ambiente foram monitoradas diariamente.

Aos 3, 6 e 9 dias de experimento foram realizadas análises de variação da massa do sistema, umidade dos alimentos, das espumas e do EPS, e propriedades mecânicas (ensaios de flexão) das espumas e do EPS. A variação da massa do sistema (alimento + espuma) foi determinada em balança com precisão ao décimo de miligrama (M214Ai, Bel Engineering, Itália); as análises foram realizadas em duplicata e os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão do percentual de perda de massa para cada um dos tempos de análise. Os teores de umidade dos alimentos, das espumas e do EPS foram determinados em duplicata por método termogravimétrico, como descrito na Seção 3.1.2, para cada um dos tempos determinados; os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão. Os ensaios de flexão das espumas e do EPS, em cada tempo de análise, foram conduzidos como descrito na Seção 3.5.7, para 6 amostras e os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão. Espumas à base de amido com e sem incorporação de engaço de uva e bandejas de EPS sem aplicação de alimentos, armazenadas nas mesmas condições, foram analisadas de modo a verificar se a modificação das propriedades foi devido à presença dos alimentos.

3.6 Análise estatística

Os resultados obtidos nas análises de composição química dos engaços de uva, capacidade de absorção de água das diferentes frações granulométricas do engaço de uva Cabernet Sauvignon, diferença total de cor, teor de umidade após expansão e após 7 dias de armazenamento em condições controladas, propriedades mecânicas de tração das espumas, teor de umidade das embalagens e dos alimentos aplicados no teste de armazenamento, ganho e perda de massa dos sistemas e propriedades mecânicas de flexão das embalagens foram avaliados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey (teste de comparação de médias, $p \leq 0,05$) utilizando o software Statistica[®] versão 10.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos em todas as etapas do estudo, bem como uma breve discussão a respeito do que foi observado. Inicialmente são apresentados os resultados das caracterizações do amido de mandioca e dos engaços de uva, principais matérias-primas utilizadas e, a seguir, as caracterizações das espumas desenvolvidas segundo formulações estabelecidas através do planejamento composto central, além das comparações realizadas com bandejas de EPS. Por fim, são apresentados os resultados das análises para as espumas preparadas a partir de uma formulação otimizada, obtida através da função desejabilidade do software Statistica®.

4.1 Caracterização do amido de mandioca

Os resultados obtidos para a determinação da composição química do amido de mandioca são mostrados na Tabela 4.1. Segundo dados da literatura, amidos podem apresentar teores de amilose na faixa de 20 a 30 %, e de 70 a 80 % de amilopectina (JANE, 2009). O amido de mandioca analisado neste estudo apresentou teor de amilose de 28 % e 71 % de amilopectina, valores dentro das faixas estimadas. Resultados similares foram observados por Machado, Benelli & Tessaro (2017), que obtiveram para o amido de mandioca teor de amilose de 26 %.

Tabela 4.1: Composição química do amido de mandioca.

Componente	Conteúdo (%) - base seca
Amilose	28,7 ± 0,4
Amilopectina	71,3 ± 0,4
Cinzas	0,15 ± 0,06
Umidade	10,7 ± 0,1

A quantidade de massa necessária para preencher o molde, assim como o tempo para o processo de expansão térmica e a densidade da espuma aumentam quanto maior é o teor de amilose presente no amido. Isso pode estar relacionado à formação de complexos entre a amilose e os lipídeos presentes no amido durante o processo de aquecimento da massa. Estes

complexos atuam como ligações cruzadas, tornando os grânulos mais resistentes ao inchamento (SHOGREN et al., 1998). Além disso, enrolamentos entre as moléculas de amilose, longas e lineares, podem causar inchamento mais lento dos grânulos (COLONNA; MERCIER, 1985). A força e a rigidez das espumas estão intimamente relacionadas à densidade das mesmas e conseqüentemente ao teor de amilose do amido, isso porque durante o processo de formação da espuma as moléculas de amilose, por serem lineares, tendem a se organizar e a se orientar paralelamente, formando uma fase cristalina (SHOGREN et al., 1998; WOLFF et al., 1951).

O amido de mandioca apresentou teor de umidade de 10 %, valor em conformidade com a legislação brasileira, que estabelece teor máximo de 18 % para amidos (ANVISA, 2005). Machado, Benelli & Tessaro (2017) observaram teor de umidade de 12 % para o amido de mandioca aplicado no desenvolvimento de espumas com incorporação de resíduo do processamento de gergelim. Já Chinma, Ariahtu & Abu (2013) obtiveram 7 % de umidade para a mesma variedade de amido. O resíduo mineral fixo presente no amido foi de 0,15 %, também dentro do limite estabelecido pela legislação, na qual o teor máximo permitido é de 0,5 % (ANVISA, 1978). O conteúdo de cinzas presente no amido representa a quantidade de minerais presentes na amostra. Grandes concentrações de minerais podem dificultar a formação de estruturas à base de amido devido a possíveis interações destes compostos com a amilose, a amilopectina e o plastificante presentes na formulação (SANTANA, 2013). Grandes quantidades de fósforo, por exemplo, podem alterar propriedades reológicas de géis de amido, com conseqüente formação de uma pasta mais consistente que poderá alterar a espessura dos compósitos (NODA et al., 2005).

4.2 Caracterização do engaço de uva

4.2.1 Composição química

Na Tabela 4.2 está apresentada a composição química dos engaços de uva Cabernet Sauvignon e Niágara Branca. Os teores de umidade encontrados foram superiores aos relatados por Spigno *et al.* (2013), que analisaram a composição de engaços de diferentes cultivares e obtiveram teor de umidade entre 8,6 % (variedade Pinot Noir) e 10,8 % (variedade Barbera).

Tabela 4.2: Composição química dos engaços de uva.

Componente	Cabernet Sauvignon (%)	Niágara Branca (%)
Umidade	11,19 ± 0,07 ^B	12,60 ± 0,08 ^A
Cinzas	7,3 ± 0,2 ^A	5,70 ± 0,05 ^B
Proteína	6,0 ± 0,1 ^B	6,68 ± 0,01 ^A
Lipídeos	0,60 ± 0,02 ^B	1,50 ± 0,02 ^A
Fibra insolúvel	48,3 ± 0,4 ^B	52,7 ± 0,4 ^A
Lignina	23 ± 1 ^A	20 ± 1 ^A
Celulose	14 ± 2 ^A	19 ± 2 ^A
Hemicelulose	11,7 ± 0,1 ^A	14,2 ± 0,8 ^A

Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias (Teste de Tukey).

O conteúdo de cinzas do engaço de uva Cabernet Sauvignon foi semelhante ao observado para as variedades Pinot Noir e Chardonnay, também analisadas por Spigno *et al.* (2013). Para o engaço de uva Niágara Branca, o valor foi inferior aos relatados na literatura (PROZIL; EVTUGUIN; LOPES, 2012; SPIGNO *et al.*, 2013). Questões relacionadas às condições de cultivo e à variedade da uva podem ser responsáveis por este resultado e causar diferenças significativas na composição dos engaços (SPIGNO *et al.*, 2013).

Foram observados teores de proteína iguais a 6 % e 6,68 % para os engaços de uva Cabernet Sauvignon e Niágara Branca, respectivamente. No estudo realizado por Prozil, Evtugin & Lopes (2012) foi observado teor de proteína de 6,1 % para engaço de uva variedade *Vitis vinifera* L., próximo aos encontrados neste estudo. As proteínas presentes no resíduo podem interagir com moléculas vizinhas e formar materiais viscoelásticos, que apresentam forte coesão entre as moléculas e, dessa forma, são capazes de suportar movimentos mecânicos (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014). Além disso, estas estruturas desempenham papel importante na coloração das espumas, uma vez que os aminoácidos presentes nestas moléculas podem reagir com grupamentos carbonila de polissacarídeos, formando compostos de coloração escura (MELLO; MALI, 2014), fenômeno conhecido como Reação de Maillard.

Lipídeos estão presentes em pequenas quantidades no engaço, como também foi reportado por Spigno *et al.* (2013) para engaços de diferentes variedades de uva. Foram observados valores de 0,60 % para o engaço de uva Cabernet Sauvignon e 1,50 % para engaço de uva Niágara Branca. Por serem componentes hidrofóbicos, os lipídeos podem influenciar na capacidade de absorção de água, tornando as estruturas expandidas mais resistentes à umidade (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014).

As fibras insolúveis, constituídas de lignina, celulose e hemicelulose, são os principais componentes do engaço de uva (SPIGNO *et al.*, 2013). Os engaços analisados no presente estudo apresentaram 48 % e 52 % de fibra insolúvel (Tabela 4.2). Outros autores também analisaram o conteúdo de fibras insolúveis presentes em resíduos agroindustriais que foram posteriormente incorporados em espumas à base de amido. Torta de gergelim e bagaço de malte apresentaram 19,8 % e 61,83 % de fibras insolúveis, respectivamente (MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; MELLO; MALI, 2014). Embora os engaços de uva não sejam tão ricos em fibras insolúveis como o bagaço de malte, considerando-se a produção anual de uva no Brasil, estima-se que 37,5 milhões de kg de engaço sejam desperdiçados, o que explica o interesse na utilização deste resíduo.

A incorporação de fibras à matriz polimérica tem como objetivo aumentar a resistência à umidade destes materiais, além de melhorar suas propriedades físicas e mecânicas (VERCELHEZE *et al.*, 2012). Os engaços das duas variedades de uva avaliadas apresentaram teores relativamente elevados e bastante próximos de fibras. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina dos engaços das duas variedades de uva analisadas não apresentaram diferença significativa. Dessa forma, o engaço da variedade de uva Cabernet Sauvignon, uma das *Vitis vinífera* mais importantes e de maior produção no Brasil (GUERRA *et al.*, 2009), foi selecionado para continuar o desenvolvimento das espumas.

4.2.2 Capacidade de absorção de água (CAA)

Após avaliação da composição química e seleção do engaço de uva Cabernet Sauvignon para a continuação dos experimentos, o resíduo foi moído e fracionado com o auxílio de um sistema de peneiras. Foram obtidas seis frações granulométricas, sendo que a primeira, cujas partículas apresentaram diâmetro superior a 0,85 mm, não foi utilizada no estudo. Na Figura 4.1 estão mostradas as cinco frações do engaço que foram analisadas quanto à CAA. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Figura 4.1: Frações granulométricas do engaço de uva Cabernet Sauvignon obtidas após fracionamento com sistema de peneiras utilizadas no desenvolvimento das espumas à base de amido de mandioca.

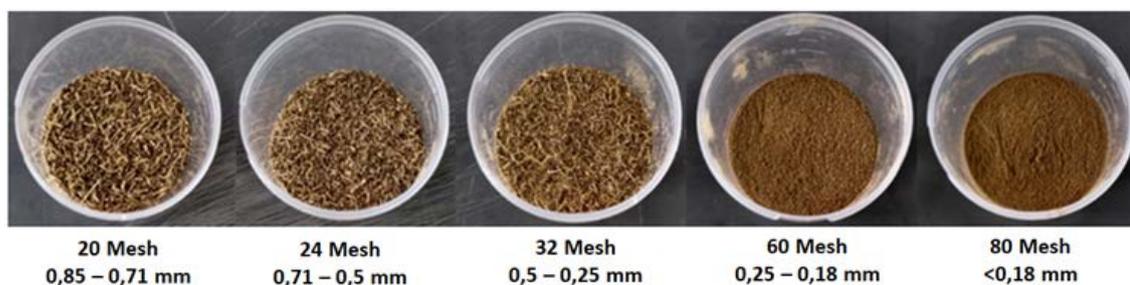


Tabela 4.3: Capacidade de absorção de água das diferentes frações granulométricas do engaço de uva Cabernet Sauvignon incorporadas nas espumas à base de amido de mandioca.

Fração granulométrica (\emptyset – mm)	g de água/g de amostra seca
$0,71 < \emptyset < 0,85$	$3,5 \pm 0,1^b$
$0,5 < \emptyset < 0,71$	$3,55 \pm 0,05^b$
$0,25 < \emptyset < 0,5$	$4,2 \pm 0,1^a$
$0,18 < \emptyset < 0,25$	$4,19 \pm 0,04^a$
$\emptyset < 0,18$	$3,19 \pm 0,03^c$

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

Foi possível observar uma diferença significativa ($p < 0,05$) na CAA das diferentes frações granulométricas do resíduo (Tabela 4.3). Há uma tendência de aumento da CAA com a diminuição do tamanho das partículas até a fração $0,18 < \emptyset < 0,25$ mm, enquanto as partículas com diâmetro inferior a 0,18 mm apresentaram a menor CAA. Pujol *et al.* (2013) caracterizaram engaços de uva e observaram que componentes estruturais, como lignina e outros polissacarídeos que possuem capacidade de hidratação (MOURE et al., 2006), estariam presentes em menor quantidade na menor fração granulométrica, corroborando a menor CAA apresentada pela menor fração granulométrica no presente estudo. Curiosamente, durante os experimentos também observou-se que as partículas de engaço de uva com a fração granulométrica na faixa média avaliada parecem absorver mais e mais rapidamente a água. A análise da CAA do engaço de uva, juntamente com experimentos prévios, ajudaram na obtenção do volume de água necessário a ser adicionado à massa de amido de modo a obter uma matriz polimérica homogênea e com boa processabilidade.

4.3 Caracterização das estruturas expandidas

Nas seções a seguir são apresentados os resultados das análises dos parâmetros que não foram contemplados no planejamento de experimentos. Para melhor entendimento do leitor, na Tabela 4.4 são apresentados os níveis dos fatores de controle aplicados no planejamento, bem como um detalhamento das formulações com as quais as espumas de cada corrida foram preparadas.

4.3.1 Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média

Na Tabela 4.5 estão apresentados o conteúdo total de sólidos, o rendimento experimental obtido e a espessura média das espumas à base de amido de mandioca com adição de diferentes teores de engaço de uva preparadas segundo o planejamento experimental.

Nota-se que o rendimento experimental variou de 59 a 95 %, não tendo relação direta com o teor de sólidos da massa e talvez esteja mais relacionado com questões de uniformidade experimental. A espessura média das amostras variou de 3,01 mm (corrida 8) a 3,44 mm (corrida 18). De forma geral, espumas com maior quantidade de resíduo incorporado à formulação apresentaram menores espessuras médias, como observado para as corridas 8 e 17, que apresentam adição de 24,1 % m/m e 30 % m/m de engaço de uva, respectivamente. É importante salientar que o mesmo volume de massa (3,7 mL) para a formação das espumas de todas as corridas do planejamento foi colocado em cada molde e esta quantidade foi a mínima necessária para a obtenção de espumas totalmente íntegras com relação ao formato. Portanto, as menores espessuras podem estar relacionadas à menor expansão da massa com maior teor de resíduo. Grandes quantidades de massa utilizadas no processo de prensagem podem acarretar desperdícios de material e liberação de grandes quantidades de vapor, podendo causar rachaduras na estrutura das espumas (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 1999).

Tabela 4.4: Níveis dos fatores de controle aplicados no desenvolvimento de espumas. Massas de amido de mandioca, glicerol, engaçõ de uva e água foram calculadas com base em formulações com 50 gramas de sólidos (amido de mandioca e engaçõ de uva).

Corrida	Níveis dos fatores de controle			Amido de mandioca (g)	Glicerol (g)	Engaço de uva (g)	Água (g)
	Glicerol (%)	Engaço de uva (%)	Granulometria (mm)				
1	11,25	15,5	0,25 - 0,5	42,25	5,63	7,75	66,28
2	11,25	15,5	0,25 - 0,5	42,25	5,63	7,75	66,28
3	11,25	15,5	0,25 - 0,5	42,25	5,63	7,75	66,28
4	11,25	15,5	0,25 - 0,5	42,25	5,63	7,75	66,28
5	11,25	15,5	0,25 - 0,5	42,25	5,63	7,75	66,28
6	6,0	6,9	0,18 - 0,25	46,56	3,02	3,44	57,22
7	16,5	6,9	0,18 - 0,25	46,56	8,23	3,44	57,22
8	6,0	24,1	0,18 - 0,25	37,94	3,02	12,06	75,33
9	16,5	24,1	0,18 - 0,25	37,94	8,23	12,06	75,33
10	6,0	6,9	0,5 - 0,71	46,56	3,02	3,44	57,22
11	16,5	6,9	0,5 - 0,71	46,56	8,23	3,44	57,22
12	6,0	24,1	0,5 - 0,71	37,94	3,02	12,06	75,33
13	16,5	24,1	0,5 - 0,71	37,94	8,23	12,06	75,33
14	2,5	15,5	0,25 - 0,5	42,25	1,25	7,75	66,28
15	20	15,5	0,25 - 0,5	42,25	10,00	7,75	66,28
16	11,25	1	0,25 - 0,5	49,50	5,63	0,50	51,05
17	11,25	30	0,25 - 0,5	35,00	5,63	15,00	81,50
18	11,25	15,5	<0,18	42,25	5,63	7,75	66,28
19	11,25	15,5	0,71 - 0,85	42,25	5,63	7,75	66,28

Todas as formulações tiveram adiçõ de 1 % m/m de sólidos de estearato de magnésio e goma guar.

Tabela 4.5: Conteúdo total de sólidos, rendimento experimental e espessura média das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva e do poliestireno expandido (EPS).

Corrida	Conteúdo total de sólidos (% m/m)	Rendimento experimental (%)	Espessura média (mm)
1	41	60	3,36 ± 0,14
2	41	87	3,39 ± 0,08
3	41	87	3,26 ± 0,16
4	41	90	3,22 ± 0,15
5	41	78	3,11 ± 0,15
6	45	86	3,38 ± 0,05
7	43	91	3,36 ± 0,10
8	39	80	3,01 ± 0,21
9	37	83	3,25 ± 0,12
10	45	59	3,22 ± 0,13
11	43	95	3,31 ± 0,08
12	39	87	3,19 ± 0,13
13	37	87	3,22 ± 0,11
14	42	86	3,09 ± 0,14
15	39	80	3,32 ± 0,12
16	46	80	3,37 ± 0,08
17	36	62	3,09 ± 0,15
18	41	78	3,44 ± 0,12
19	41	91	3,27 ± 0,22
EPS	-	-	2,87 ± 0,32

No estudo realizado por Mello & Malli (2014) os autores não observaram diferenças significativas na espessura de espumas incorporadas com diferentes concentrações de bagaço de malte. No presente estudo, as amostras que apresentaram menores espessuras foram

aquelas com menor conteúdo total de sólidos nas formulações (39 % e 36 % para as corridas 8 e 17, respectivamente), porque quanto maior a proporção de resíduo incorporada à formulação, maior o volume de água adicionado para processar a massa.

Pesquisadores observaram que as espessuras de espumas desenvolvidas à base de amido de mandioca, fibras de bagaço de cana-de-açúcar e montemorilonita variaram de 2,10 a 2,37 mm (VERCELHEZE et al., 2012) e não tiveram influência com a concentração de resíduo. Para Salgado *et al.* (2008), espumas preparadas com amido de mandioca, proteínas de girassol e fibras de celulose apresentaram espessura máxima de 1,76 mm. Os valores são menores que os obtidos no presente estudo. Por outro lado, as espessuras das espumas desenvolvidas por Machado, Benelli & Tessaro (2017), com amido de mandioca e resíduo do processamento de gergelim, foram maiores, chegando à 4,6 mm. Ainda, foi possível observar que as espumas desenvolvidas no presente estudo apresentaram espessura média da mesma ordem de magnitude que o EPS, embora a bandeja produzida a partir do polímero sintético tenha apresentado o menor valor (2,87 mm).

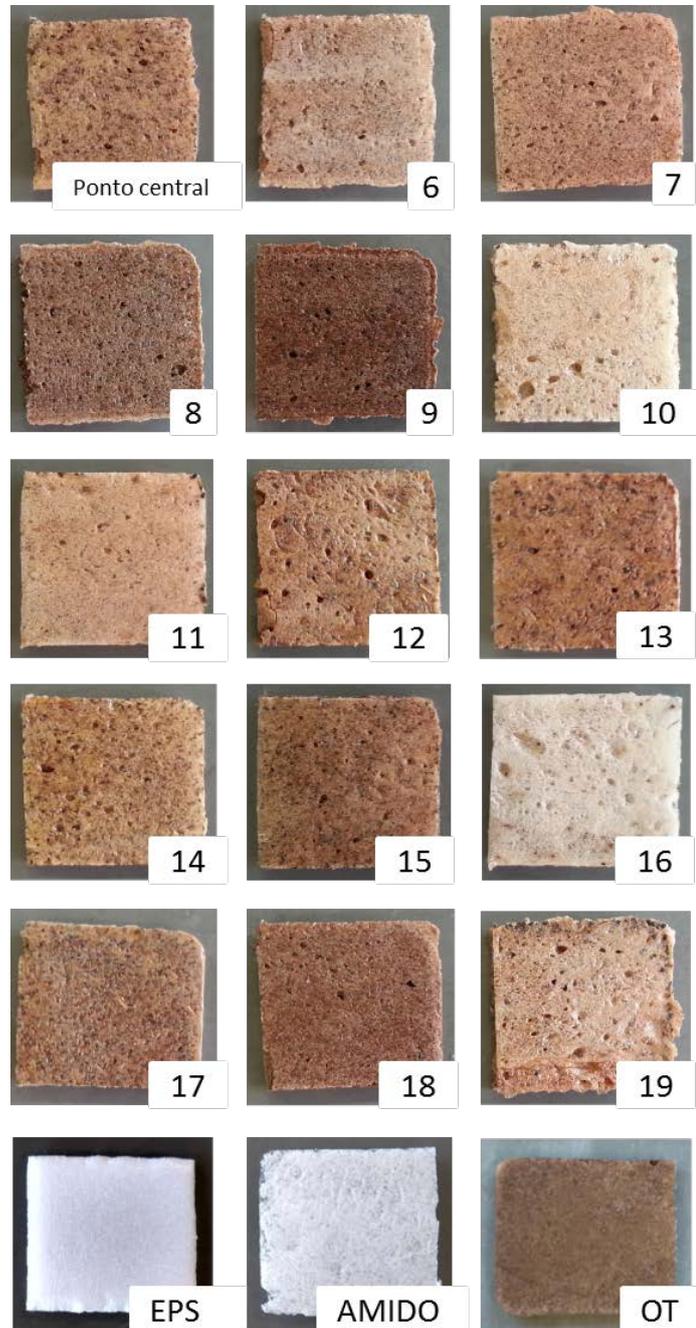
De acordo com os dados apresentados nas Tabela 4.4 e 4.5, a espessura das espumas tem pouco efeito com a variação da quantidade de glicerol. Menores granulometrias e conteúdos intermediários de glicerol proporcionaram a obtenção de espumas com espessuras maiores, como pode ser observado para as amostras da corrida 18 do planejamento experimental, produzidas a partir da menor faixa granulométrica do engaço de uva ($\emptyset < 0,18$ mm) e 11,25 % m/m de glicerol, que apresentaram a maior espessura (3,44 mm).

Santana (2013) utilizou um delineamento experimental fatorial completo para avaliar a influência da concentração de amido e glicerol nas propriedades de filmes preparados à base de amido extraído da semente de jaca. A espessura dos filmes variou de 0,099 mm a 0,1599 mm e foi possível observar um efeito linear para esta grandeza, na qual o aumento da concentração de amido aumentou a espessura dos filmes. A concentração de glicerol incorporada às formulações não apresentou influência na espessura dos filmes, como também foi observado no presente estudo.

4.3.2 Análise colorimétrica

Na Figura 4.2 são mostradas imagens de todas as amostras preparadas segundo o planejamento experimental, além das amostras utilizadas como padrão e a obtida a partir da otimização dos parâmetros.

Figura 4.2: Imagens evidenciando a cor das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de diferentes teores de engaço de uva Cabernet Sauvignon, das amostras padrão (EPS e espuma preparada somente com amido de mandioca) e da formulação otimizada (OT).



É possível perceber que a adição de engaço de uva alterou a coloração das amostras quando comparadas com a espuma sem adição de resíduo (amostra intitulada AMIDO na Figura 4.2). Quanto maior a quantidade de resíduo incorporada à matriz, mais escura a espuma, como pode ser visualizado na amostra da corrida 9, que continha 24,1 % m/m de

resíduo em sua formulação e foi uma das amostras mais escuras, enquanto a amostra da corrida 16, com 1 % m/m de resíduo, apresentou a coloração mais clara.

É possível notar que as amostras desenvolvidas segundo o planejamento apresentaram-se homogêneas quanto à cor, mostrando que as etapas de homogeneização da massa de amido e engaçó de uva foram bem executadas. A Tabela 4.6, que mostra os parâmetros colorimétricos, indica que a adição de resíduo resultou em redução na luminosidade (coordenada L^*) das amostras em comparação com os padrões utilizados, mostrando um escurecimento devido à incorporação do engaçó. A amostra da corrida 16 apresentou redução menos acentuada da coordenada L^* , uma vez que teve menor incorporação de resíduo. Diversos autores também reportaram diminuição da coordenada L^* de espumas à base de amido incorporadas com fibras (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; MALI et al., 2010; VERCELHEZE et al., 2013).

Observou-se aumento das coordenadas de cromaticidade a^* e b^* , mostrando que as amostras se tornaram mais avermelhadas e amareladas, respectivamente, em comparação com os padrões, como mostrado na Tabela 4.6. O aumento nas coordenadas a^* e b^* pode estar relacionado à composição química do engaçó de uva, que apresentou 23 % de lignina (Tabela 4.2), bem como devido à presença de taninos, que podem adicionar cor acastanhada às espumas (PROZIL et al., 2013). Resultados similares foram reportados por Mello & Mali (2014) para espumas à base de amido com incorporação de bagaçó de malte, resíduo com 26 % de lignina em sua composição. Devido ao elevado teor de carboidratos presente nas fibras insolúveis e das altas temperaturas utilizadas no processo de expansão térmica (180 °C), a coloração das amostras também se deve à reação de Maillard (MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008) que ocorre durante o processo.

Quanto menor a adição de engaçó de uva à formulação, maior a coordenada L^* (luminosidade), indicando amostras com coloração mais próxima ao branco, independente da quantidade de glicerol e da granulometria do resíduo. Já para a coordenada a^* , observou-se que elevados teores de engaçó de uva incorporados à matriz polimérica, bem como maior granulometria do resíduo, proporcionam a obtenção de amostras mais avermelhadas, fato comprovado pelo aumento desta coordenada. O maior valor observado para o parâmetro a^* foi obtido para as amostras da corrida 19, com adição de engaçó de uva na maior faixa granulométrica avaliada ($0,71 < \varnothing < 0,85$ mm).

Tabela 4.6: Parâmetros colorimétricos das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engajo de uva Cabernet Sauvignon e amostras utilizadas como padrão para comparação (EPS e espuma de amido de mandioca sem adição de resíduo).

Corrida	L*	a*	b*	ΔE_{EPS}	ΔE_{Amido}
EPS	88 ± 0	1,3 ± 0,1	-6 ± 0	-	-
Amido	72 ± 2	-0,4 ± 0,1	5 ± 1	-	-
1	52 ± 2	5,6 ± 1,2	12 ± 1	41 ± 2 ^{f,A}	22 ± 2 ^{f,g,B}
2	50 ± 3	6,4 ± 0,8	11 ± 1	43 ± 2 ^{e,f,A}	25 ± 3 ^{e,f,B}
3	49 ± 3	6,1 ± 0,7	12 ± 2	43 ± 2 ^{e,f,A}	25 ± 2 ^{e,f,B}
4	48 ± 2	7,4 ± 0,6	12 ± 1	44 ± 1 ^{e,f,A}	26 ± 1 ^{d,e,f,B}
5	48 ± 3	7,1 ± 0,6	12 ± 2	44 ± 2 ^{e,f,A}	26 ± 2 ^{e,f,B}
6	51 ± 2	6,1 ± 0,7	9 ± 0	41 ± 2 ^{f,A}	23 ± 2 ^{f,B}
7	50 ± 3	6,9 ± 0,8	10 ± 1	42 ± 3 ^{a,b,A}	24 ± 3 ^{e,f,B}
8	38 ± 3	5,7 ± 0,5	8 ± 1	52 ± 2 ^{a,A}	35 ± 3 ^{a,b,B}
9	36 ± 2	5,6 ± 0,4	6 ± 0	54 ± 1 ^{g,A}	37 ± 1 ^{a,B}
10	59 ± 3	6,8 ± 1,6	12 ± 1	35 ± 3 ^{g,A}	17 ± 3 ^{h,B}
11	58 ± 2	7,1 ± 0,5	12 ± 1	36 ± 1 ^{g,A}	18 ± 2 ^{g,h,B}
12	47 ± 2	8,7 ± 0,4	14 ± 1	47 ± 2 ^{c,d,e,A}	29 ± 2 ^{c,d,e,B}
13	44 ± 1	8,4 ± 0,7	12 ± 1	49 ± 1 ^{b,c,d,A}	31 ± 1 ^{b,c,d,B}
14	48 ± 3	7,1 ± 0,8	12 ± 1	45 ± 3 ^{d,e,f,A}	27 ± 3 ^{d,e,f,B}
15	47 ± 3	6,7 ± 0,7	11 ± 1	45 ± 2 ^{d,e,f,A}	27 ± 2 ^{d,e,f,B}
16	69 ± 3	3,5 ± 0,7	9 ± 1	25 ± 3 ^{h,A}	7 ± 2 ^{i,B}
17	42 ± 2	6,3 ± 1,0	11 ± 1	50 ± 2 ^{a,b,c,A}	32 ± 2 ^{b,c,B}
18	39 ± 1	5,9 ± 0,2	8 ± 1	51 ± 1 ^{a,b,c,A}	34 ± 1 ^{a,b,B}
19	49 ± 1	9,1 ± 0,9	13 ± 1	44 ± 1 ^{d,e,f,A}	27 ± 1 ^{d,e,f,B}

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

O efeito visual mais pronunciado nas espumas à base de amido de mandioca com engaçó de uva foi referente à coloração amarelada, representada pela coordenada b^* , provavelmente referente à coloração característica do resíduo incorporado à matriz polimérica. O aumento observado neste parâmetro foi influenciado principalmente pelo conteúdo de engaçó presente nas amostras. Outros autores também observaram coloração mais amarelada em compósitos de amido com incorporação de fibras (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; MALI et al., 2010; VERCELHEZE et al., 2013).

A diferença total de cor, representada pelo parâmetro ΔE , indica a magnitude da diferença de cor entre amostra e padrão. Segundo dados da Tabela 4.6, quanto maior a quantidade de engaçó de uva adicionada às formulações, maior a diferença total de cor. Este comportamento aparentemente independe da quantidade de glicerol adicionada e da granulometria do resíduo, uma vez que o plastificante é incolor e provavelmente não ocorreu nenhuma reação entre o glicerol e o amido. As amostras das corridas 8, 9, 12, 13 e 17, que apresentaram as maiores quantidades de engaçó de uva incorporadas às formulações, mas continham resíduo em diferentes granulometrias e diferentes quantidades de glicerol, apresentaram maiores valores de ΔE . Esse comportamento foi observado para ambos os padrões amostrais aplicados na análise.

A diferença de cor foi mais pronunciada quando poliestireno expandido (EPS) foi utilizado como padrão, como comprovado pelos resultados apresentados na Tabela 4.6, provavelmente devido a maior homogeneidade estrutural e menor porosidade do EPS quando comparado à amostra produzida somente à base de amido de mandioca. A tabela ainda evidencia a diferença significativa entre o ΔE_{EPS} e o ΔE_{Amido} para todas as corridas do planejamento.

4.3.3 Teor de umidade

Na Tabela 4.7 estão relacionados os resultados obtidos para o teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaçó de uva logo após o processo de expansão térmica, bem como a umidade de equilíbrio obtida após 7 dias de armazenamento em condições controladas (55 % UR, 25 °C). Relacionando estes resultados com a quantidade de glicerol adicionada (ver Tabela 4.4) é possível notar uma relação direta entre as duas grandezas, uma vez que quanto maior a porcentagem de glicerol incorporada à massa, maior a umidade das amostras, independentemente da quantidade e granulometria do resíduo. Este comportamento é validado pelos resultados para a umidade de equilíbrio

observados para as corridas 7, 9, 13 e 15, que tiveram maiores conteúdos de glicerol incorporados às formulações (16,5 % e 20 % m/m), mas teores e granulometrias diferentes de engaçó de uva.

Tabela 4.7: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com engaçó de uva e do EPS logo após processo de expansão e após 7 dias de armazenamento em câmara climática (55 % UR e 25 °C).

Corrida	Umidade após expansão (%)	Umidade após armazenamento (%)
1	0,47 ± 0,16 ^{g,h}	8,2 ± 0,1 ^{c,d}
2	1,08 ± 0,13 ^{d,e,f,g,h}	7,8 ± 0,1 ^{d,e,f}
3	0,46 ± 0,04 ^h	7,9 ± 0,0 ^{d,e,f}
4	0,70 ± 0,20 ^{f,g,h}	7,4 ± 0,1 ^{e,f}
5	0,24 ± 0,12 ^h	8,2 ± 0,2 ^{c,d,e}
6	0,96 ± 0,09 ^{e,f,g,h}	7,8 ± 0,1 ^{d,e,f}
7	1,90 ± 0,23 ^{b,c}	9,9 ± 0,3 ^b
8	0,73 ± 0,14 ^{f,g,h}	7,3 ± 0,1 ^f
9	1,53 ± 0,18 ^{b,c,d,e}	9,4 ± 0,1 ^b
10	0,87 ± 0,24 ^{e,f,g,h}	8,1 ± 0,1 ^{d,e}
11	0,88 ± 0,09 ^{e,f,g,h}	8,9 ± 0,2 ^{b,c}
12	1,14 ± 0,13 ^{c,d,e,f,g,h}	7,8 ± 0,1 ^{d,e,f}
13	1,86 ± 0,14 ^{b,c,d}	9,2 ± 0,2 ^b
14	1,41 ± 0,29 ^{c,d,e,f,g}	7,7 ± 0,5 ^{d,e,f}
15	4,26 ± 0,62 ^a	10,6 ± 0,6 ^a
16	2,22 ± 0,37 ^b	8,2 ± 0,1 ^{c,d}
17	1,46 ± 0,19 ^{b,c,d,e,f}	8,1 ± 0,1 ^{d,e}
18	0,73 ± 0,07 ^{f,g,h}	8,1 ± 0,1 ^{d,e}
19	0,84 ± 0,17 ^{d,e,f,g,h}	8,2 ± 0,1 ^{c,d}
EPS	-	0,2 ± 0,2 ^g

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

Na etapa final do processo de expansão térmica, as espumas secam gradualmente, até apresentar valores de umidade de até 4 % (SHOGREN et al., 1998), entretanto, ao longo do período de armazenamento, as amostras absorvem umidade (SALGADO et al., 2008). A partir dos valores de umidade obtidos logo após a expansão é possível perceber que as amostras apresentaram resultados dentro do limite especificado na literatura, à exceção da corrida 15, que teve a maior quantidade de plastificante incorporada à formulação (20 % m/m). As amostras desta corrida apresentaram os maiores teores de umidade, tanto após o processo de expansão quanto após o armazenamento (4,26 % e 10,6 %, respectivamente).

O tempo de armazenamento também contribuiu para o aumento da umidade das amostras. Plastificantes, como o glicerol, podem aumentar a permeabilidade à umidade, bem como ao oxigênio e a compostos aromáticos de materiais à base de amido. Devido à natureza hidrofílica do glicerol, mais moléculas de água são absorvidas pela matriz polimérica e passam a atuar como um plastificante adicional. Além disso, como as moléculas de glicerol são pequenas, elas obtêm acesso fácil às cadeias de polissacarídeos através de ligações de hidrogênio, reduzindo as interações, aumentando o espaçamento intermolecular e, conseqüentemente, a taxa de transferência de vapor de água. Estes podem ser alguns dos motivos pelos quais materiais plastificados com glicerol apresentem elevada capacidade de sorção de água (VILLAR et al., 2017).

Foi demonstrado que filmes à base de amido plastificados com 20 % de glicerol apresentaram maior flexibilidade e maior teor de umidade, chegando a 10,99 % (LÓPEZ et al., 2013), semelhante ao observado no presente estudo, além de reduzida capacidade de barreira ao vapor d'água e gases (LÓPEZ et al., 2013). Espumas biodegradáveis à base de amido de mandioca incorporadas com fibra natural e quitosana também apresentaram elevados teores de umidade após armazenamento em 75 % de umidade relativa e 25 °C por 24 horas. Foi possível observar umidade de 9,91 % para amostras preparadas com 20 % de fibra e para amostras com 6 % de quitosana (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012).

Todas as amostras apresentaram teor de umidade após armazenamento superior e estatisticamente diferente ($p < 0,05$) ao observado para o EPS. Por ser um material de estrutura celular bastante fechada, o EPS não absorve água imediatamente

(<http://epsa.org.au/about-eps/what-is-eps/properties-of-eps/>), fato que pode explicar o baixo teor de umidade observado.

4.3.4 Propriedades mecânicas de tração

Na Tabela 4.8 estão apresentados os resultados da análise de tração realizada nas espumas à base de amido de mandioca com adição de engajo de uva.

A tensão de ruptura variou de 0,38 MPa (corrida 12) a 2,31 MPa (corrida 6) e foi possível observar diferença significativa ($p < 0,05$) entre estes valores. Analisando os resultados apresentados na tabela é possível estabelecer uma relação entre quantidade de glicerol e quantidade de engajo de uva na tensão de ruptura das espumas. Por exemplo, as amostras das corridas 9, 13 e 17, que apresentaram em suas formulações elevadas quantidades de glicerol e engajo de uva, mostraram valores baixos para a tensão de ruptura (0,46; 0,49 e 0,59 MPa, respectivamente) e não foi observada diferença significativa entre estes valores. Em contrapartida, amostras com menores concentrações de engajo de uva apresentaram os maiores valores de tensão de ruptura, como foram os casos para as amostras das corridas 6 e 7, que tiveram somente 6,9 % m/m de incorporação de resíduo, mas diferentes quantidades de glicerol, fato que pode ter causado a diferença significativa ($p < 0,05$) observada para as respectivas corridas.

As baixas tensões de ruptura podem ter ocorrido devido à maior adição de água às formulações com maior teor de engajo, uma vez que para cada grama de engajo de uva incorporada à matriz polimérica, 3,19 gramas de água foram adicionadas (Tabela 4.3). A água presente na formulação, eliminada na forma de vapor durante o processo de expansão térmica, pode ter causado a formação de maiores vazios internos na estrutura da espuma. Isso explicaria a maior fragilidade das estruturas, principalmente detectada quando a proporção de amido na formulação foi menor.

Altas concentrações de glicerol e de engajo de uva proporcionaram às espumas maior capacidade de alongação, enquanto a granulometria do resíduo não apresentou influência pronunciada nesta propriedade. Os maiores valores observados foram 4,33 % (corrida 15) e 3,73 % (corrida 9). Como mencionado anteriormente, maior incorporação de engajo de uva às formulações resultou em maior quantidade de água na massa de amido. Tanto a água quanto o glicerol tem a capacidade de atuar como plastificantes na matriz (WANG et al., 2008), aumentando a flexibilidade das cadeias poliméricas devido à interrupção de ligações de

hidrogênio (GLENN et al., 2014), uma vez há inserção facilitada destas moléculas nas redes tridimensionais do amido (WANG et al., 2008).

Tabela 4.8: Propriedades de tração das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e do EPS após armazenamento por 7 dias sob condições controladas (55 % UR, 25 °C).

Corrida	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
1	0,63 ± 0,07 ^{c,d,e,f,g}	1,30 ± 0,33 ^{d,e,f,g}	17 ± 1 ^{f,g,h}
2	0,68 ± 0,07 ^{c,d,e,f}	1,09 ± 0,17 ^{f,g}	22 ± 5 ^{f,g}
3	0,67 ± 0,14 ^{c,d,e,f}	1,23 ± 0,26 ^{f,g}	24 ± 4 ^{e,f}
4	0,65 ± 0,08 ^{c,d,e,f}	1,34 ± 0,36 ^{d,e,f,g}	17 ± 4 ^{f,g,h}
5	0,71 ± 0,08 ^{c,d,e}	2,00 ± 0,29 ^{c,d,e,f,g}	19 ± 3 ^{f,g,h}
6	2,31 ± 0,28 ^a	2,84 ± 0,49 ^{b,c,d,e}	66 ± 19 ^a
7	1,30 ± 0,28 ^b	3,34 ± 0,47 ^{b,c}	44 ± 12 ^{c,d}
8	0,81 ± 0,13 ^c	3,02 ± 0,62 ^{b,c,d}	12 ± 3 ^{f,g,h}
9	0,46 ± 0,07 ^f	3,73 ± 0,55 ^{b,c}	9 ± 1 ^h
10	0,67 ± 0,07 ^{c,d,e,f}	2,23 ± 0,45 ^{c,d,e,f}	13 ± 2 ^{f,g,h}
11	0,46 ± 0,07 ^{f,g}	1,49 ± 0,28 ^{d,e,f,g}	36 ± 7 ^{d,e}
12	0,38 ± 0,08 ^g	0,61 ± 0,13 ^g	58 ± 10 ^{a,b}
13	0,49 ± 0,07 ^{e,f,g}	2,27 ± 0,51 ^{c,d,e,f}	25 ± 5 ^{e,f}
14	0,53 ± 0,10 ^{d,e,f,g}	1,21 ± 0,20 ^{f,g}	23 ± 4 ^{e,f}
15	0,62 ± 0,11 ^{c,d,e,f,g}	4,33 ± 0,64 ^b	15 ± 4 ^{f,g,h}
16	0,75 ± 0,08 ^{c,d}	1,56 ± 0,30 ^{d,e,f,g}	69 ± 9 ^a
17	0,59 ± 0,14 ^{c,d,e,f,g}	1,76 ± 0,08 ^{c,d,e,f,g}	15 ± 2 ^{f,g,h}
18	0,49 ± 0,11 ^{e,f,g}	0,76 ± 0,18 ^{f,g}	51 ± 7 ^{b,c}
19	0,60 ± 0,12 ^{c,d,e,f,g}	1,77 ± 0,46 ^{c,d,e,f,g}	20 ± 4 ^{f,g,h}
EPS	0,68 ± 0,05^{c,d,e,f}	11,24 ± 2,38^a	11 ± 1^{g,h}

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

Mesmo com bons resultados para a alongação de algumas amostras, nenhum dos valores foi superior ao observado para o EPS, cuja alongação foi maior que 10 %. Glenn, Orts & Nobes (2001) também observaram aumento da alongação de espumas através da diminuição da concentração de amido nas formulações e aumento do teor de umidade. Conclusões similares às do presente estudo foram observadas por Mali *et al.* (2006) na avaliação da adição de diferentes quantidades de glicerol nas formulações de filmes de amido. Amidos de milho, mandioca e inhame foram utilizados e as propriedades mecânicas analisadas. Os autores relataram diminuição da tensão de ruptura e aumento da alongação dos filmes quando o teor de glicerol passou de 0 para 40 % m/m de amido para todos os amidos estudados. A adição de glicerol pode causar aumento na permeabilidade ao vapor d'água de filmes de amido à medida que aumenta o volume livre e os movimentos da cadeia polimérica, reduzindo a rigidez e aumentando a mobilidade molecular, que facilita a difusão do vapor de água na matriz do filme (MARAN *et al.*, 2013).

No presente estudo, os maiores resultados observados para tensão de ruptura e alongação foram superiores àqueles obtidos para espumas biodegradáveis preparadas à base de amido de mandioca, quitosana e fibra natural (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012). Os autores relataram tensão de ruptura máxima igual a 1,17 MPa e alongação de 2,34 % para formulações com 40 % de fibra e 6 % de quitosana, respectivamente.

O módulo de elasticidade das amostras sofreu maior influência da quantidade de engaçó de uva adicionada e quanto menor a incorporação de resíduo (e conseqüentemente maior quantidade de amido), maior o módulo de elasticidade, proporcionando a obtenção de amostras mais rígidas. Os valores observados para as corridas 6 e 16 evidenciam esta relação, uma vez que as corridas apresentaram 6,9 % e 1 % m/m de adição de engaçó de uva e foi possível obter módulo de elasticidade de 66 MPa e 69 MPa, respectivamente, ambos valores superiores e significativamente diferentes ($p < 0,05$) aos observados para o EPS.

Glenn, Orts & Nobes (2001) conseguiram aumentar o módulo de elasticidade de espumas à base de amido de trigo através do aumento do conteúdo de amido e diminuição do conteúdo de água da formulação. Para formulações com 47,9 % de amido e 51,1 % de água os autores obtiveram módulo de elasticidade de 115 MPa. Espumas à base de amido de mandioca com resíduo de gergelim também apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade para menores incorporações de fibras. Amostras mais rígidas, com módulo de

elasticidade igual a 44,3 MPa, foram obtidas com 10 % de adição de resíduo à formulação (MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017).

Filmes à base de amido são estruturas mais propensas a sofrer deformações por tração, uma vez que uma potencial aplicação dos mesmos pode envolver a proteção de bandejas contendo alimentos, enquanto espumas preparadas a partir desta mesma matéria-prima podem quebrar mais facilmente devido à aplicação de tensões de flexão. Portanto, decidiu-se que as propriedades de flexão, por apresentarem significado físico mais importante em espumas à base de amido, seriam aplicadas como variáveis de resposta do planejamento de experimentos desenvolvido no presente estudo.

4.4 Modelagem estatística das espumas à base de amido

No presente estudo, todas as corridas do planejamento experimental resultaram em espumas bem formadas e na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados obtidos para as variáveis de resposta analisadas. É possível observar que as propriedades das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva foram influenciadas pela combinação dos fatores de controle selecionados no estudo.

Os resultados apresentados na Tabela 4.9 foram utilizados para ajustar equações polinomiais de segundo grau através de regressão múltipla e a análise de variância (ANOVA) foi aplicada para verificar a significância de cada fator, bem como suas interações para cada variável de resposta. Detalhes da ANOVA de cada variável de resposta são apresentados no Apêndice A, e as equações do modelo, após a remoção dos parâmetros não significativos, estão listadas na Tabela 4.10. P-valores apresentados nas tabelas ANOVA (Apêndice A) podem ajudar a avaliar a adequação do modelo; P-valores menores que 0,05 indicam que o parâmetro é estatisticamente significativo (SEGUROLA et al., 1999).

Foi possível observar bons coeficientes de determinação (R^2) para a tensão de ruptura (0,70), a elongação (0,82) e o módulo de elasticidade (0,79), mas um R^2 baixo para o ângulo de contato (0,49), a densidade aparente (0,54) e a CAA (0,56) (Tabela 4.10). Isso indica que os modelos podem explicar a maior parte da variância experimental encontrada para as propriedades mecânicas, mas no caso da densidade, por exemplo, fica claro que os fatores avaliados não têm influência sobre essa propriedade para a faixa experimental avaliada. Embora tenham sido conduzidas análises com dez amostras diferentes para cada uma das propriedades mecânicas, vale a pena observar a grande variabilidade dos resultados.

Tabela 4.9: Matriz experimental com as variáveis independentes não codificadas e dados experimentais obtidos para as variáveis de resposta.

Corrida	Fatores de controle			Variáveis de resposta					
	Glicerol (%)	Engaço (%)	Granulometria (mm)	Ensaio de Flexão			Ângulo de contato (°)	Densidade aparente (g cm ⁻³)	CAA 30 min (%)
				Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)			
1	11,25	15,5	0,25 - 0,5	2,56 ± 0,80	1,16 ± 0,33	138 ± 58	105 ± 0	0,23 ± 0,06	80 ± 11
2	11,25	15,5	0,25 - 0,5	2,58 ± 0,29	1,60 ± 0,32	125 ± 31	110 ± 1	0,21 ± 0,02	91 ± 8
3	11,25	15,5	0,25 - 0,5	2,94 ± 0,70	1,47 ± 0,33	134 ± 31	102 ± 4	0,23 ± 0,06	80 ± 6
4	11,25	15,5	0,25 - 0,5	2,99 ± 1,23	1,34 ± 0,44	170 ± 25	108 ± 1	0,17 ± 0,01	100 ± 7
5	11,25	15,5	0,25 - 0,5	2,32 ± 0,64	1,50 ± 0,57	108 ± 38	102 ± 3	0,19 ± 0,01	95 ± 12
6	6,0	6,9	0,18 - 0,25	2,90 ± 1,09	2,62 ± 0,94	127 ± 36	112 ± 17	0,20 ± 0,03	98 ± 13
7	16,5	6,9	0,18 - 0,25	1,68 ± 0,37	3,04 ± 0,25	66 ± 11	107 ± 10	0,19 ± 0,01	99 ± 2
8	6,0	24,1	0,18 - 0,25	3,53 ± 1,13	1,37 ± 0,24	256 ± 89	106 ± 1	0,20 ± 0,02	85 ± 7
9	16,5	24,1	0,18 - 0,25	1,88 ± 0,27	2,60 ± 0,16	88 ± 10	102 ± 8	0,18 ± 0,01	62 ± 11
10	6,0	6,9	0,5 - 0,71	2,86 ± 1,03	1,71 ± 0,51	172 ± 52	110 ± 8	0,19 ± 0,01	129 ± 16
11	16,5	6,9	0,5 - 0,71	2,41 ± 0,61	2,45 ± 0,49	117 ± 26	109 ± 9	0,22 ± 0,02	102 ± 10
12	6,0	24,1	0,5 - 0,71	1,67 ± 0,34	1,22 ± 0,28	138 ± 29	91 ± 7	0,20 ± 0,03	93 ± 8
13	16,5	24,1	0,5 - 0,71	1,60 ± 0,29	2,54 ± 0,66	81 ± 14	116 ± 5	0,19 ± 0,01	86 ± 15
14	2,5	15,5	0,25 - 0,5	2,03 ± 0,99	0,87 ± 0,18	225 ± 99	90 ± 1	0,19 ± 0,03	109 ± 9
15	20	15,5	0,25 - 0,5	0,53 ± 0,16	3,62 ± 1,17	18 ± 4	96 ± 7	0,19 ± 0,01	94 ± 9
16	11,25	1	0,25 - 0,5	2,31 ± 0,58	1,72 ± 0,43	138 ± 27	108 ± 6	0,25 ± 0,03	162 ± 34
17	11,25	30	0,25 - 0,5	1,93 ± 0,79	1,54 ± 0,22	140 ± 50	103 ± 13	0,20 ± 0,03	82 ± 5
18	11,25	15,5	<0,18	1,36 ± 0,41	1,56 ± 0,27	93 ± 33	123 ± 9	0,19 ± 0,02	104 ± 9
19	11,25	15,5	0,71 - 0,85	1,76 ± 0,61	2,16 ± 0,87	124 ± 49	104 ± 12	0,19 ± 0,01	129 ± 10

Tabela 4.10: Equações do modelo obtidas por regressão linear múltipla e respectivos valores preditos e observados para as variáveis de resposta do planejamento experimental.

Variáveis de resposta	Equação do modelo	R ²	Predito ^a	Observado ^b	RD (%) ^c
Tensão de ruptura (MPa)	$2,61 - 0,43x_1 - 0,33x_1^2 - 0,23x_3^2 + 0,30x_1x_3 - 0,35x_2x_3$	0,70	2,53	$2,48 \pm 0,37$	-2
Elongação (%)	$1,40 + 0,61x_1 + 0,35x_1^2 - 0,17x_2 + 0,13x_2^2 + 0,21x_3^2 + 0,17x_1x_2$	0,82	1,47	$1,58 \pm 0,19$	7
Módulo de elasticidade (MPa)	$130 - 51x_1 - 28x_2x_3$	0,79	121	150 ± 15	19
Ângulo de contato (°)	$106 - 4x_1^2 + 3x_3^2 + 4x_1x_3$	0,49	106	107 ± 10	1
Densidade aparente (g cm ⁻³)	0,21	0,54	0,21	$0,18 \pm 0,02$	-17
CAA 30 min (%)	$99 - 17x_2 + 8x_3$	0,56	97	82 ± 4	-18

^aCalculado através da equação do modelo nas condições otimizadas

^bValor médio para as amostras otimizadas

^cCalculado através da Equação 3.9

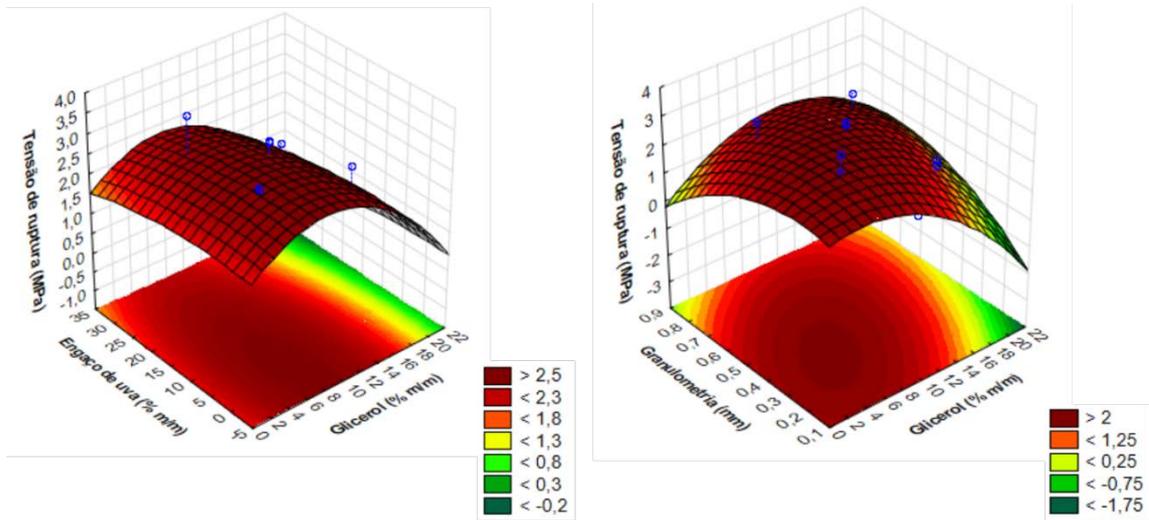
A corrida 14 foi a formulação com maior variabilidade, com um desvio padrão de quase 50 % para a tensão de ruptura. Além disso, observou-se alta variabilidade entre as propriedades avaliadas no ponto central (até 42 % para o módulo de elasticidade). Diversas razões podem ser a fonte da alta variabilidade encontrada no presente estudo, como falhas presentes na estrutura das espumas, que podem causar um caminho preferencial de ruptura durante os testes de flexão. Outra razão pode ser a não uniformidade experimental, uma vez que as amostras das corridas do planejamento experimental não foram produzidas no mesmo dia.

Elevadas variabilidades também foram encontradas na literatura para propriedades mecânicas. No estudo desenvolvido por Maniglia *et al.* (2014) um planejamento composto central e a metodologia de superfície de resposta foram utilizados no desenvolvimento de filmes comestíveis a partir de resíduo proveniente da extração de corante de cúrcuma. Embora as variáveis de resposta do processo (propriedades mecânicas, solubilidade, umidade, permeabilidade ao vapor d'água e opacidade dos filmes) tenham apresentado $R^2 > 0,80$, foi possível observar variabilidades de até 38 % e 43 % para tensão de ruptura e alongação, respectivamente. Mello & Mali (2014) obtiveram até 89 % de variabilidade para a alongação de espumas à base de amido incorporadas com bagaço de malte.

À exceção da alongação, a análise ANOVA (Tabelas A.1 a A.6 do Apêndice A) mostrou que a falta de ajuste não foi significativa para os modelos previstos ($p < 0,05$). Devido à grande variabilidade obtida na análise das espumas à base de amido, é possível que considerar 10 % de significância seja mais adequado para a análise estatística. De modo a fornecer uma melhor discussão sobre a dependência das variáveis independentes sobre as propriedades das espumas, superfícies tridimensionais de resposta são apresentadas nas Figuras 4.3 a 4.8. Os efeitos das variáveis independentes sobre a tensão de ruptura das espumas são mostrados na Figura 4.3.

Foi possível observar efeito quadrático da adição de glicerol e da granulometria do resíduo na tensão de ruptura das espumas, corroborado pelas equações do modelo mostradas na Tabela 4.10. A tensão de ruptura aumentou com o aumento do teor de glicerol até cerca de 6 % m/m (Figura 4.3), como é possível notar através dos resultados apresentados na Tabela 4.9 para a corrida 8, que apresentou a maior tensão de ruptura (3,53 MPa). A corrida 15, com a maior quantidade de glicerol incorporada à formulação, 20 % m/m, resultou na menor tensão de ruptura (0,53 MPa).

Figura 4.3: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaço de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaço na tensão de ruptura das espumas à base de amido de mandioca.



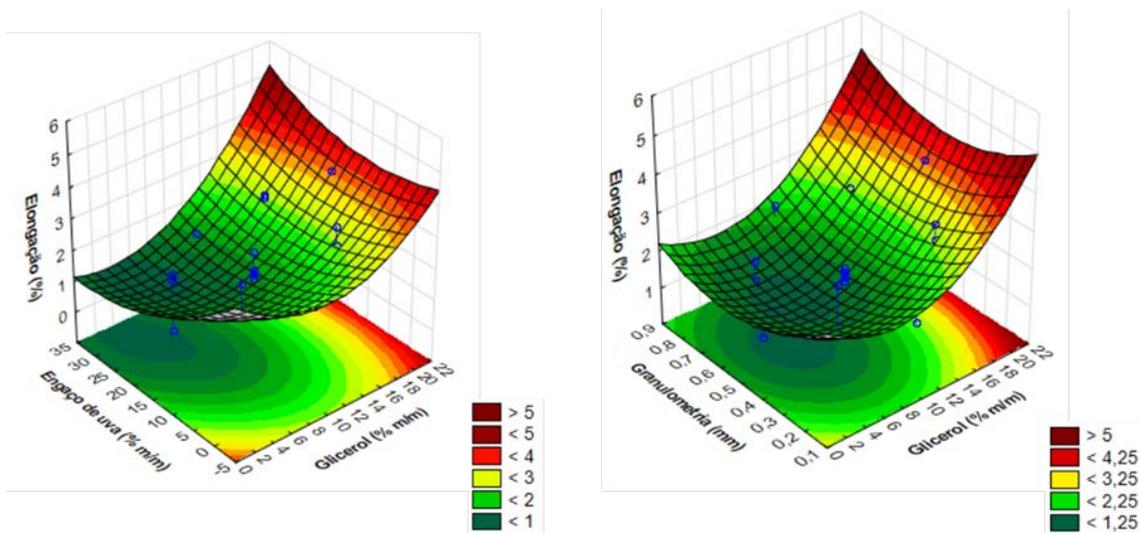
A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (granulometria entre 0,25-0,5 mm e engaço de uva em 15,5 % m/m).

O glicerol tem a capacidade de reduzir tanto as interações quanto a proximidade entre as cadeias de amido, aumentando o volume livre entre essas moléculas. Assim, os movimentos das cadeias de amido podem ter sido facilitados (MALI et al., 2005), causando diminuição da força mecânica das espumas (MELLO; MALI, 2014). Semelhante aos resultados obtidos para espumas à base de amido, o aumento da concentração de glicerol de 0 a 40 % fez com que a tensão de ruptura diminuísse e a elongação aumentasse para filmes produzidos com diferentes tipos de amido (MALI et al., 2006).

Amostras produzidas com a menor fração granulométrica do engaço de uva ($\varnothing < 0,18$ mm, corrida 18) apresentaram baixa tensão de ruptura (Tabela 4.9), pois componentes estruturais como lignina e outros polissacarídeos de reforço podem estar concentrados em frações de maior tamanho de partícula (PUJOL et al., 2013). Outros autores observaram melhoria nas propriedades mecânicas de espumas à base de amido através da adição de diferentes tipos de fibras, como fibra de madeira, juta e fibra de linho (GLENN; ORTS; NOBES, 2001; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004), entretanto, a influência direta da granulometria dos resíduos nas propriedades das espumas ainda é pouco estudada.

A elongação das espumas à base de amido variou de 0,87 % (corrida 14) a 3,62 % (corrida 15), respectivamente as corridas com menor e maior adição de plastificante, o que leva à conclusão que quanto maior a adição de glicerol, maior a elongação, para a faixa de concentração estudada. As superfícies de resposta na Figura 4.4 mostram essa relação para toda a faixa de incorporação de engaçõ de uva e granulometria.

Figura 4.4: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçõ de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçõ na elongaçõ das espumas à base de amido de mandioca.



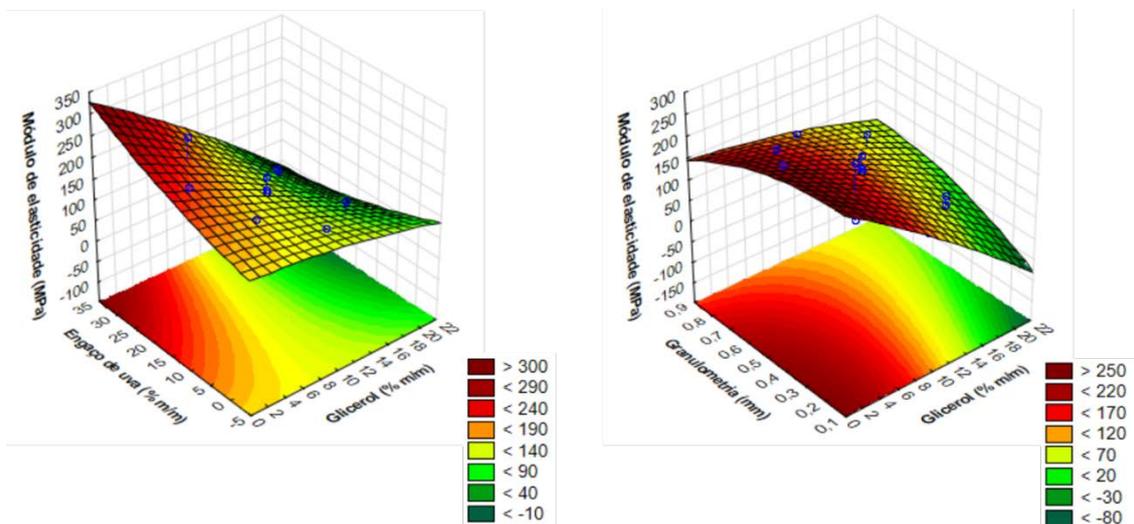
A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (granulometria entre 0,25-0,5 mm e engaçõ de uva em 15,5 % m/m).

Plastificantes podem aumentar a elongaçõ devido à sua capacidade de reduzir ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero enquanto aumentam o espaço molecular (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993). Amostras com maior teor de fibras e reduzido conteúdo de glicerol apresentaram baixa elongaçõ, como também foi observado por Cruz-Tirado *et al.* (2017) no desenvolvimento de espumas com incorporaçõ de bagaço de cana-de-açúcar. A presença de fibras reduz as forças coesivas entre as moléculas da matriz polimérica, diminuindo a fragilidade e aumentando sua resistênciã à deformaçõ (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004), tornando as amostras menos flexíveis. Pela equaçõ do modelo apresentada na Tabela 4.10, todas as variáveis independentes analisadas tiveram efeito significativo na elongaçõ das espumas.

A influência de plastificantes nas propriedades de materiais à base de amido foi estudada por Dias *et al.* (2010). Os autores analisaram o efeito de dois tipos diferentes de plastificantes, glicerol e sorbitol, nas propriedades mecânicas de filmes à base de amido de arroz e farinha de arroz. O aumento do conteúdo de plastificante causou aumento da alongação e diminuição da tensão de ruptura das amostras, como também foi observado no presente estudo. No entanto, para o mesmo teor de plastificante, filmes com glicerol apresentaram menor tensão de ruptura, provavelmente devido ao menor peso molecular deste plastificante, que lhe proporciona maior possibilidade de inserção na matriz polimérica.

O módulo de elasticidade indica a rigidez dos materiais. Quanto maior o módulo de elasticidade, maior a rigidez (PELISSARI; YAMASHITA; GROSSMANN, 2011). Espumas à base de amido com engajo de uva apresentaram módulo de elasticidade variando de 18 (corrida 15) a 256 MPa (corrida 8) (Tabela 4.9) e um comportamento linear pode ser observado na Figura 4.5.

Figura 4.5: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engajo de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engajo no módulo de elasticidade das espumas à base de amido de mandioca.



A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (granulometria entre 0,25-0,5 mm e engajo de uva em 15,5 % m/m).

À medida que o conteúdo de glicerol diminui e aumenta o conteúdo de engajo de uva o módulo de elasticidade aumenta, como também foi observado para toda a faixa granulométrica analisada. Nenhuma das variáveis independentes apresentou efeito quadrático

no módulo de elasticidade (Tabela 4.10). A adição de juta e fibra de linho também incrementou o módulo de elasticidade de espumas à base de amido desenvolvidas por Soykeabkaew, Supaphol & Rujiravanit (2004). Fibras têm um efeito reforçador devido às interações com o amido e sua presença na matriz polimérica aumenta a viscosidade, fazendo com que a massa seja menos expansível (SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002), o que pode se traduzir em espumas mais rígidas.

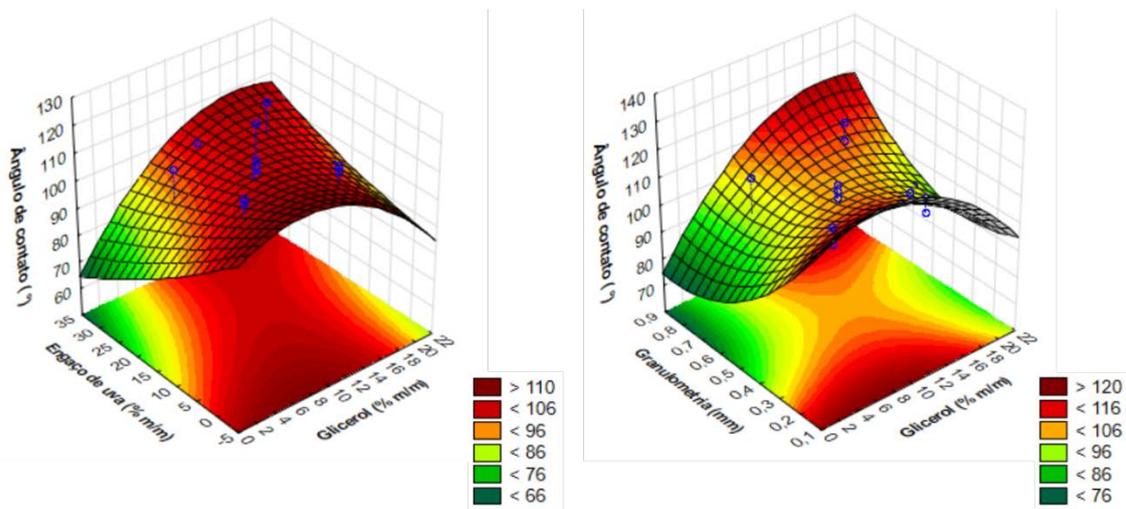
No estudo realizado por Vargas-Torres *et al.* (2017) a adição de farinha de banana-da-terra proporcionou um aumento significativo na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade de espumas à base de amido, entretanto, foi observada diminuição da elongação das amostras. Os autores explicam que o aumento observado na tensão de ruptura pode ter ocorrido devido à interação interfacial entre o material utilizado como reforço (fibras) e a matriz polimérica (SADEGH-HASSANI; MOHAMMADI NAFCHI, 2014) ou então devido a ligações de hidrogênio intermoleculares entre amido e grupamentos hidroxila dentro da matriz polimérica (LOPEZ *et al.*, 2014). Já o aumento no módulo de elasticidade pode ter sido causado pela formação de uma matriz mais densa e rígida devido à adição de fibras (VARGAS-TORRES *et al.*, 2017).

Lawton, Shogren & Tiefenbacher (1999) reportaram uma relação proporcional entre densidade aparente e módulo de elasticidade de estruturas à base de amido. Quanto maior a densidade aparente das amostras, maior o módulo de elasticidade. Este fenômeno pode estar associado às camadas externas das espumas de amido, que tendem a se tornar mais espessas à medida que o conteúdo de fibras na matriz aumenta. Desse modo, um aumento na espessura das camadas externas das espumas pode produzir amostras mais rígidas (VARGAS-TORRES *et al.*, 2017). Não foi possível observar relação direta entre densidade aparente e módulo de elasticidade das amostras analisadas no presente estudo. Tanto as amostras da corrida 14 quanto da corrida 15 apresentaram densidade aparente igual a $0,19 \text{ g cm}^{-3}$, embora as amostras da corrida 14 tenham se mostrado mais rígidas, com módulo de elasticidade igual a 225 MPa e ambas as formulações continham 15,5 % m/m de engaçador de uva. Portanto, neste caso, o principal fator que causou alteração no módulo de elasticidade pode ter sido a quantidade de glicerol adicionada às formulações.

A presença de plastificante, necessária para reduzir as forças intermoleculares do polímero e melhorar a ductilidade da espuma, afeta sua sensibilidade à umidade, uma vez que estas substâncias têm grande afinidade com a água (VILLAR *et al.*, 2017). Todas as amostras

preparadas segundo o planejamento experimental apresentaram ângulo de contato igual ou superior a 90°, podendo ser consideradas hidrofóbicas e com menor molhabilidade (ULMAN, 1991). A adição de glicerol e a granulometria do resíduo apresentaram efeito quadrático sobre o ângulo de contato das espumas à base de amido (Tabela 4.10) como também pode ser observado nas superfícies de resposta apresentadas na Figura 4.6.

Figura 4.6: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engajo de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engajo no ângulo de contato das espumas à base de amido de mandioca.



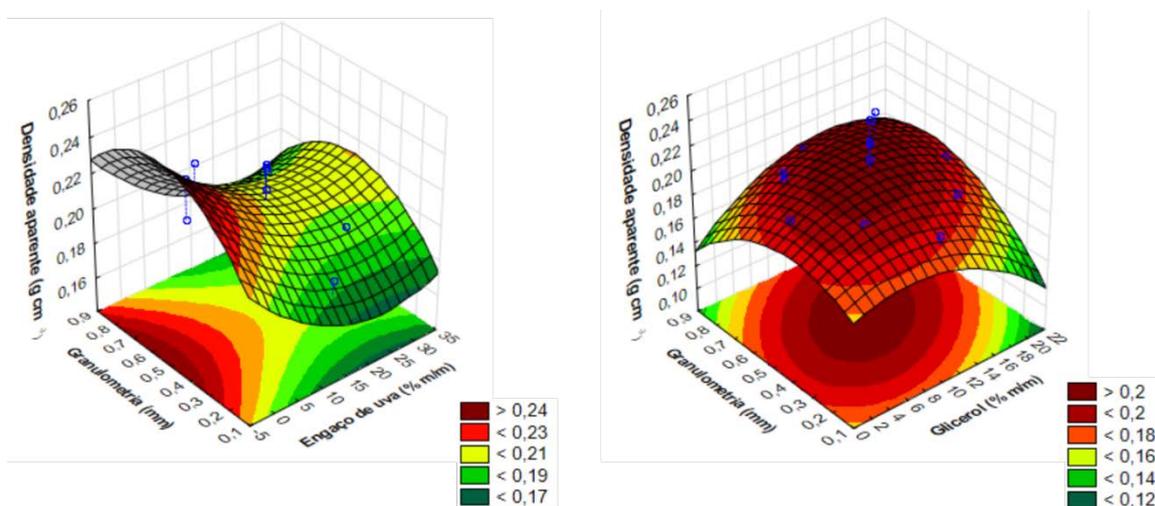
A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (granulometria entre 0,25-0,5 mm e engajo de uva em 15,5 % m/m).

É possível observar que à medida que a adição de glicerol diminui, o ângulo de contato aumenta, especialmente para adição de engajo de uva até 10 % m/m e em granulometrias menores, o que proporciona a obtenção de uma matriz polimérica mais homogênea. A adição de outros tipos de fibra, como fibra de madeira ou farinha de banana-da-terra, também foi capaz de aumentar o caráter hidrofóbico de espumas à base de amido (VARGAS-TORRES et al., 2017). Os resultados para o ângulo de contato das espumas de todas as corridas do planejamento experimental após 90 segundos de análise podem ser encontradas no Apêndice B.

A dependência da densidade aparente das espumas à base de amido com as variáveis independentes é apresentada na Figura 4.7. Baixa densidade é um atributo desejável para espumas à base de amido, pois implica redução no custo e transporte do material (LEE et al., 2009). A densidade aparente das espumas desenvolvidas no presente estudo variou de 0,17

(corrida 4) a $0,25 \text{ g cm}^{-3}$ (corrida 16) (Tabela 4.9), semelhante às produzidas com incorporação de fibras de bagaço de cana-de-açúcar ($0,19\text{-}0,29 \text{ g cm}^{-3}$) (VERCELHEZE et al., 2012). A maior densidade aparente foi obtida com menor incorporação de engaço de uva (1 % m/m) (Tabela 4.9). O mesmo comportamento foi observado por Mello & Mali (2014) e Vercelheze *et al.* (2013) no desenvolvimento de espumas à base de amido incorporadas com bagaço de malte e fibras de bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas. Nestes estudos, as espumas sem adição de fibras apresentaram as maiores densidades.

Figura 4.7: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaço de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaço na densidade aparente das espumas à base de amido de mandioca.



A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (glicerol em 11,25 % m/m e engaço de uva em 15,5 % m/m).

Granulometria e adição de glicerol intermediárias produziram espumas mais densas (Figura 4.7), mas a análise de variância (ANOVA) mostrou que as variáveis independentes avaliadas não foram significativas para esta variável de resposta (Tabela 4.10 e Tabela A.5 do Apêndice A). A densidade aparente máxima das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva, igual a $0,25 \text{ g cm}^{-3}$, foi obtida para as amostras com menor incorporação de resíduo à formulação, 1 % m/m de engaço de uva (corrida 16). Entretanto, amostras com 15,5 % m/m de engaço de uva apresentaram densidade aparente próxima àquela observada para as amostras da corrida 16, $0,23 \text{ g cm}^{-3}$. Isso mostra que o teor de resíduo incorporado às formulações não foi determinante na densidade aparente das amostras. Neste caso, a

densidade aparente pode ter sido influenciada de maneira mais pronunciada pelo conteúdo de água da massa do que pelas variáveis independentes.

No presente estudo, o mesmo volume de massa foi aplicado para obter as espumas de todas as corridas do planejamento experimental. Entretanto, formulações com maior adição de engaço de uva também apresentaram maiores quantidades de água, devido a CAA do resíduo, e a eliminação da água na forma de vapor durante o processo de expansão térmica provavelmente causou a redução na densidade aparente das espumas. O aumento do teor de água e, conseqüentemente, do vapor produzido, aumenta o número e o tamanho das cavidades internas na estrutura da espuma, o que diminui sua densidade (ANDERSEN; HODSON, 1998). Este resultado é similar ao observado anteriormente nas propriedades de tração (Seção 4.3.4).

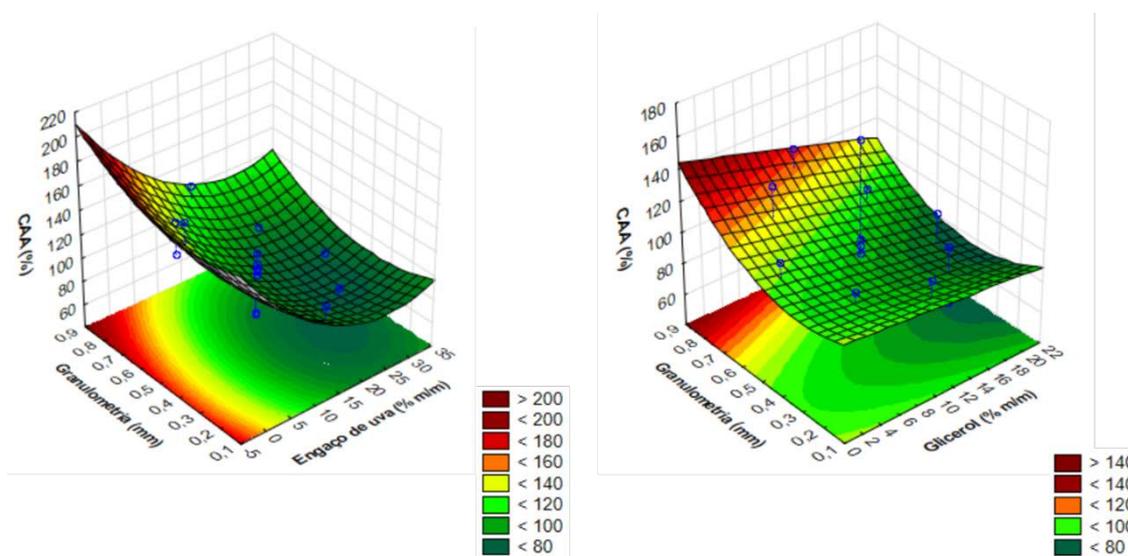
As características do amido utilizado no desenvolvimento das espumas também podem influenciar sua densidade através do teor de amilose, uma vez que quanto maior o teor de amilose, maior a densidade da estrutura devido à formação de complexos amilose/lipídeos presentes no amido ao longo do processo de formação da espuma. Estes complexos atuam como ligações cruzadas, retardando o inchamento dos grânulos (SHOGREN et al., 1998). No presente estudo, todas as amostras foram preparadas com amido de mandioca obtido do mesmo fabricante e do mesmo lote, mas Glenn, Orts & Nobes (2001) relataram que espumas preparadas com amido de trigo e milho apresentaram maior densidade ($0,15 \text{ g cm}^{-3}$) do que amostras preparadas com amido de batata e tapioca ($0,12 \text{ g cm}^{-3}$). Shey *et al.* (2006) também avaliaram a influência do tipo de amido na densidade de espumas e observaram que amostras à base de amido de trigo, batata e milho ceroso apresentaram diferentes densidades, iguais a $0,20 \text{ g cm}^{-3}$, $0,15 \text{ g cm}^{-3}$ e $0,13 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente.

No estudo realizado por Carr (2007) com embalagens biodegradáveis preparadas a partir de amido de mandioca, valores de resistência à tensão e densidade aumentaram com o aumento da quantidade de sólidos na massa, enquanto a flexibilidade, inversamente proporcional à resistência (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 1999), diminuiu. O ingrediente sólido (amido de mandioca) é responsável por formar a estrutura física da espuma. Maiores quantidades de sólidos podem fornecer maior resistência ao material, devido à maior quantidade de massa necessária para a obtenção de uma espuma completa, o que também pode contribuir para o aumento da densidade da amostra (CARR, 2007). Além disso, a granulometria do resíduo pode influenciar a densidade das espumas à base de amido, uma vez

que menores tamanhos de partícula podem levar a obtenção de uma matriz polimérica mais homogênea e melhorar a capacidade de formação de espumas, resultando em materiais mais expansíveis e de menor densidade (CRUZ-TIRADO; TAPIA-BLÁCIDO; SICHE, 2017).

O conteúdo de engaçó de uva e sua granulometria tiveram efeito linear sobre a capacidade de absorção de água (CAA) das espumas, como observado na equação do modelo apresentada na Tabela 4.10. Conforme a concentração de engaçó de uva diminuiu, a CAA das espumas aumentou, para toda a faixa granulométrica analisada (Figura 4.8).

Figura 4.8: Superfícies de resposta e linhas de contorno para os efeitos da adição de glicerol e engaçó de uva Cabernet Sauvignon e da granulometria do engaçó na CAA das espumas à base de amido de mandioca após 30 minutos de contato com água destilada.



A variável independente que não aparece em cada uma das superfícies de resposta foi definida em seu valor central (glicerol em 11,25 % m/m e engaçó de uva em 15,5 % m/m).

A maior CAA após 30 minutos de análise, igual a 162 % (corrida 16), foi observada para a quantidade mínima de incorporação de engaçó de uva (1 % m/m). Granulometrias maiores, que absorvem mais água, como mostrado na Tabela 4.3, e adição de glicerol até 15 % m/m (Figura 4.8), proporcionaram maior CAA às amostras. Os resultados obtidos neste estudo são inferiores aos encontrados para espumas de amido de mandioca incorporadas com nanoargilas organicamente modificadas, e fibras de bagaço de cana-de-açúcar e montmorillonita, um tipo de silicato estratificado (MATSUDA et al., 2013; VERCELHEZE et al., 2012), mostrando que o tipo de fibra e outros aditivos incorporados à matriz polimérica influenciam a CAA das espumas.

A CAA das espumas à base de amido de mandioca com engajo de uva também foi analisada para tempos de contato de 1, 5, 10, 20 e 60 minutos. Os resultados detalhados destas análises podem ser encontrados no Apêndice C.

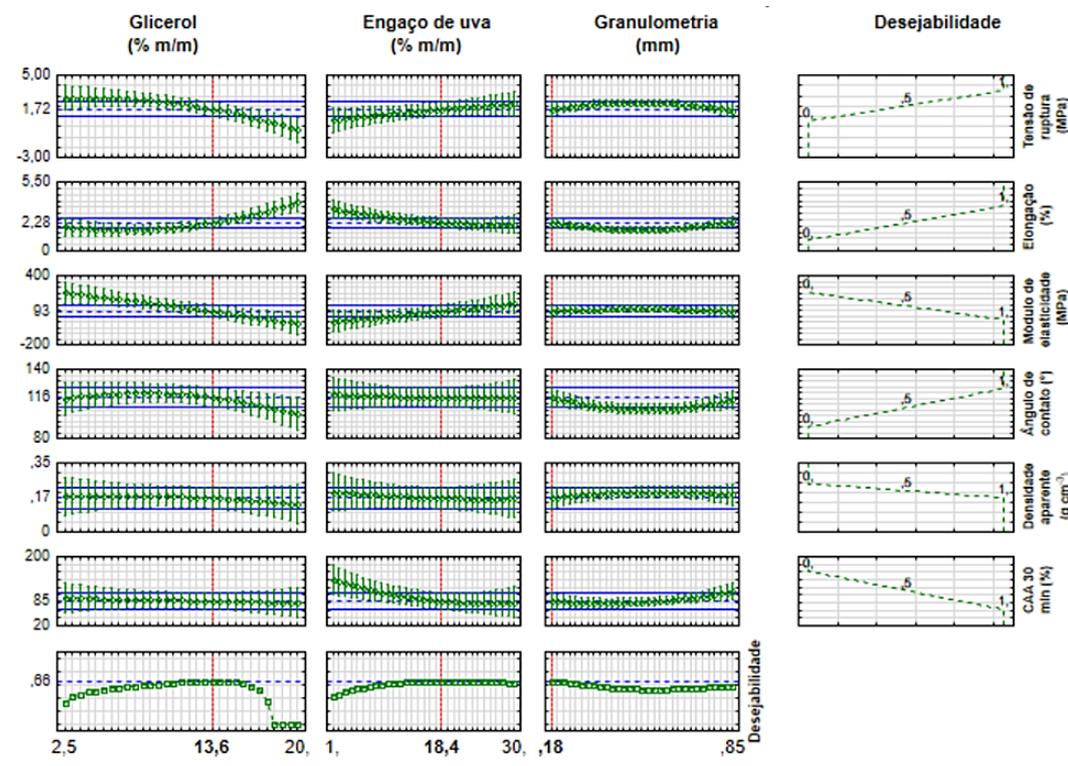
4.5 Otimização da composição da massa

A fim de encontrar os parâmetros otimizados para desenvolver espumas à base de amido incorporadas com engajo de uva, foi utilizada a função desejabilidade do software Statistica[®]. Outros estudos também fizeram uso desta função, como Jafari *et al.* (2018), Maniglia *et al.* (2014), Arismendi *et al.* (2013) e Maran *et al.* (2013). Os critérios de otimização aplicados para as variáveis de resposta do presente estudo foram: (i) maximização da tensão de ruptura, (ii) maximização da elongação, e (iii) minimização do módulo de elasticidade para obtenção de espumas resistentes, porém elásticas; (iv) maximização do ângulo de contato e (v) minimização da CAA, a fim de promover alta hidrofobicidade e resistência à umidade às espumas; e (vi) minimização da densidade aparente, visando redução de custos com material. Na Figura 4.9 são mostrados os perfis obtidos para a função desejabilidade, que relaciona as variáveis de resposta com as variáveis independentes e fornece as condições otimizadas.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 4.9, a formulação otimizada deve conter 13,6 % m/m de glicerol, 18,4 % m/m de engajo de uva na menor granulometria ($\varnothing < 0,18$ mm). O fato de a menor granulometria avaliada ter sido a obtida na otimização da formulação nos mostra que não podemos afirmar com total certeza que esta é a granulometria que fornecerá as melhores propriedades. Nestes casos, quando o extremo da faixa avaliada coincide com o valor otimizado, um maior intervalo deve ser estudado.

Pequenas quantidades de plastificante podem causar um efeito antiplastificante no amido termoplástico (LOURDIN; BIZOT; COLONNA, 1997), o que poderia levar a um aumento na resistência mecânica e no módulo de elasticidade, mas uma diminuição na elongação das espumas. O limiar entre as áreas de antiplastificação e plastificação depende do plastificante utilizado, sendo em torno de 15 % para o glicerol (ZHANG; HAN, 2010), valor de acordo com o observado neste estudo. Foi relatado por Glenn, Orts & Nobes (2001) que o conteúdo ótimo de fibras para espumas à base de amido varia de 8 a 15 %, mas pode ser diferente para cada compósito. O teor ótimo de fibras encontrado neste estudo não está longe do intervalo mencionado pelos supracitados autores.

Figura 4.9: Perfis dos valores preditos a partir da função desejabilidade para as seis variáveis de resposta avaliadas. A linha vertical vermelha indica a condição ideal.



Os valores obtidos para as propriedades da espuma otimizada, apresentados como a média das amostras de 3 bateladas independentemente produzidas, são mostrados na Tabela 4.10. Mesmo com concentração relativamente alta de glicerol, as espumas apresentaram bons resultados para a tensão de ruptura (2,48 MPa) e para o módulo de elasticidade (150 MPa), mas baixa elongação (1,58 %), provavelmente devido à alta incorporação de fibras do engaço de uva, que também reduziu a densidade da espuma (0,18 g cm⁻³). Alta hidrofobicidade e boa resistência à umidade foram observadas através do ângulo de contato (107°) e pela CAA (82 %).

Através do desvio relativo (RD) foi realizada a comparação entre os valores preditos pelos modelos e observados experimentalmente para as variáveis de resposta do planejamento. Foi possível observar desvio relativo de -2 % para tensão de ruptura, 7 % para elongação, 19 % para módulo de elasticidade, 1 % para ângulo de contato, -17 % para densidade aparente e -18 % para CAA. A faixa de variação do desvio no presente estudo foi similar àquela observada por Maniglia *et al.* (2014) que relataram desvio relativo de -18 a 18 % para filmes comestíveis. Embora o coeficiente de determinação (R^2) tenha sido baixo

para algumas das variáveis de resposta, a modelagem estatística proposta pode ser usada para prever em alguma extensão as propriedades das espumas à base de amido, uma vez que o desvio relativo foi semelhante àqueles encontrados na literatura.

4.6 Propriedades das espumas obtidas a partir da formulação otimizada

Na Tabela 4.11 estão listadas as propriedades das espumas produzidas segundo a formulação otimizada obtida através da função desejabilidade do software Statistica[®]. Foi possível obter um rendimento de 95 %, considerado bom no desenvolvimento das espumas. Esse valor é igual ao obtido para a corrida 11 do planejamento experimental, provavelmente devido à menor granulometria do resíduo, que proporcionou a obtenção de uma massa mais homogênea. A espessura da espuma otimizada (3,10 mm) permaneceu dentro da faixa observada para todas as corridas do planejamento experimental (3,01 a 3,44 mm). O baixo conteúdo total de sólidos (39 % m/m) presente na massa pode explicar a espessura da amostra otimizada, semelhante ao comportamento observado para as amostras da corrida 17, com conteúdo total de sólidos de 36 % m/m e 3,09 mm de espessura.

Os parâmetros de cor da espuma otimizada foram semelhantes àqueles observados para as amostras da corrida 18 do planejamento, também produzidas com engaço de uva na menor granulometria avaliada ($\emptyset < 0,18$ mm). A incorporação de 18,4 % m/m de engaço de uva à formulação otimizada causou escurecimento das espumas, parâmetro avaliado através da luminosidade das amostras (L^*), além de ter sido responsável pela coloração avermelhada e amarelada das amostras, avaliadas segundo as coordenadas de cromaticidade a^* e b^* . A diferença total de cor (ΔE) das espumas produzidas com a formulação otimizada foi igual àquela da corrida 18 do planejamento, cujas amostras foram produzidas com 15,5 % m/m de engaço de uva, na mesma granulometria que a formulação otimizada, tanto com EPS quanto com amostra somente à base de amido como controle.

As espumas otimizadas apresentaram teor de umidade abaixo do limite máximo estabelecido na literatura, 4 %, logo após o processo de expansão (SHOGREN et al., 1998). Após 7 dias de armazenamento em condições controladas (55 % UR, 25 °C), a umidade das amostras foi semelhante àquela observada para espumas preparadas com 11,25 % m/m de glicerol e 15,5 % m/m de engaço de uva, teores semelhantes aos da formulação otimizada.

Tabela 4.11: Propriedades das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva desenvolvidas a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaço de uva ($\varnothing < 0,18$ mm)).

Propriedade (unidade)	
Rendimento (%)	95
Conteúdo total de sólidos (% m/m)	39
Espessura média (mm)	3,10 ± 0,12
Propriedades colorimétricas	
L*	39 ± 1
a*	6,3 ± 0,2
b*	8,0 ± 0,8
ΔE_{EPS}	52 ± 1
ΔE_{Amido}	34 ± 1
Umidade	
Umidade após expansão (%)	0,95 ± 0,17
Umidade após 7 dias de armazenamento (%)	8,5 ± 0,1
Caráter hidrofílico	
Ângulo de contato inicial (°)	107 ± 10
Ângulo de contato após 1,5 min (°)	102 ± 11
Propriedades mecânicas de tração	
Tensão de ruptura (MPa)	0,48 ± 0,08
Elongação (%)	1,61 ± 0,27
Módulo de elasticidade (MPa)	41 ± 7
Capacidade de absorção de água (CAA)	
CAA 1 min (%)	22 ± 1
CAA 5 min (%)	43 ± 3
CAA 10 min (%)	48 ± 1
CAA 20 min (%)	67 ± 0
CAA 30 min (%)	82 ± 4
CAA 60 min (%)	91 ± 9

A hidrofobicidade das espumas à base de amido de mandioca com incorporação de engaçõ de uva foi comprovada pela medida do ângulo de contato, igual a 107° , superior ao menor valor observado no planejamento experimental (90° , corrida 14), mas inferior ao da corrida 18 (123°), uma vez que a formulação otimizada apresentou maiores teores de glicerol e engaçõ de uva.

Na seção 4.3.4 foi possível concluir, através dos resultados obtidos nos testes de tração das espumas, que amostras com elevadas quantidades de glicerol e engaçõ de uva apresentaram baixas tensões de ruptura. O comportamento da amostra otimizada, com 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçõ de uva, confirmou esta relação, e do mesmo modo que as corridas 9 e 13, também apresentou baixa tensão de ruptura (0,48 MPa). Embora elevados teores de glicerol e engaçõ de uva tenham sido incorporados à formulação, a espuma otimizada apresentou baixa alongação (1,61 %) e o módulo de elasticidade exibiu valor intermediário àqueles observados no planejamento experimental.

A incorporação de elevados teores de glicerol e engaçõ de uva proporcionaram à formulação otimizada uma baixa CAA, similar àquelas observadas para as corridas 1 e 3 (80 %) e 17 (82 %) do planejamento experimental. Os resultados observados para tempo de análise de 60 minutos são menores que os obtidos por Matsuda *et al.* (2013), Da Silva *et al.* (2013) e Machado, Benelli & Tessaro (2017) para tempo de análise de 30 minutos.

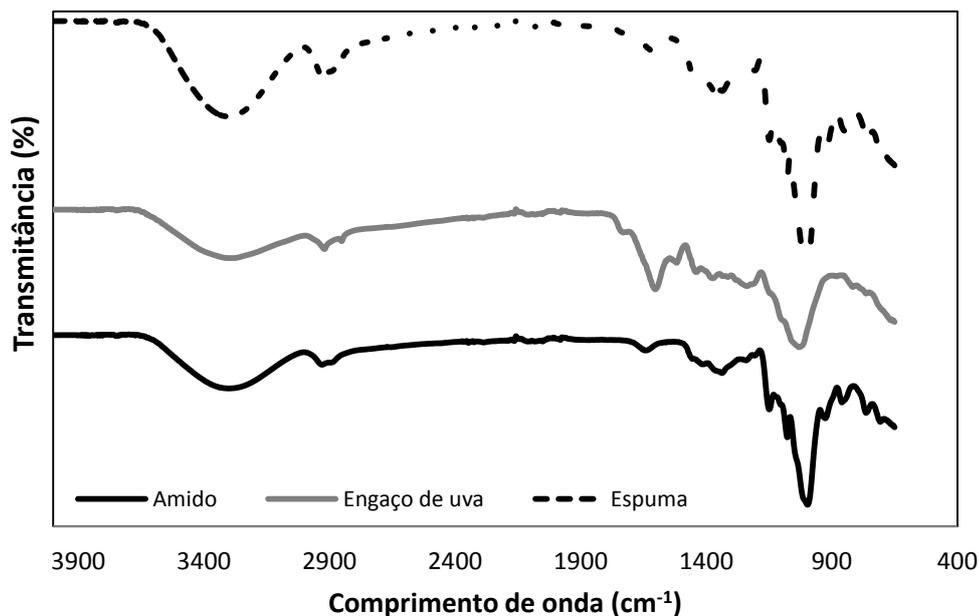
4.6.1 Estrutura química

Na Figura 4.10 estão apresentados os espectros obtidos pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) para as principais matérias-primas empregadas no preparo das espumas (amido de mandioca e engaçõ de uva), bem como da espuma preparada a partir da formulação otimizada. Esta análise teve como objetivo avaliar possíveis interações entre o amido de mandioca e o engaçõ de uva aplicados no desenvolvimento das espumas. É possível notar a presença de várias bandas características de cada componente na região analisada. Todos os espectros apresentaram banda em torno de 3298 cm^{-1} . Segundo Prozil (2008) a presença desta banda no engaçõ de uva é atribuída aos grupamentos hidroxila (-OH) provenientes de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos.

As moléculas constitutivas do amido possuem dois grupos funcionais primários, o grupo acetal (C-O-C) e o grupo hidroxila (-OH) (AVÉROUS, 2004), que podem explicar a

presença da banda nesta região. O aumento da intensidade da banda observado no espectro da espuma pode ser um indicativo da ocorrência de interações do tipo ligações de hidrogênio entre os componentes da estrutura expandida durante o processamento (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013). Isso pode ter ocorrido devido ao estiramento do complexo vibracional associado a grupos hidroxila livres e ligados intra e intermolecularmente (VERCELHEZE et al., 2012). As bandas observadas na faixa de 2929 a 2919 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-H (MATSUDA et al., 2013) e aparecem em todos os espectros, em maior intensidade no espectro da espuma.

Figura 4.10: Espectros de FTIR-ATR do amido de mandioca, engaço de uva Cabernet Sauvignon e espuma preparada a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaço de uva ($\varnothing < 0,18 \text{ mm}$)).



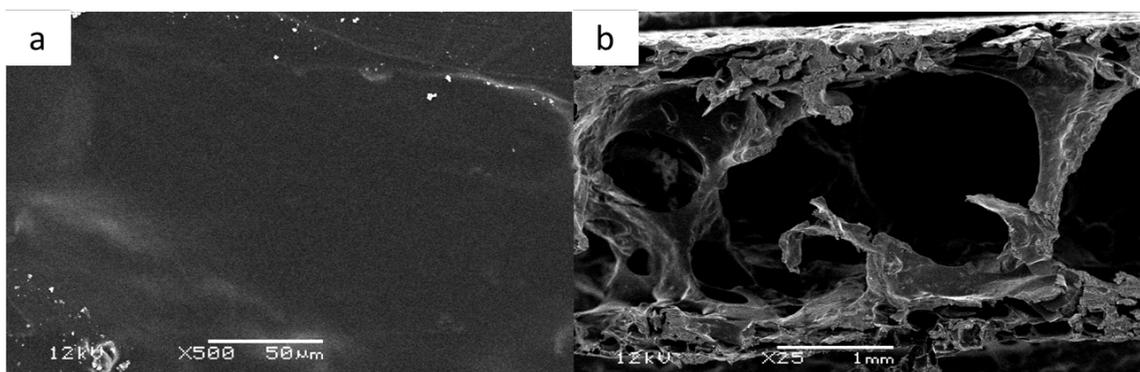
A banda presente na faixa de 1602 cm^{-1} , de maior intensidade no espectro do engaço de uva, se deve à elongação das ligações C=C, que podem ser atribuídas a compostos aromáticos, possivelmente lignina ou taninos (FARINELLA; MATOS; ARRUDA, 2007; FIOL; ESCUDERO; VILLAESCUSA, 2008). Além disso, as bandas presentes entre 1600 e 1400 cm^{-1} neste mesmo espectro são características das vibrações dos anéis aromáticos da lignina (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013).

As bandas presentes em 1647 cm^{-1} e em 1618 cm^{-1} nos espectros do amido de mandioca e da espuma, respectivamente, são associadas à dobra angular do grupamento O-H nas moléculas de água (MANO, 2000), e podem indicar a formação de interações entre a água e os componentes da formulação (amido, fibras e glicerol) na espuma (MARENCO; VERCELHEZE; MALI, 2013). As bandas mais intensas presentes na região de 1030 a 993 cm^{-1} são características do amido e de outros polissacarídeos e atribuídas a vibrações em ligações C-O-C (BERGEL, 2017; WOKADALA; EMMAMBUX; RAY, 2014). A maior intensidade desta banda no espectro da espuma pode ser uma evidência da ocorrência de interações entre os componentes da formulação.

4.6.2 Morfologia da espuma

De modo a avaliar a morfologia das espumas foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da seção transversal da amostra obtida a partir da formulação otimizada, conforme apresentado na Figura 4.11.

Figura 4.11: Micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da espuma à base de amido com engaçó de uva obtida a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaçó de uva ($\text{Ø} < 0,18\text{ mm}$)). (a) Superfície, com aumento de 500x, e (b) seção transversal, com aumento de 25x. A energia utilizada para ambas foi de 12kV.



A partir da micrografia da superfície (Figura 4.11a) é possível perceber a homogeneidade da matriz polimérica, uma vez que não foi possível detectar regiões com aglomeração de resíduo na superfície da estrutura, possivelmente devido à boa dispersão do engaçó de uva na matriz polimérica, que pode ter sido causada pela utilização do resíduo na menor granulometria para esta formulação. Os pontos brancos presentes na imagem podem

ser farelos provenientes da quebra da amostra quando a mesma foi posicionada nos suportes para realização da análise.

Na Figura 4.11b está apresentada a seção transversal da amostra. É possível observar a presença de grandes vazios internos formados pela ação do vapor de água gerado durante o processo de expansão do material polimérico. A espuma de amido de mandioca com engajo de uva apresentou paredes externas mais densas que a região interna, estrutura característica de materiais à base de amido obtidos por expansão térmica, com densa camada externa, de estrutura celular pequena e fechada, enquanto o interior apresenta estrutura celular grande e aberta (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A camada externa das espumas é mais densa porque, estando mais perto do molde quente, a matriz polimérica seca rapidamente e, portanto, não consegue expandir muito. O interior da espuma contém principalmente células maiores e estrutura mais aberta devido à grande quantidade de água expelida para o exterior do molde na forma de vapor, causando a ruptura das células (SHOGREN et al., 1998). Estruturas celulares semelhantes também foram relatadas por outros autores (MACHADO; BENELLI; TESSARO, 2017; MATSUDA et al., 2013; SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002; VERCELHEZE et al., 2012).

Os grandes espaços vazios formados no interior da espuma podem ter ocorrido devido ao elevado teor de água incorporado à formulação. A água atua de diversas maneiras na matriz polimérica: ajuda na dispersão dos componentes sólidos na massa, propicia a gelatinização do amido, auxilia na expansão da massa através da formação de vapor e interfere na viscosidade. Quanto maior o conteúdo de água na massa, maior o número e o tamanho dos vazios na estrutura da espuma, causando diminuição da sua densidade. Quanto mais água presente na matriz, mais vapor é produzido durante o processo de expansão térmica, e então, células maiores são produzidas no interior da estrutura (ANDERSEN; HODSON, 1998). Os resultados observados no presente estudo corroboram o que Andersen & Hodson (1998) concluíram, uma vez que a espuma preparada a partir da formulação otimizada, por apresentar elevado teor de engajo de uva (18,4 % m/m), também apresentou elevado volume de água adicionado, isso explica a morfologia obtida (Figura 4.11b) e também a baixa densidade observada para esta amostra ($0,18 \text{ g cm}^{-3}$).

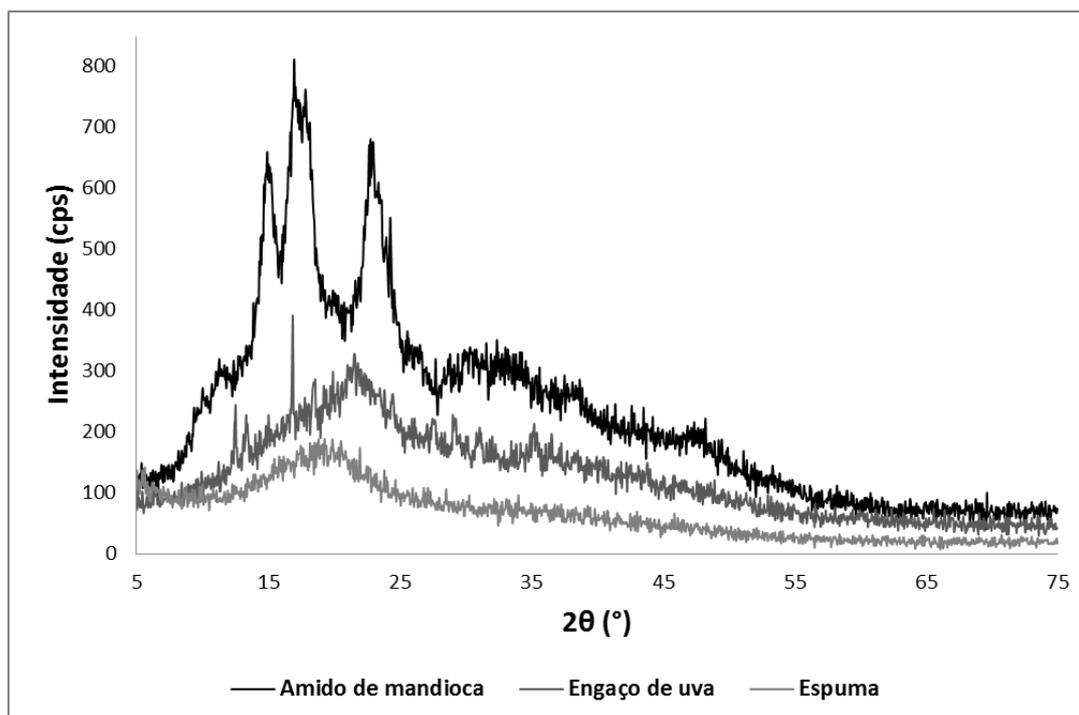
A análise de MEV ajuda a explicar a CAA de espumas à base de amido, uma vez que a estrutura mais aberta, com células maiores, facilita a entrada de água na amostra. No estudo realizado por Cruz-Tirado *et al.* (2017), os autores analisaram as propriedades de espumas de

amido incorporadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar e concluíram que a adição de baixas concentrações de fibra (até 15 %) produziram espumas mais porosas, com células de diâmetros maiores, que possivelmente facilitaram a entrada de água na amostra.

4.6.3 Perfil de cristalinidade

De acordo com o difratograma para o amido de mandioca apresentado na Figura 4.12, pode-se observar a presença de picos de maior intensidade próximos de $2\theta = 15$; 17 e $22,7^\circ$, característicos do padrão de cristalinidade majoritariamente encontrado neste tipo de amido (padrão A) (HOOVER, 2001). Resultados semelhantes foram observados por Machado, Benelli & Tessaro (2017), Mello & Mali (2014) e Marengo, Vercelheze & Mali (2013).

Figura 4.12: Difratogramas obtidos por DRX do amido de mandioca, engaço de uva Cabernet Sauvignon e espuma preparada a partir da formulação otimizada (81,6 % m/m de amido de mandioca, 13,6 % m/m de glicerol e 18,4 % m/m de engaço de uva ($\text{Ø} < 0,18 \text{ mm}$)).



É possível observar no difratograma do engaço de uva um pico de baixa intensidade na região de $2\theta = 21^\circ$ que pode estar relacionado à cristalinidade residual da celulose (MULINARI et al., 2009), um dos principais componentes do resíduo. Uma vez que não é

observada a presença de muitos picos no difratograma do engaço, pode-se afirmar que ele apresenta características amorfas.

Devido ao processo de gelatinização que ocorre durante o processamento térmico do amido para obtenção das espumas (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013), a estrutura granular é total ou parcialmente destruída, resultando em uma matriz amorfa (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997). Este padrão amorfo é comprovado pelo difratograma da espuma apresentado na Figura 4.12, no qual já não são mais observados os picos anteriormente presentes no amido de mandioca e no engaço de uva.

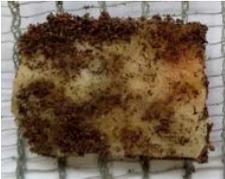
4.6.4 Teste de biodegradabilidade

Na Figura 4.13 estão apresentadas as fotografias da evolução da biodegradação das amostras selecionadas para a análise (amostra à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva e amostra somente à base de amido de mandioca).

A partir das fotografias apresentadas na Figura 4.13 é possível perceber que até a terceira semana de análise as amostras ainda apresentavam integridade na forma e no tamanho. Foi possível retirá-las da terra com facilidade e manuseá-las sem causar dano às mesmas. A partir da quarta semana, a amostra com adição de engaço de uva estava levemente aderida à tela e apresentava rachaduras em sua estrutura. Na quinta semana, tanto a amostra com incorporação de engaço de uva quanto a amostra somente à base de amido de mandioca estavam bastante aderidas à tela. A partir deste momento foi possível observar que a amostra com adição de resíduo apresentou degradação mais acelerada em comparação com a amostra à base de amido de mandioca sem resíduo.

A ação do calor, bem como a atividade enzimática dos micro-organismos presentes na terra, encurta e enfraquece as cadeias poliméricas do amido, fazendo com que o processo de degradação inicie (CERRUTI et al., 2011). Além disso, a umidade proveniente da água que foi pulverizada diariamente sobre o sistema pode ter reagido com os grupos hidroxila das moléculas de amido, causando o enfraquecimento das cadeias e acelerando o processo biodegradativo. Ligações de hidrogênio e interações moleculares entre moléculas de amido possivelmente foram destruídas (JARAMILLO et al., 2016), levando ao resultado macroscopicamente observável da degradação do polímero (ALBERTSON, 2000).

Figura 4.13: Fotografias obtidas a partir do teste de biodegradabilidade das amostras de espuma à base de amido de mandioca com e sem incorporação de engaço de uva recuperadas em diferentes tempos de análise.

Semana	Espuma à base de amido de mandioca	Espuma à base de amido de mandioca e engaço de uva
0		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

A biodegradabilidade também pode ser influenciada pela morfologia das espumas à base de amido. Xu, Dzenis & Hanna (2005) reportaram que células de tamanho grande aumentaram a acessibilidade ao ataque de micro-organismos, aumentando, assim, a taxa de degradação. Stoffel (2015), concluiu que bandejas à base de amido que apresentaram seção transversal com espaços vazios maiores, exibiram maior superfície de contato entre enzima e substrato, acelerando a degradação enzimática do material. Como foi possível observar na seção 4.6.2, as espumas desenvolvidas neste estudo apresentaram interior com células maiores e estrutura mais aberta, morfologia que pode ter influenciado a acelerada biodegradação da amostra. Além disso, a predominância do padrão amorfo da estrutura da espuma, comprovado através do difratograma apresentado na seção 4.6.3, também pode ter contribuído com os resultados observados na análise de biodegradabilidade, uma vez que a degradação é iniciada na fase amorfa do polímero (AMASS; AMASS; TIGHE, 1998).

Sanhawong *et al.* (2017) avaliaram a biodegradação de espumas à base de amido de mandioca incorporadas com fibra de algodão e látex de borracha natural. O teste, conduzido de forma similar à do presente estudo, revelou que a degradação das amostras ocorreu principalmente por hidrólise, e a adição de látex de borracha natural retardou o processo. As amostras estavam completamente degradadas em 8 semanas, resultado similar ao encontrado neste estudo. O mesmo método de análise foi aplicado por Piñeros-Hernandez *et al.* (2017), que reportaram decomposição de filmes à base de amido de mandioca contendo extrato de alecrim após 14 dias de ensaio. Resultados similares aos observados por Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) foram obtidos para filmes à base de amido de mandioca com adição de extratos de chá verde e manjeriço, que apresentaram degradação significativa em composto vegetal após 12 dias (MEDINA-JARAMILLO *et al.*, 2017).

Houve alteração pronunciada da coloração da amostra à base de amido de mandioca devido ao contato da mesma com a terra. Não foi possível monitorar a perda de massa das amostras durante o teste de biodegradação, uma vez que a partir da primeira semana de análise as espumas apresentaram relativa quantidade de terra aderida à superfície, sendo esta uma das dificuldades relacionadas ao ensaio. Mesmo assim, foi possível obter bons resultados, uma vez que dentro de sete semanas, as amostras estavam totalmente degradadas. Dessa forma, pode-se concluir que as espumas desenvolvidas neste trabalho apresentam como alternativa de disposição jardins e canteiros, solução esta que além de ajudar a diminuir problemas ambientais, como poluição a partir de materiais plásticos, pode contribuir para a

redução de custos com processamento de resíduos, como também foi reportado por Sanhawong *et al.* (2017).

Os resultados das análises do solo antes de iniciar o teste de biodegradabilidade (controle), do solo que recebeu as amostras somente à base de amido de mandioca (amido) e do solo onde foram enterradas as amostras à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva (amido + engaço) são mostrados na Tabela 4.12.

O teor de fósforo (P) no solo foi estimado através da utilização do extrator Mehlich, constituído de uma mistura de ácido sulfúrico e clorídrico. A interpretação dos teores de fósforo no solo deve levar em consideração o teor de argila (SOBRAL *et al.*, 2015). Foram observados teores de fósforo maiores que 15 mg dm^{-3} , considerados adequados para solos com teor de argila entre 15 e 35 %. As amostras apresentaram pH maior que 6, e segundo o Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), este valor, para solos, é considerado alto (SOBRAL *et al.*, 2015).

O índice SMP, ou pH SMP, representa o poder tampão do solo. Quando o solo é colocado em contato com a solução SMP, tamponada em pH 7,5, este é capaz de fornecer íons H^+ para a solução, reduzindo o seu pH à valores abaixo de 7,5. Quanto maior a redução do pH, ou seja, quanto mais distante de 7,5 for este valor, maior a capacidade do solo em fornecer íons H^+ . Além disso, quanto menor o índice SMP, maiores doses de calcário são necessárias para fazer a correção do solo a um pH desejável (<https://www.laborsolo.com.br/analise-quimica-de-solo/reacao-do-solo-entenda-as-diferencas-entre-os-valores-que-aparecem-na-analise-quimica-do-solo/>).

Caso as amostras de solo avaliadas tivessem seus pHs corrigidos, não seria necessária a aplicação de altas doses de calcário, uma vez que foram observados valores de índice SMP não muito distantes de 7,5 para todas as amostras. Elevados teores de potássio (K) no solo indicam a presença de minerais primários e pouco intemperismo, o que ocorre em solos de regiões mais secas (SOBRAL *et al.*, 2015). Através dos resultados obtidos é possível concluir que o solo aplicado no teste de biodegradabilidade das espumas à base de amido sofreu poucas intempéries e foram observados teores de potássio maiores que 400 mg dm^{-3} para todas as amostras (teor de K > 60 mg dm^{-3} é considerado alto). Quando é necessário elevar o teor de potássio no solo, podem ser aplicados adubos contendo o nutriente e no Brasil, a fonte mais comum é o cloreto de potássio (SOBRAL *et al.*, 2015).

Tabela 4.12: Composição dos solos utilizados no teste de biodegradabilidade das espumas à base de amido de mandioca e com adição de engaço de uva.

Parâmetro	Controle	Amido	Amido + engaço
Argila (%)	28	22	22
pH	7,2	7,1	6,7
Índice SMP	7,1	7,1	7,1
P (mg dm ⁻³)	>100	>100	>100
K (mg dm ⁻³)	>400	>400	>400
MO (%)	5,4	4,1	4,3
Al _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	0	0	0
Ca _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	23,0	21,3	20,9
Mg _{troc.} (cmol _c dm ⁻³)	4,9	4,4	4,0
Al+H (cmol _c dm ⁻³)	1,2	1,2	1,2
CTC (cmol _c dm ⁻³)	31,4	29,0	28,3
% Saturação CTC - Bases	96	96	96
% Saturação CTC - Al	0	0	0
Relação Ca/Mg	4,7	4,8	5,2
Relação Ca/K	10	10	9
Relação Mg/K	2,1	2,0	1,8
S (mg dm ⁻³)	192	156	156
Zn (mg dm ⁻³)	12	12	12
Cu (mg dm ⁻³)	1,6	1,9	2,2
B (mg dm ⁻³)	1,8	1,6	1,5
Mn (mg dm ⁻³)	4	3	4

Embora tenha sido observada diminuição no teor de matéria orgânica nas amostras de solo onde as espumas foram enterradas, todas as amostras analisadas apresentaram teor superior a 3 %, valor considerado elevado. A acidez trocável é representada pelo alumínio (Al³⁺). A presença deste elemento no solo pode inibir o crescimento radicular e influenciar na disponibilidade de outros nutrientes e processos. Para solos com Al³⁺ > 0,5 cmol_c dm⁻³ é

necessário fazer calagem de modo a evitar prejuízos com possíveis quedas de produtividade (SOBRAL et al., 2015). Todas as amostras avaliadas no presente estudo apresentaram teor de alumínio trocável nulo. Em compensação, foram observados teores de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) trocáveis maiores que 3 e 1 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, respectivamente, valores considerados elevados (SOBRAL et al., 2015).

A acidez potencial é composta pela acidez trocável e não trocável e é representada pelo $\text{Al} + \text{H}$. Quanto mais baixo o pH SMP, mais alto o $\text{Al} + \text{H}$ (SOBRAL et al., 2015). Os valores observados no presente estudo, para todas as amostras avaliadas, estão em concordância com o afirmado por Sobral *et al.* (2015), pois foram observados valores elevados de pH SMP, mas baixos valores para $\text{H} + \text{Al}$. A estimativa acurada da acidez potencial é fundamental para se estimar a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) (TEIXEIRA et al., 2017).

Segundo Sobral *et al.* (2015), valores de CTC maiores que 15 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ são considerados altos e podem ser um indicativo da melhor fertilidade do solo. Quanto maior o valor da CTC do solo, maior o número de cátions que ele pode reter (GONÇALVES et al., 1997). Solos tropicais apresentam menor CTC em relação a solos temperados. Nestes casos, a decomposição da matéria orgânica é mais rápida e a absorção de água pelas plantas é maior (<http://www.lanceagronegocios.com.br/producao-agropecuaria/voce-sabe-o-que-e-ctc-do-solo/>). Desse modo, espera-se que amostras com menores teores de matéria orgânica apresentem menor CTC. Esse comportamento foi observado no presente estudo, uma vez que as amostras de solo onde as espumas foram enterradas (amostra amido e amostra amido + engaço), cujos teores de matéria orgânica foram menores que o da amostra controle, também apresentaram menores valores de CTC.

A saturação por bases é a proporção da capacidade de troca catiônica ocupada pelas bases. Solos com saturação por bases maiores que 70 %, como observado para as amostras avaliadas, indicam que não há necessidade de calagem (SOBRAL et al., 2015). Para todas as amostras de solo avaliadas, a relação Ca/Mg e Ca/K apresentaram resultados adequados e médios, respectivamente. Para a amostra Controle, a relação Mg/K apresentou valor médio, enquanto para as amostras amido e amido + engaço, a relação apresentou valores baixos, segundo Sousa & Lobato (2004).

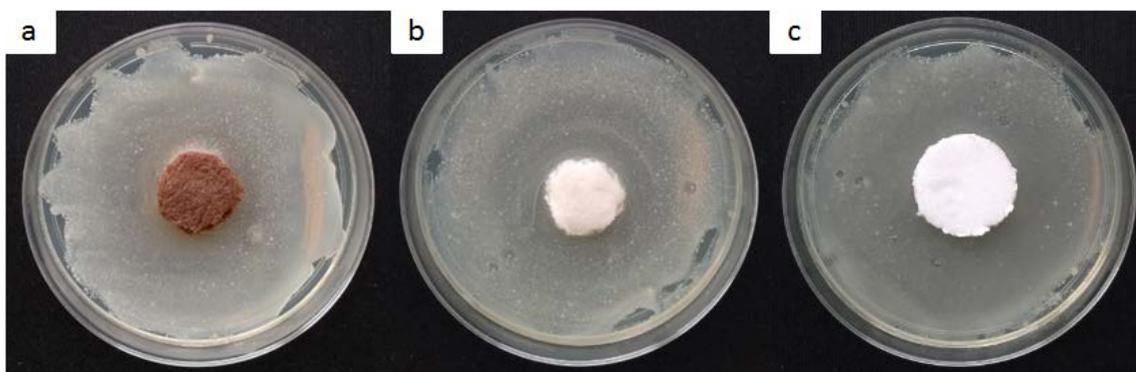
Os micronutrientes, embora sejam exigidos em menores quantidades, são tão importantes para a nutrição e o crescimento das plantas quanto os macronutrientes. As

amostras de solo exibiram altos teores de boro (B), zinco (Zn), cobre (Cu) e enxofre (S), e baixo teor de manganês (Mn) (CARVALHO, 2018; DE CASTRO et al., 2018).

4.6.5 Análise microbiológica das espumas

Os resultados obtidos para a análise do potencial antimicrobiano das espumas à base de amido de mandioca com e sem a incorporação de engaço de uva, bem como das amostras de EPS, são apresentados na Figura 4.14. O principal interesse na realização desta análise foi verificar se a presença de taninos na composição do engaço de uva proporcionaria algum tipo de atividade antimicrobiana à espuma, uma vez que esta classe de compostos apresenta múltiplas atividades biológicas, incluindo propriedades antivirais e antibacterianas (SANTOS-BUELGA; SCALBERT, 2000). Não houve formação de halo de inibição ao crescimento do micro-organismo *S. aureus* para nenhuma das amostras analisadas, indicando que os compostos presentes na composição química do engaço de uva não apresentaram atividade antimicrobiana.

Figura 4.14: Ensaio antimicrobianos para (a) espuma à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva, (b) espuma à base de amido de mandioca e (c) EPS.



A estabilidade de taninos condensados, como os presentes no engaço de uva, foi analisada por De Oliveira (2015). Segundo a autora, amostras de farinha de sorgo acondicionadas a 40 °C por 180 dias apresentaram aproximadamente 55 % de retenção de taninos condensados. Durante o processo de expansão térmica para a obtenção das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva, a matriz polimérica atinge temperaturas próximas a 180 °C, necessária para a correta expansão da massa de amido. É possível que a elevada temperatura tenha inativado os taninos condensados presentes no

engajo de uva, inibindo a possível atividade antimicrobiana desta classe de compostos. Além disso, o resíduo utilizado no presente estudo foi coletado nos primeiros meses do ano de 2017, e mesmo tendo sido armazenado em baixas temperaturas, parte dos taninos podem ter sido degradados durante este período.

4.6.6 Teste de aplicação em alimentos

Amostras de espumas à base de amido de mandioca com adição de engajo de uva desenvolvidas através da formulação otimizada, somente à base de amido de mandioca e amostras de EPS comercial foram utilizadas no armazenamento de bolo inglês e brócolis. Nas Figuras 4.15 e 4.16 são apresentadas imagens dos sistemas (embalagem + alimento) durante o experimento.

Ao longo dos 9 dias de análise a umidade relativa média do ambiente foi de 55 % e a temperatura média, 23 °C. Durante este período, as amostras de bolo inglês não apresentaram mudanças na coloração. Tanto as amostras de bolo quanto as embalagens testadas não apresentaram desenvolvimento de micro-organismos. Entretanto, as embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engajo de uva não mantiveram a integridade inicial do seu formato, uma vez que foi possível observar deformações nestas amostras, principalmente no local onde o bolo foi posicionado. As embalagens de EPS se mantiveram íntegras durante todo o período de testes, como pode ser observado na Figura 4.15.

Na Figura 4.16 são apresentadas as fotografias das embalagens aplicadas no armazenamento de brócolis. Diferente do observado para o bolo, ao longo do período de análise, as amostras de brócolis provenientes de todas as embalagens testadas, inclusive do EPS, apresentaram alteração na coloração.

As embalagens preparadas com amido de mandioca com e sem incorporação de engajo de uva aplicadas nesta análise apresentaram deformações nos locais de contato direto com os brócolis. Além disso, após 3 dias de armazenamento foi possível visualizar crescimento de micro-organismos nas amostras do alimento e nas embalagens preparadas com adição de engajo de uva e somente à base de amido de mandioca, como pode ser observado em detalhes na Figura 4.17. Por esse motivo, de modo a evitar contaminação de equipamentos, não foram realizadas análises do teor de umidade das embalagens e dos alimentos e das propriedades mecânicas das embalagens aos 6 e 9 dias de armazenamento. Stoffel (2015) também observou crescimento de bolores em morangos após 9 dias de

armazenamento sob refrigeração (5 °C) em bandejas à base de amido de mandioca com 5 % de PVA e em amostras de EPS.

Figura 4.15: Espumas à base de amido de mandioca, à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva e amostras de EPS aplicadas no armazenamento de bolo inglês durante 9 dias.

Dia	Espuma à base de amido de mandioca	Espuma à base de amido de mandioca e engaço de uva	EPS
0			
3			
6			
9			

O teor de umidade das embalagens e dos alimentos aplicados nos testes foi avaliado e os resultados são apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14. Nas tabelas, as amostras codificadas com a letra A indicam as embalagens produzidas somente com amido de mandioca, seguido do dia no qual foi realizada a análise (D0, D3, D6 e D9); amostras codificadas com a letra E indicam as embalagens produzidas à base de amido de mandioca com adição de engaço de

uva e as amostras codificadas como EPS indicam as embalagens produzidas a partir do polímero sintético.

Figura 4.16: Espumas à base de amido de mandioca, à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva e amostras de EPS aplicadas no armazenamento de brócolis durante 9 dias.

Dia	Espuma à base de amido de mandioca	Espuma à base de amido de mandioca e engaço de uva	EPS
0			
3			
6			
9			

Para as embalagens aplicadas no armazenamento de bolo, foi possível observar aumento significativo do teor de umidade entre os dias 0 e 3 e o maior valor foi obtido para a amostra desenvolvida à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva aos 3 dias de análise (amostra ED3, Tabela 4.13), cujo valor foi igual a 12,8 %. Entretanto, após o dia 3 as embalagens testadas apresentaram teores de umidade menores. Aos 9 dias de análise, as embalagens preparadas com amido, tanto com quanto sem adição de engaço de uva

(amostras ED9 e AD9), não apresentaram diferença significativa no teor de umidade. As amostras de EPS aplicadas no teste de armazenamento de bolo apresentaram os menores teores de umidade, não superiores a 2,4 %.

Figura 4.17: Detalhes das fotografias das embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva aplicadas no armazenamento de brócolis aos 6 e 9 dias.



O teor de umidade do bolo diminuiu significativamente ao longo do período avaliado e este comportamento foi observado nas amostras provenientes de todas as embalagens testadas. Ao final dos 9 dias de análise, as amostras de bolo armazenadas nos diferentes tipos de embalagem não apresentaram diferença significativa no teor de umidade (amostras AD9, ED9 e EPSD9). Morangos e bandejas à base de amido com e sem revestimento de PLA desenvolvidas por Stoffel (2015) apresentaram teores de umidade superiores aos observados nos sistemas aplicados no armazenamento de bolo.

Os testes conduzidos nas embalagens sem a aplicação de bolo mostraram que o teor de umidade das embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva aumentou ao longo de todo o período avaliado, chegando a 17 %, valor superior àqueles observados quando as embalagens continham alimento. Embora tenham apresentado teores de umidade significativamente diferentes no dia 0, estas amostras atingiram patamares de umidade semelhantes, não sendo possível observar diferenças significativas quando os resultados obtidos nos mesmos dias de análise foram comparados. Isso mostra que a incorporação de engaço de uva não causou melhoria nesta propriedade e possivelmente o

ambiente ao qual as amostras foram expostas pode ter maior influência. As amostras de EPS apresentaram aumento acentuado no teor de umidade do dia 0 para o dia 3, porém, em seguida esta propriedade exibiu valores significativamente menores. Possivelmente após este período o EPS atingiu o nível de saturação de umidade.

Tabela 4.13: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engajo de uva e do EPS aplicados no armazenamento de bolo inglês.

Amostra	Teor de umidade (%)		
	Embalagem com alimento	Bolo inglês	Embalagem sem alimento
AD0	2,8 ± 0,2 ^e	20 ± 2 ^a	2,8 ± 0,2 ^{f,g}
AD3	11,75 ± 0,04 ^b	10,0 ± 0,4 ^{b,c,d}	10,8 ± 0,2 ^{b,c,d}
AD6	11,20 ± 0,04 ^b	9,2 ± 0,1 ^{b,c,d}	13,4 ± 0,1 ^{a,b}
AD9	10,26 ± 0,07 ^c	7,97 ± 0,09 ^d	17,1 ± 0,7 ^a
ED0	8,5 ± 0,1 ^d	20 ± 2 ^a	8,5 ± 0,1 ^{c,d,e}
ED3	12,8 ± 0,2 ^a	12,4 ± 0,2 ^{b,c}	11,1 ± 0,2 ^{b,c,d}
ED6	11,3 ± 0,2 ^b	10,1 ± 0,1 ^{b,c,d}	13,79 ± 0,08 ^{a,b}
ED9	10,3 ± 0,1 ^c	8,3 ± 0,1 ^{c,d}	17,05 ± 0,05 ^a
EPSD0	0,2 ± 0,2 ^g	20 ± 2 ^a	0,2 ± 0,2 ^g
EPSD3	2,4 ± 0,5 ^e	12,9 ± 0,2 ^b	12 ± 5 ^{a,b,c}
EPSD6	0,7 ± 0,1 ^{f,g}	9,8 ± 0,3 ^{b,c,d}	6 ± 2 ^{d,e,f}
EPSD9	1,1 ± 0,3 ^f	8,1 ± 0,1 ^d	4,8 ± 0,8 ^{e,f,g}

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

Os resultados obtidos para o teor de umidade das embalagens aplicadas no armazenamento de brócolis são apresentados na Tabela 4.14. Foi possível observar aumento significativo do teor de umidade das embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engajo de uva que receberam as amostras de brócolis, chegando a valores de até 31 % (amostra AD3). Embora tenham apresentado diminuição significativa do teor de umidade, os brócolis armazenados nestas embalagens ainda continham elevada quantidade de

água. A presença de alimentos de elevado teor de umidade foi responsável pelo aumento da umidade das embalagens, uma vez que os resultados obtidos para esta propriedade para as embalagens sem brócolis foram inferiores aos observados para as amostras com armazenamento do alimento.

Tabela 4.14: Teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engão de uva e do EPS aplicados no armazenamento de brócolis.

Amostra	Teor de umidade (%)		
	Embalagem com alimento	Brócolis	Embalagem sem alimento
AD0	2,8 ± 0,2 ^d	90,4 ± 0,1 ^a	2,8 ± 0,2 ^{f,g}
AD3	31 ± 1 ^a	87,5 ± 0,4 ^c	10,8 ± 0,2 ^{b,c,d}
AD6	-	-	13,4 ± 0,1 ^{a,b}
AD9	-	-	17,1 ± 0,7 ^a
ED0	8,5 ± 0,1 ^c	90,4 ± 0,1 ^a	8,5 ± 0,1 ^{c,d,e}
ED3	27,6 ± 0,7 ^b	88,7 ± 0,4 ^b	11,1 ± 0,2 ^{b,c,d}
ED6	-	-	13,79 ± 0,08 ^{a,b}
ED9	-	-	17,05 ± 0,05 ^a
EPSD0	0,2 ± 0,2 ^e	90,4 ± 0,1 ^a	0,2 ± 0,2 ^g
EPSD3	0,4 ± 0,2 ^e	89,9 ± 0,2 ^a	12 ± 5 ^{a,b,c}
EPSD6	-	-	6 ± 2 ^{d,e,f}
EPSD9	-	-	4,8 ± 0,8 ^{e,f,g}

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

Os resultados observados no teste de aplicação das embalagens à base de amido de mandioca desenvolvidas com e sem a incorporação de engão de uva no armazenamento de bolo inglês e brócolis indicam que a perda de umidade do alimento foi causada em parte pela absorção pela embalagem e em parte perdida para o ambiente através do filme de PVC que apresenta permeabilidade ao vapor de água, como também foi reportado por Machado (2016) e Stoffel (2015). Comparados aos polímeros de origem petroquímica, polímeros naturais

apresentam alta permeabilidade a gases e a vapores (CLASEN, 2014). Por isso os sistemas compostos por EPS apresentaram maiores perdas de massa (Tabela 4.15) e menores teores de umidade.

A Tabela 4.15 apresenta os resultados observados para o percentual de perda de massa, calculado com relação ao dia 0.

Tabela 4.15: Percentual de perda de massa dos sistemas aplicados no armazenamento de alimentos e percentual de ganho de massa das embalagens sem aplicação de alimentos por um período de 9 dias.

Amostra	Perda de massa (%)		Ganho de massa (%)
	Embalagem + bolo	Embalagem + brócolis	Embalagem
AD3	5 ± 1 ^{e,f}	10,2 ± 0,7 ^{e,f}	8,5 ± 0,2 ^{b,c,d}
AD6	6 ± 1 ^{d,e}	20,5 ± 0,5 ^d	12,2 ± 0,2 ^{a,b}
AD9	6,8 ± 0,6 ^{c,d,e}	31,2 ± 0,4 ^b	15,8 ± 0,4 ^a
ED3	3,9 ± 0,3 ^f	9,6 ± 0,6 ^f	9,2 ± 0,1 ^{b,c}
ED6	6,3 ± 0,7 ^{d,e}	21,8 ± 0,8 ^d	12,2 ± 0,2 ^{a,b}
ED9	8,1 ± 0,8 ^c	34 ± 1 ^b	16,2 ± 0,2 ^a
EPSD3	7,3 ± 0,3 ^{c,d}	14 ± 1 ^e	13 ± 6 ^{a,b}
EPSD6	10,3 ± 0,3 ^b	28 ± 3 ^c	5 ± 3 ^{c,d}
EPSD9	12,0 ± 0,2 ^a	49 ± 2 ^a	3 ± 1 ^d

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

Foi possível observar aumento gradativo do percentual de perda de massa dos sistemas aplicados no armazenamento dos dois alimentos. A perda de massa foi mais acentuada no armazenamento de brócolis, chegando a 49 % para os sistemas compostos pelo EPS aos 9 dias de análise, devido a menor absorção de umidade do material. Somente o sistema composto pela embalagem desenvolvida à base de amido de mandioca aplicada no armazenamento de bolo não apresentou aumento significativo da perda de massa durante o período avaliado. Sistemas compostos por embalagens à base de amido sem revestimento de PLA aplicados no armazenamento de morangos no estudo realizado por Stoffel (2015) apresentaram perda de massa semelhante àquela observada nos sistemas compostos pelas espumas com incorporação

de engaço de uva aplicadas no armazenamento de bolo e superiores aos sistemas compostos por espumas somente à base de amido.

Quando não houve aplicação dos alimentos, observou-se que as embalagens apresentaram ganho de massa, que pode ter sido causado pela absorção da umidade presente no ar. O ganho de massa foi maior nas embalagens à base de amido de mandioca, porém, não foram observadas diferenças significativas para as embalagens com incorporação de engaço de uva. Ao longo dos 9 dias de análise, as amostras de EPS apresentaram redução gradual do percentual de ganho de massa.

Na Tabela 4.16 são apresentados os resultados obtidos para a tensão de ruptura, alongação e módulo de elasticidades das embalagens que armazenaram bolo. As propriedades mecânicas de flexão das embalagens foram avaliadas ao longo de 9 dias. Tanto as amostras utilizadas no armazenamento de bolo inglês quanto as amostras sem aplicação do alimento foram analisadas. Não foi possível analisar as embalagens aplicadas no armazenamento de brócolis devido ao avançado desenvolvimento de micro-organismos na superfície das amostras.

Comparando os resultados obtidos para as amostras desenvolvidas somente à base de amido de mandioca, foi possível observar diminuição significativa da tensão de ruptura das amostras entre os dias 0 e 3. Entretanto, ao final da análise (dia 9), os resultados se assemelharam àqueles obtidos para o dia 0 e a tensão de ruptura das amostras não foi significativamente diferente. A alongação das amostras preparadas somente à base de amido de mandioca aplicadas no armazenamento de bolo aumentou do dia 0 para o dia 3 e não foram observadas diferenças significativas entre os dias 3, 6 e 9. O aumento da flexibilidade, comprovado através do aumento da alongação, foi acompanhado da diminuição da rigidez das amostras, observada através da diminuição do módulo de elasticidade e os valores obtidos para os dias 3, 6 e 9 não apresentaram diferenças significativas.

A redução da tensão de ruptura das embalagens com engaço de uva incorporado à formulação foi acompanhada de um aumento significativo da alongação das amostras e, do mesmo modo que as embalagens preparadas somente com amido de mandioca, não foram observadas diferenças significativas para a alongação aos 3, 6 e 9 dias de análise. A redução da resistência mecânica e o aumento da flexibilidade das amostras pode ter ocorrido devido à presença do alimento como também à formulação das espumas, que continham elevado teor de glicerol e água.

Tabela 4.16: Propriedades mecânicas das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva e do EPS utilizados no armazenamento de bolo inglês ao longo dos 9 dias de experimento.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
AD0	2,9 ± 0,6 ^a	1,6 ± 0,3 ^c	202 ± 20 ^a
AD3	1,3 ± 0,1 ^{e,f,g}	3,9 ± 0,4 ^b	57 ± 8 ^{c,d}
AD6	2,1 ± 0,3 ^{b,c,d}	3,5 ± 0,7 ^b	68 ± 19 ^{c,d}
AD9	2,6 ± 0,4 ^{a,b}	3,7 ± 0,5 ^b	81 ± 12 ^c
ED0	2,5 ± 0,4 ^{a,b,c,d}	1,6 ± 0,2 ^c	150 ± 15 ^b
ED3	1,5 ± 0,3 ^{e,f,g}	3,8 ± 0,7 ^b	63 ± 20 ^{c,d}
ED6	1,6 ± 0,3 ^{d,e,f}	3,2 ± 0,6 ^b	68 ± 20 ^{c,d}
ED9	1,7 ± 0,5 ^{c,d,e}	3,3 ± 0,5 ^b	43 ± 13 ^{d,e}
EPSD0	0,57 ± 0,06 ^h	6,4 ± 0,8 ^a	23 ± 2 ^e
EPSD3	1,00 ± 0,04 ^{f,g,h}	3,9 ± 0,3 ^b	48 ± 5 ^{d,e}
EPSD6	0,87 ± 0,08 ^{g,h}	3,4 ± 0,6 ^b	45 ± 10 ^{d,e}
EPSD9	0,96 ± 0,09 ^{f,g,h}	3,6 ± 0,9 ^b	51 ± 13 ^d

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

As amostras com e sem adição de engaço de uva, bem como as amostras de EPS, apresentaram elongações significativamente semelhantes nos dias 3, 6 e 9, embora no dia 0 a amostra de EPS tenha apresentado elongação superior às demais (amostra EPSD0). Do mesmo modo que as amostras somente à base de amido de mandioca, ao longo dos dias de análise, as amostras com engaço de uva foram se tornando menos rígidas, uma vez que foi observada diminuição significativa do módulo de elasticidade. Resultados similares foram observados por Machado (2016) no armazenamento de bolo em bandejas à base de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento de gergelim. Somente as amostras de EPS apresentaram aumento da rigidez, embora somente tenham sido observadas diferenças significativas para o módulo de elasticidade entre os dias 0 e 9. A tensão de ruptura do EPS não sofreu alteração significativa ao longo da análise e os valores foram menores que aqueles

obtidos para as amostras preparadas com amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva.

Na Tabela 4.17 estão apresentados os resultados obtidos nas análises mecânicas das embalagens que não ficaram em contato com o alimento, mas foram submetidas às mesmas condições de armazenamento.

Tabela 4.17: Propriedades mecânicas das espumas à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva e do EPS sem aplicação de bolo ao longo dos 9 dias de experimento.

Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
AD0	2,9 ± 0,6 ^a	1,6 ± 0,3 ^d	202 ± 20 ^a
AD3	2,8 ± 0,5 ^a	2,7 ± 0,3 ^d	150 ± 20 ^b
AD6	1,4 ± 0,1 ^b	2,5 ± 0,3 ^d	70 ± 10 ^d
AD9	0,43 ± 0,09 ^c	2,1 ± 0,3 ^d	29 ± 9 ^e
ED0	2,5 ± 0,4 ^a	1,6 ± 0,2 ^d	150 ± 15 ^b
ED3	1,7 ± 0,3 ^b	2,2 ± 0,1 ^d	110 ± 17 ^c
ED6	0,7 ± 0,2 ^c	4,2 ± 0,9 ^c	36 ± 5 ^e
ED9	0,41 ± 0,05 ^c	2,3 ± 0,5 ^d	18 ± 2 ^e
EPSD0	0,57 ± 0,06 ^c	6,4 ± 0,8 ^b	23 ± 2 ^e
EPSD3	0,46 ± 0,05 ^c	8,2 ± 0,8 ^a	22 ± 3 ^e
EPSD6	0,7 ± 0,1 ^c	9,4 ± 0,3 ^a	33 ± 12 ^e
EPSD9	0,59 ± 0,02 ^c	9 ± 1 ^a	27 ± 2 ^e

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

Tanto as amostras somente à base de amido de mandioca quanto as amostras com engaço de uva apresentaram gradativa redução significativa da tensão de ruptura. As amostras de EPS não apresentaram diferença significativa nesta propriedade ao longo da análise, do mesmo modo que as amostras que armazenaram bolo. As embalagens que não receberam as amostras de bolo apresentaram tensão de ruptura menor do que aquelas observadas quando o alimento estava presente. De forma geral, as embalagens apresentaram aumento da elongação,

entretanto não foi observada diferença significativa entre os resultados para as amostras preparadas somente à base de amido de mandioca.

Comparando os resultados obtidos ao final da análise (dia 9), é possível observar que a tensão de ruptura e a elongação das embalagens à base de amido de mandioca com e sem adição de engaço de uva foram melhores quando houve a aplicação do bolo inglês. Além disso, o módulo de elasticidade apresentou queda menos acentuada nos sistemas com a aplicação do alimento.

As amostras à base de amido de mandioca com incorporação de engaço de uva avaliadas no armazenamento de bolo, embora tenham se mostrado mais rígidas que as amostras de EPS, ao final da análise apresentaram elongação semelhante à da embalagem à base do polímero sintético e tensão de ruptura superior, sugerindo uma maior resistência mecânica das espumas. Desta forma, os materiais propostos se mostraram aceitáveis para o acondicionamento de alimentos com baixo teor de umidade, como também foi concluído por Machado (2016), Kaisangsri, Kerdchoechuen & Laohakunjit (2014), Mello & Mali (2014).

Capítulo 5 - Conclusões

Os resultados obtidos no presente estudo mostraram que o amido de mandioca utilizado no desenvolvimento das espumas apresentou teores de amilose e amilopectina dentro dos limites encontrados na literatura, assim como teores de cinzas e umidade de acordo com a legislação vigente no país. A composição de fibra insolúvel encontrada no engaço de uva Cabernet Sauvignon, resíduo obtido em abundância nas indústrias processadoras da fruta, mostrou sua potencial aplicação como material de reforço em estruturas expandidas à base de amido.

A realização de um planejamento experimental do tipo composto central, cujos fatores de controle foram as quantidades de glicerol e de engaço de uva adicionadas às formulações e a granulometria do engaço, auxiliou na obtenção e análise dos resultados das propriedades das espumas. A incorporação de engaço de uva causou diminuição da espessura média das espumas, além de alteração na coloração das amostras, que se tornaram mais avermelhadas e amareladas e com menor luminosidade. O teor de umidade das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva foi diretamente influenciado por maiores teores de glicerol incorporados às formulações. A adição de baixas porcentagens de engaço de uva e de glicerol proporcionou às espumas maior tensão de ruptura, entretanto, a flexibilidade das amostras foi comprometida. Além disso, foi possível observar que a rigidez foi inversamente proporcional à incorporação de engaço de uva, e espumas mais rígidas foram obtidas quando menores quantidades de resíduo foram adicionadas à matriz polimérica.

Através da modelagem estatística foi possível explicar a maior parte da variância experimental das propriedades mecânicas de flexão das espumas, porém, densidade aparente, ângulo de contato e CAA sofrem maior influência de outros parâmetros e não dos fatores de controle avaliados pelo planejamento experimental. A aplicação da função desejabilidade mostrou que, a fim de obter a melhor combinação de propriedades para as espumas, a formulação otimizada deve conter 13,6 % m/m de glicerol, 18,4 % m/m de engaço de uva na menor granulometria ($\emptyset < 0,18$ mm). Entretanto, como a granulometria corresponde ao extremo inferior da faixa avaliada, pode ser interessante uma nova avaliação, com uma faixa mais ampla de granulometrias.

As espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada apresentaram boa tensão de ruptura e módulo de elasticidade, mas baixa alongação e baixa densidade aparente. As propriedades relacionadas à umidade, como ângulo de contato e CAA, apresentaram

melhorias devido à adição do engaço de uva. As demais propriedades das espumas otimizadas apresentaram resultados dentro das faixas esperadas. As bandas presentes nos espectros de FTIR-ATR indicaram possíveis interações entre os componentes presentes na formulação. Além disso, não foi possível detectar regiões com aglomeração de resíduo na superfície da espuma e o MEV da seção transversal mostrou que a espuma desenvolvida com incorporação de engaço de uva apresentou estrutura celular interna semelhante àquelas de materiais produzidos por expansão térmica. Os difratogramas indicaram os picos característicos do amido de mandioca bem como a perda da cristalinidade após a expansão, com consequente formação de um material de estrutura amorfa.

A biodegradabilidade das espumas foi comprovada após 7 semanas e não foram observadas mudanças acentuadas na composição da terra devido à presença das amostras. A ação antimicrobiana dos taninos presentes no engaço de uva não foi detectada nas espumas, uma vez que não foi observado halo de inibição ao *S. aureus*. O teste de aplicação das espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada mostrou que essas embalagens não são apropriadas para o acondicionamento de alimentos de elevado teor de umidade. Entretanto, para alimentos com baixo conteúdo de umidade, estas embalagens apresentam aplicação promissora, especialmente em substituição às tradicionais embalagens de uso único de EPS.

5.1 Contribuições científicas

Até o momento, os seguintes trabalhos foram gerados a partir dos resultados desta dissertação:

- um trabalho apresentado na forma de pôster no 6º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente.

Título: Caracterização de engaços de uva e amido de mandioca visando o desenvolvimento de espumas de amido.

Autores: Juliana Both Engel, Alan Ambrosi e Isabel Cristina Tessaro.

- um artigo submetido para a revista *Industrial Crops and Products* em 28/06/2018.

Título: Properties of cassava starch-based foams incorporated with grape stalks using an experimental design.

Autores: Juliana Both Engel, Alan Ambrosi e Isabel Cristina Tessaro.

Referências Bibliográficas

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM-ISO 535:1999. Papel e cartão - Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb.** 1999.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13230:2008. Embalagens e acondicionamentos plásticos recicláveis — Identificação e simbologia.** 2008a.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15448-2:2008. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem-Requisitos e métodos de ensaio.** 2008b.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9198:2010. Embalagem e acondicionamento - Terminologia.** p. 1–8. 2010.
- ABRAPEX. Associação Brasileira do Poliestireno Expandido,** 2017.
- ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. **O papel e as funções da embalagem.** p. 2012, 2012.
- ABRE. Associação Brasileira de Embalagem.** Dados de mercado. Estudo macroeconômico da embalagem. Disponível em:< <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado/>>. Acesso em: 7 de mai. 2017.
- ACOFARMA. **Ficha de informação técnica - Goma guar,** 2017.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** 1^a ed. Barueri, SP: Editora Manole, 2007.
- ALBERTSON, A. **Biodegradation of polymers in historical perspective versus modern polymer chemistry.** In: Hamid, S.H. (Ed.), Handbook of Polymer Degradation, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 421–439, 2010.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer International**, v. 47, n. 2, p. 89–144, 1998.
- ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K. **Systems for molding articles which include a hinged starch bound cellular matrix.** US 5.705.203., 1998.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução CNNPA n° 12,** 1978.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **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.. 18 ed.; Maryland: AOAC, 2005.
- ARAUJO, P. W.; BRERETON, R. G. Experimental design III. Quantification. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 156–163, 1996.
- ARISMENDI, C; CHILLO, S.; CONTE, A.; DEL NOBILE, M. A; FLORES, S.; GERSCHENSON, L. N. Optimization of physical properties of xanthan gum/tapioca starch edible matrices containing potassium sorbate and evaluation of its antimicrobial effectiveness. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 290–296, 2013.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **D882- 00: Standard test methods for**

tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia. 2001.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard test method for tensile properties of plastics (D 638 - 02a)**, v. 8, p. 46–58, 2003a.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **D790-03-Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials (D 790 - 03)**, p. 1–11, 2003b.

AVELLA, M., DE VLIÉGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M.G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467–474, 2005.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review. **Journal of Macromolecular Science**, v. C44, n. 3, p. 231–274, 2004.

AVÉROUS, L. **Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications.** In: Belgacem M. N.; Gandini A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.* Oxford: Elsevier, 2008.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, n. 3, p. 329–343, 2004.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers.** Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

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

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources.** Elsevier. 2008.

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.

BERGEL, B. F. Espumas de amido termoplástico com recobrimento de quitosana e poliácido láctico. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

BERTOLINI, A. **Starches: characterization, properties, and applications.** Boca Raton, FL: CRC Press. 2010.

BOISCHOT, C.; MORARU, C. I.; KOKINI, J. L. Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates. **Cereal Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 56–61, 2003.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 2, p. 125–155, 2009.

BRERETON, R. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant,** John Wiley & Sons, Chichester, 2003.

BUCCI, D. Z.; TAVARES, L. B. B.; SELL, I. **PHB packaging for the storage of food products.** v. 24, p. 564–571, 2005.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCLLOT, V. BALL, S. Starch granules: Structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, n. 2, p. 85–112, 1998.

- BUSTAMANTE, M. A., PÉREZ-MURCIA, M. D.; PAREDES, C.; MORAL, R.; PÉREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J. Short-term carbon and nitrogen mineralisation in soil amended with winery and distillery organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3269–3277, 2007.
- CALLAM, C. S., SINGER, S. J.; LOWARY, T. L.; HADAD, C. M. Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: Effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 47, p. 11743–11754, 2001.
- CANDIOTI, L. V.; DE ZAN, M. M.; CÁMARA, S. M.; GOICOECHEA, H. C. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014.
- CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- CARVALHO, M. da C. S. **Micronutrientes**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/feijao/arvore/CONTAG01_20_237200483743.html#>. Acesso em: 12 de jun. 2018.
- CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo TÉCNICO. **Polímeros**, v. 23, p. 115–122, 2013.
- CASTRO, H. G., CASALI, V. W. D.; BARBOSA, L. C. A.; CECON, P. R. Rendimento de Tanino em Dois Acessos de Carqueja (*Baccharis myriocephala* D. C.) em diferentes épocas de colheita em Viçosa - MG. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, p. 29–33, 1999.
- CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. Campinas: Fundação Cargill, 2001. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas). v. 1, p. 224, 2001.
- CERRUTI, P.; SANTAGATA, G.; D'AYALA, G. G.; AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; PERSICO, P. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, p. 839–846, 2011.
- CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of solid waste management and waste minimization technologies**. Elsevier Science. 2003.
- CHINMA, C. E.; ARIAHU, C. C.; ABU, J. O. Chemical composition, functional and pasting properties of cassava starch and soy protein concentrate blends. **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 6, p. 1179–1185, 2013.
- CLASEN, S. H. **Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com Poli(ácido lático) enxertado com anidrido maleico**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- COLONNA, P.; MERCIER, C. Gelatinization and melting of maize and pea starches with normal and high-amylose genotypes. **Phytochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1667–1674, 1985.
- COOMBES, A. G. A.; RIZZI, S. C.; WILLIAMSON, M.; BARRALET, J. E. Precipitation casting of polycaprolactone for applications in tissue engineering and drug delivery. **Biomaterials**, v. 25, p. 315–325, 2004.
- CRUZ-TIRADO, J. P., SICHE, S.; CABANILLAS, A.; DÍAZ-SÁNCHEZ, L.; VEJARANO, R.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch

reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 178–185, 2017.

CRUZ-TIRADO, J. P.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SICHE, R. Influence of Proportion and Size of Sugarcane Bagasse Fiber on the Properties of Sweet Potato Starch Foams. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 225, p. 12180, 2017.

DA SILVA, A.; NIEVOLA, L. M.; TISCHER, C. A.; MALI, S.; FARIA-TISCHER, P. C. S. Cassava starch-based foams reinforced with bacterial cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3043–3049, 2013.

DA SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; DE CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de biofilmes de diferentes fontes de amido. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 31, n. 1, p. 154–163, 2007.

DAMORADAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4a. 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.

DE CASTRO, C. et al. **Enxofre**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/soja/arvore/CONTAG01_46_271020069132.html>. Acesso em: 12 de jun. 2018.

DE GUAMÁ, F. F. M. C.; COSTA, R. V. A.; ROCHA, H. L.; ISENSEE, F. V.; FUTURO, L. L. Lixo Plástico - De Sua Produção Até a Madeira Plástica. **Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2008.

DE OLIVEIRA, K. G. **Estabilidade de compostos fenólicos em sorgo durante o armazenamento**. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias). Universidade Federal de São João Del-Rei, Sete Lagoas, Minas Gerais, 2015.

DEBIAGI, F., MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, n. 5, p. 1043–1052, 2011.

DEIANA, A. C., SARDELLA, M. F.; SILVA, H.; AMAYA, A.; TANCREDI, N. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 13–19, 2009.

DERRINGER, G.; SUICH, R. **Simultaneous Optimization of Several Response Variables**. *J. Qual. Technol.* 12, p 214–219. v. 12, 1980.

DESAI, K. M.; SURVASE, S. A.; SAUDAGAR, P. S.; LELE, S. S.; SINGHAL, R. S. Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: Case study of fermentative production of scleroglucan. **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, n. 3, p. 266–273, 2008.

DEVESA-REY, R., VECINO, X.; VARELA-ALENDE, J. L.; BARRAL, M. T.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. **Waste Management**, v. 31, n. 11, p. 2327–2335, 2011.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D. S.; LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.

- FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 230–235, 2009.
- FARINELLA, N. V.; MATOS, G. D.; ARRUDA, M. A. Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1940–1946, 2007.
- FASANELLA, C. C. **Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium* sp. em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente**. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.
- FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo:Editora Mackenzie. 2013.
- FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia, 2000.
- FIEDOROWICZ, M.; PARA, A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 360–366, 2006.
- FIOL, N.; ESCUDERO, C.; VILLAESCUSA, I. Chromium sorption and Cr (VI) reduction to Cr (III) by grape stalks and yohimbe bark. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5030–5036, 2008.
- FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **J Sci Food Agric**, v. 86, p. 1781–1789, 2006.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. A importância das propriedades físicas dos polímeros na reciclagem. **Química Nova na Escola**, p. 1997–2000, 2003.
- FUKUSHIMA, K.; ABBATE, C.; TABUANI, D.; GENNARI, M.; CAMINO, G. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 10, p. 1646–1655, 2009.
- GARCIA-PEREZ, J. V.; GARCÍA-ALVARADO, M. A.; CARCEL, J. A.; MULET, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 1, p. 49–58, 2010.
- GELDERS, G. G.; VANDERSTUKKEN, T. C.; GOESAERT, H.; DELCOUR, J. A. Amylose-lipid complexation: A new fractionation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 447–458, 2004.
- GLENN, G. M.; ORTS, W.; IMAM, S.; CHIOU, B. S.; WOOD, D. S. Starch plastic packaging and agriculture applications. DigitalCommons@University of Nebraska, Lincoln. 2014.
- 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.
- GOLDSTEIN, I. S. **Overview of chemical composition of wood, in Wood Structure and Composition**, Lewin M. and Goldstein, I.S. Editors, Marcel Dekker, Inc. Cap 1, p. 1-6. 1991.
- GONÇALVES, J. L. M. et al. **Soil and stand management for shortrotation plantations**. In: NAMBIAR, S.; BROWN, A., (Ed). Management of soil, nutrients and water in tropical plantation forests. Canberra: ACIAR, CSIRO, CIFOR, p. 379-418. 1997.
- 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.

GONZÁLEZ-CENTENO, M. R.; ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S.; GARAU, M. C.; LÓPEZ, F.; FEMENIA, A. Physico-chemical properties of cell wall materials obtained from ten grape varieties and their byproducts: Grape pomaces and stems. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 1580–1586, 2010.

GRIPPI, S. **Lixo, reciclagem e sua história: guia para as prefeituras brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 134.2001.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch–cellulose foams. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1716–1726, 2006.

GUERRA, C. C., MANDELLI, F.; ZANUS, M. C.; CAMARGO, U. A. Conhecendo o essencial sobre uvas e vinhos. **Embrapa Uva e Vinho**, n. 21, p. 69, 2009.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, elastomers & Composites**. Sydney: Mc Graw- Hill. 2004.

HEIL, M.; BAUMANN, B.; ANDARY, C.; LINSENMAYER, K. E.; MCKEY, D. Extraction and quantification of ‘condensed tannins’ as a measure of plant anti-herbivore defence? Revisiting an old problem. **Naturwissenschaften**, v. 89, n. 11, p. 519–524, 2002.

HENNINGSSON, S.; HYDE, K.; SMITH, A.; CAMPBELL, M. The value of resource efficiency in the food industry: A waste minimisation project in East Anglia, UK. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 5, p. 503–510, 2004.

HERNANDEZ, R.; SELKE, S. E. M.; CULTLER, J. **Plastics packaging: properties, processing, applications, regulations**. Munich, Germany: Hanser Gardner Publications. 2000.

HIBBELER, R. C. **Mecânica para Engenharia. Vol. Estática**. São Paulo. Ed. Pearson Prentice Hall. 12^a edição. 2011.

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

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Soja, milho e arroz representam mais de 90% da safra 2017**, 2017.

IBRAVIN. Instituto Brasileiro do Vinho. **Safra de uva 2017 é recorde no Rio Grande do Sul**. 2017.

IMBERTY, A.; BULÉON, A.; TRAN, V.; PÉREZ, S. Recent Advances in Knowledge of Starch Structure. **Starch - Stärke**, v. 43, n. 10, p. 375–384, 1991.

JAFARI, B.; RAHIMI, M. R.; GHAEDI, M.; DASHTIAN, K.; MOSLEH, S. CO₂ capture by amine-based aqueous solution containing atorvastatin functionalized mesocellular silica foam in a counter-current rotating packed bed: Central composite design modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 64–74, 2018.

JANE, J. **Structural Features of Starch Granules II**. In: Starch. Third Edited. [s.l.] Elsevier Inc., p. 193–236. 2009.

JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch

- Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.
- JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica:UNESP, São Paulo, 2013.
- KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and 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.
- KALE, G.; KIJCHAVENGKUL, T.; AURAS, R.; RUBINO, M.; SELKE, S. E.; SINGH, S. P. Compostability of bioplastic packaging materials: An overview. **Macromolecular Bioscience**, v. 7, n. 3, p. 255–277, 2007.
- KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A. C. Biodegradable polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 8, p. 1251–1253, 1998.
- LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. spe, p. 82–92, 2016.
- LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch/Staerke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, 2004.
- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 682–687, 1999.
- 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.
- LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 2009.
- LEE, S. Y.; ESKRIDGE, K. M.; KOH, W. Y.; HANNA, M. A. Evaluation of ingredient effects on extruded starch-based foams using a supersaturated split-plot design. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 2–3, p. 427–436, 2009.
- LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 8, p. 820–852, 2008.
- LINO, F. A. M.; ISMAIL, K. A. R. Incineration and recycling for MSW treatment: Case study of Campinas, Brazil. **Sustainable Cities and Society**, v. 35, n. September, p. 752–757, 2017.
- LIU, H.; YU, L.; DEAN, K.; SIMON, G.; PETINAKIS, E.; CHEN, L. Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 395–400, 2009a.
- 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, 2009b.
- LIU, H.; SONG, W.; CHEN, F.; GUO, L.; ZHANG, J. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends.

- Macromolecules**, v. 44, n. 6, p. 1513–1522, 2011.
- LIU, Z. **Edible films and coatings from starch**. Elsevier Ltd, 2005.
- LOPES, J. T. DE B. **Ensaio Mecânico Dos Materiais. Estrutura e Propriedades dos Materiais**, p. 167–276, 2014.
- 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, 2015.
- LOPEZ, O., GARCIA, M. A.; VILLAR, M. A.; GENTILI, A.; RODRIGUEZ, M. S.; ALBERTENGO, L. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 106–115, 2014.
- LÓPEZ, O. V.; ZARITZKY, N. E.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 286–297, 2013.
- LOURDIN, D.; BIZOT, H.; COLONNA, P. ““ Antiplasticization ”” in Starch – Glycerol Films? **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 8, p. 1047–1053, 1997.
- MACHADO, C. **Desenvolvimento de espumas de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento do gergelim para utilização como embalagens**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.
- MADRIGAL, L.; SANDOVAL, A. J.; MÜLLER, A. J. Effects of corn oil on glass transition temperatures of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, n. 4, p. 875–884, 2011.
- MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New biodegradable polyhydroxybutyrate/layered silicate nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 11, p. 3393–3400, 2007.
- 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.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453–460, 2006.
- 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. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.
- MANIGLIA, B. C.; DOMINGOS, J. R.; DE PAULA, R. L.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.

Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, 2014.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, 3^a ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2000., 2000.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; SRIDHAR, R.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. Development of model for barrier and optical properties of tapioca starch based edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1335–1347, 2013.

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.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 3, 2007.

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

MARTINS, L. F. **Caracterização do complexo celulásico de *Penicillium echinulatum***. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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 and Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.

MAZZAFERRO, L. S.; CUÑA, M. M.; BRECCIA, J. D. Production of xylo-oligosaccharides by chemoenzymatic treatment of agricultural by-products. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 5050–5061, 2011.

MCGINNIS, G. D.; SHAFIZADEH, F. **Cellulose**, in Wood Structure and Composition, Lewin M. and Goldstein, I.S. Editors, Marcel Dekker, Inc., Cap 4, p. 139-181. 1991.

MEDINA-JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, p. 187–194, 2017.

MELLO, J. P. C.; SANTOS, S. C. **Em Farmacognosia: da planta ao medicamento**; Simões, C. M. O.; Schenckel, E. P., orgs.; Ed. UFSC: Porto Alegre; 3^a ed., 2001.

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.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 19–26, 2002.

MOLLER, J. **Animal feeding stuff: Global Standard for the Determination of Acid Detergent Fibre (ADF) and Lignin**. Foss, 2017.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. 2. ed. Limusa Wiley, 2004.

MORARU, C. I.; KOKINI, J. L. Nucleation and Expansion During Extrusion and Microwave Heating of Cereal Foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 2, n. 4, p. 147–165, 2003.

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

- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFF, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317–321, 2009.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments** (Wiley Series in Probability and Statistics), Wiley, New York, 2009.
- NAFCHI, A. M.; MORADPOUR, M.; SAEIDI, M.; ALIAS, A. K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Staerke**, v. 65, n. 1–2, p. 61–72, 2013.
- NARANJO, J. M.; CARDONA, C. A.; HIGUITA, J. C. Use of residual banana for polyhydroxybutyrate (PHB) production : Case of study in an integrated biorefinery. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2634–2640, 2014.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 414p. 2010.
- NISHIDA, H. **Thermal Degradation**. In: Auras, R.; Lim, L.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- NIST/SEMATECH. **e-Handbook of Statistical Methods**. Disponível em: <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>>. Acesso em 16 de Janeiro de 2018.
- NODA, T.; TAKIGAWA, S.; MATSUURA-ENDO, C.; KIM, S.; HASHIMOTO, N.; YAMAUCHI, H.; HANASHIRO, I.; TAKEDA, Y. Physicochemical properties and amylopectin structures of large, small, and extremely small potato starch granules. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 2, p. 245–251, 2005.
- NORTHUP, R. R.; DAHLGREN, R. A.; MCCOLL, J. G. Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California $\hat{\text{e}}^{\text{TM}}$ s pygmy forest : A positive feedback ? **Biogeochemistry**, v. 42, p. 189–220, 1998.
- OLIVEIRA, C. F. P. Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros**, vol. 24, n. 4, p. 501-507, 2014
- PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1–17, 2001.
- PELISSARI, F. M.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Extrusion parameters related to starch/chitosan active films properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 702–710, 2011.
- PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D. J. **Structural Features of Starch Granules I**. Third Edit ed. Elsevier Inc., 2009.
- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch/Staerke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 2010.
- PHARMA, I. **Estearato de magnésio**. 2012.

- PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Série: Conversando sobre ciências em alagoas**, p. 51, 2005.
- PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.
- PORTINHO, R.; ZANELLA, O.; FÉRIS, L. A. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 178–187, 2017.
- PRATES, E. R. **Técnicas de Pesquisa em Nutrição Animal**. Porto Alegre - UFRGS, 2007.
- PROZIL, S. O. **Caracterização química do engaço da uva e possíveis aplicações**. Dissertação (Mestrado em Materiais Derivados de Recursos Renováveis). Departamento de Química. Universidade de Aveiro, Portugal, 2008.
- PROZIL, S. O.; MENDES, J. A.; EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C. Caracterização Química E Estrutural Do Engaço Da Uva E Avaliação Do Seu Potencial Como Matéria-Prima Lenhocelulósica. **Millenium**, v. 44, p. 23–40, 2013.
- PROZIL, S. O.; EVTUGUIN, D. V.; LOPES, L. P. C. Chemical composition of grape stalks of *Vitis vinifera* L. from red grape pomaces. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 178–184, 2012.
- PUJOL, D.; LIU, C.; FIOL, N.; OLIVELLA, M. A.; GOMINHO, J.; VILLAESCUSA, I.; PEREIRA, H. Chemical characterization of different granulometric fractions of grape stalks waste. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 494–500, 2013.
- PULIDO, H. G.; SALAZAR, R. **Análisis y Diseño de Experimentos**, McGraw Hill, Méjico. 2008.
- PUSHPADASS, H. A.; MARX, D. B.; HANNA, M. A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. **Starch/Staerke**, v. 60, n. 10, p. 527–538, 2008.
- RABELO, M. S. **Aditivação de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 863–871, 2003.
- REMSEN, C. H.; CLARK, J. P. A viscosity model for a cooking dough. **Journal of Food Process Engineering**, 2, 39–64. p. 1978, 1978.
- RIBÉREAU-GAYON, P. et al. **Red Winemaking, in Handbook of Enology -The Microbiology of Wine and Vinifications**, Jonh Wiley & Sons, LTD. Cap 12, pp 295 -348. 2000.
- ROBIN, F.; DUBOIS, C.; PINEAU, N.; SCHUCHMANN, H. P.; PALZER, S. Expansion mechanism of extruded foams supplemented with wheat bran. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 80–89, 2011.
- ROSS, A. S. Starch in Foods. **Food Carbohydrate Chemistry**, p. 107–133, 2012.
- SADEGH-HASSANI, F.; MOHAMMADI NAFCHI, A. Preparation and characterization of bionanocomposite films based on potato starch/halloysite nanoclay. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 458–462, 2014.
- 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, n. 3, p. 435–443, 2008.
- SANHAWONG, W.; BANHALEE, P.; BOONSANG, S.; KAEWPIROM, S. Effect of concentrated natural rubber latex on the properties and degradation behavior of cotton-fiber-reinforced cassava starch biofoam. **Industrial Crops & Products**, v. 108, n. July, p. 756–766, 2017.
- SANTANA, R. F. **Desenvolvimento E Caracterização De Bioplásticos a Base De Amido Da Semente De Jaca Plastificados Com Glicerol Ou Sorbitol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Itapetinga, Bahia, 2013.
- SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Review Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature , occurrence , dietary intake and effects on nutrition and health. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1094–1117, 2000.
- SANTOS, F. A.; DE QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.
- SCALBERT, A. Antimicrobial properties of tannins. **Phytochemistry**, v. 30, n. 12, p. 3875–3883, 1991.
- SEGUROLA, J.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; MCMAHON, A. Design of eutectic photoinitiator blends for UV/visible curable acrylated printing inks and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 37, n. 1, p. 23–37, 1999.
- SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.
- SHEY, J.; IMAM, S. H.; GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. **Industrial Crops and Products**, v. 24, n. 1, p. 34–40, 2006.
- SHOGREN, R.; 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.
- SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; TIEFENBACHER, K. F. Baked starch foams: Starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. **Industrial Crops and Products**, v. 16, n. 1, p. 69–79, 2002.
- SJOQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and Water Absorption Behavior of Foamed Potato Starch. **Journal of Cellular Plastics**, v. 46, n. 6, p. 497–517, 2010.
- SJÖSTROM, E. **Wood Polysaccharides** in Wood Chemistry – Fundamentals and Applications, Academic Press, INC. Cap 3, pp. 51-70. 1993.
- SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos**. 2014.
- SOBRAL, L. F.; BARRETO, M. C. V.; DA SILVA, A. J.; DOS ANJOS, J. L. **Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), 2015.
- SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. **Biodegradable films based on biopolymers for food industries**. In M. L. Passos & C. P. Ribeiro (Eds.), *Innovation in Food Engineering: New techniques and products* (pp. 511–537). Boca Raton: CRC Press. 2010.
- SOUZA, D. M. G. DE; LOBATO, E. **Correção do solo**. In: SOUSA, D. M. G. de; LOBATO,

E. (Ed.). Cerrado: correção do solo e adubação. 2. Ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, p. 81 – 96. 2004.

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.

SPIGNO, G. et al. Influence of cultivar on the lignocellulosic fractionation of grape stalks. **Industrial Crops and Products**, v. 46, p. 283–289, 2013.

SPIGNO, G.; PIZZORNO, T.; DE FAVERI, D. M. Cellulose and hemicelluloses recovery from grape stalks. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4329–4337, 2008.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia de reciclagem de polímeros. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

STEVENS, E. S.; KLAMCZYNSKI, A.; GLENN, G. M. Starch-lignin foams. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 311–320, 2010.

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias). Universidade de Caxias do Sul, 2015.

SUTTIWIJITPUKDEE, N.; SATO, H.; ZHANG, J.; HASHIMOTO, T.; OZAKI, Y. Intermolecular interactions and crystallization behaviors of biodegradable polymer blends between poly (3-hydroxybutyrate) and cellulose acetate butyrate studied by DSC , FT-IR , and WAXD. **Polymer**, v. 52, n. 2, p. 461–471, 2011.

SVAGAN, A. J.; AZIZI SAMIR, M. A. S.; BERGLUND, L. A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2556–2563, 2007.

TAURINO, R.; POZZI, P.; ZANASI, T. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. **Waste Management**, v. 30, n. 12, p. 2601–2607, 2010.

TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese (Doutorado em Ciência). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2017.

TUMWESIGYE, K. S.; OLIVEIRA, J. C.; SOUSA -GALLAGHER, M. J. Integrated sustainable process design framework for cassava biobased packaging materials: Critical review of current challenges, emerging trends and prospects. **Trends in Food Science & Technology**, v. 56, p. 103–114, 2016.

ULMAN, A. **An Introduction to Ultrathin Organic films from Langmuir-Blodgett to Self- Assembly**. Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, p. 48-58, 1991 . p. 1991, 1991.

VAN DER MAAREL, M. J. E. C.; VAN DER VEEN, B.; UITDEHAAG, J. C. M.; LEEMHUIS, H.; DIJKHUIZEN, L. Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family. **Journal of Biotechnology**, v. 94, n. 2, p. 137–155, 2002.

- 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.
- VAN SOEST, P. J.. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. II. A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin. **JOURNAL OF THE A.O.A.C.**, v. 46, n. 5, p. 829–835, 1963.
- VAN TUIL, R. et al. **Properties of biobased packaging materials**. In C. J. Weber (Ed.), *Biobased packaging materials for the food industry* (p. 13–44). Frederiksberg: The Royal Veterinary and Agricultural University. p. 2000, 2000.
- VARGAS-TORRES, A.; PALMA-RODRIGUEZ, H. M.; BERRIOS, J. J.; GLENN, G.; SALGADO-DELGADO, R.; OLARTE-PAREDES, A.; PRIETO-MENDEZ, J.; HERNANDEZ-URIBE, J. P. Biodegradable baked foam made with chayotextle starch mixed with plantain flour and wood fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45565, p. 1–8, 2017.
- VARTIAINEN, J.; VÄHÄ-NISSI, M.; HARLIN, A. Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications—A Review of Recent Developments. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, n. 10, p. 708–718, 2014.
- 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.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: Effect of additives and deacetylated xanthan gum. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 2, p. 341–349, 2005.
- 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. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 87, n. 1, p. 1302–1310, 2012.
- VERCELHEZE, A. E. S.; OLIVEIRA, A. L. M.; REZENDE, M. I.; MULLER, C. M. O.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Physical Properties, Photo- and Bio-degradation of Baked Foams Based on Cassava Starch, Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 266–274, 2013.
- VILLAR, M. A.; BARBOSA, S. E.; GARCÍA, M. A.; CASTILLO, L. A.; LÓPEZ, O. V. **Starch-Based Materials in Food Packaging**. Elsevier, 2017.
- WANG, N.; YU, J.; CHANG, P. R.; MA, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 109–118, 2008.
- WANG, Y. J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 3, p. 207–217, 2003.
- WILLETT, J. L. **Starch in polymer compositions**. In: BeMiller J, Whistler R, editors. *Starch chemistry and technology*. New York: Academic Press; p. 715–743. 2009.
- WOKADALA, O. C.; EMMAMBUX, N. M.; RAY, S. S. Inducing PLA / starch compatibility

through butyl-etherification of waxy and high amylose starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 216–224, 2014.

WOLFF, I. A.; DAVIS, H. A.; CLUSKEY, J. E.; GUNDRUM, L. J.; RIST, C. E. Preparation of Films from Amylose. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, n. 4, p. 915–919, 1951.

XU, F.; SUN, R.; ZHAI, M.; SUN, J.; JIANG, J.; ZHAO, G. Comparative Study of Three Lignin Fractions Isolated from Mild Ball-Milled *Tamarix austromogoliac* and *Caragana sepium*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 1158–1168, 2008.

XU, Y., SCALES, A.; JORDAN, K.; KIM, C.; SISMOUR, E. Starch nanocomposite films incorporating grape pomace extract and cellulose nanocrystal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 6, 2017.

XU, Y. X.; DZENIS, Y.; HANNA, M. A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 3, p. 361–368, 2005.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006.

ZARE, Y. Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 598–604, 2013.

ZHANG, J.-F.; SUN, X. Biodegradable Foams of Poly(lactic acid)/Starch. I. Extrusion Condition and Cellular Size Distribution. **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2007.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 1, 2010.

ZHOU, C.-H. (CLAYTON); BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y.; LU, G. Q. (MAX). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p. 527–549, 2008.

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.

APÊNCIDE A

Esta seção apresenta as tabelas ANOVA das variáveis de resposta obtidas através da aplicação do planejamento experimental para a modelagem estatística das espumas à base de amido (seção 4.4).

Tabela A.1: Análise de variância (ANOVA) para tensão de ruptura das espumas à base de amido de mandioca com engaçõ de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Glicerol (L)	1	2,567	2,567	32,373	0,004*
Glicerol (Q)	1	1,555	1,555	19,619	0,011*
Granulometria (Q)	1	0,774	0,774	9,770	0,035*
Glicerol (L) e Granulometria (L)	1	0,686	0,686	8,652	0,042*
Engaçõ de uva (L) e Granulometria (L)	1	1,001	1,001	12,632	0,023*
Falta de ajuste	9	2,371	0,263	3,322	0,129
Erro puro	4	0,317	0,079		
Soma dos quadrados total	18	9,027			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

Tabela A.2: Análise de variância (ANOVA) para alongação das espumas à base de amido de mandioca com engaçó de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Glicerol (L)	1	5,095	5,095	180,080	0,0001*
Glicerol (Q)	1	1,658	1,658	58,610	0,0015*
Engaçó de uva (L)	1	0,422	0,422	14,937	0,0180*
Engaçó de uva (Q)	1	0,236	0,236	8,360	0,0444*
Granulometria (Q)	1	0,609	0,609	21,554	0,0097*
Glicerol (L) e Engaçó de uva (L)	1	0,243	0,243	8,597	0,0427*
Falta de ajuste	8	1,551	0,193	6,852	0,0402*
Erro puro	4	0,113	0,028		
Soma dos quadrados total	18	9,492			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

Tabela A.3: Análise de variância (ANOVA) para módulo de elasticidade das espumas à base de amido de mandioca com engaçó de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Glicerol (L)	1	34943,06	34943,06	68,983	0,001*
Engaço de uva (L) e Granulometria (L)	1	6176,16	6176,16	12,192	0,025*
Falta de ajuste	12	8529,42	710,78	1,403	0,401
Erro puro	4	2026,15	506,54		
Soma dos quadrados total	18	51674,79			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

Tabela A.4: Análise de variância (ANOVA) para ângulo de contato das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Glicerol (Q)	1	200,399	200,398	16,931	0,014*
Granulometria (Q)	1	158,387	158,387	13,381	0,021*
Glicerol (L) e Granulometria (L)	1	141,540	141,540	11,958	0,025*
Falta de ajuste	11	515,723	46,883	3,961	0,097
Erro puro	4	47,344	11,835		
Soma dos quadrados total	18	1115,763			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

Tabela A.5: Análise de variância (ANOVA) para densidade aparente das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Glicerol (L)	1	0,00002	0,00002	0,0371	0,856
Glicerol (Q)	1	0,00055	0,00055	1,0470	0,364
Engaço de uva (L)	1	0,00092	0,00092	1,7447	0,257
Engaço de uva (Q)	1	0,00024	0,00024	0,4602	0,534
Granulometria (L)	1	0,00006	0,00006	0,1269	0,739
Granulometria (Q)	1	0,00082	0,00082	1,5628	0,279
Glicerol (L) e Engaço de uva (L)	1	0,00014	0,00014	0,2724	0,629
Glicerol (L) e Granulometria (L)	1	0,00024	0,00024	0,4563	0,536
Engaço de uva (L) e Granulometria (L)	1	0,00000	0,00000	0,0009	0,976
Falta de ajuste	5	0,00054	0,00010	0,2048	0,943
Erro puro	4	0,00212	0,00053		
Soma dos quadrados total	18	0,00579			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

Tabela A.6: Análise de variância (ANOVA) para capacidade de absorção de água das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva.

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor-F	Valor-p
Engaço de uva (L)	1	4120,922	4120,922	49,166	0,002*
Granulometria (L)	1	874,766	874,766	10,436	0,031*
Falta de ajuste	12	3526,137	293,845	3,505	0,118
Erro puro	4	335,263	83,816		
Soma dos quadrados total	18	8857,088			

Variáveis com * são consideradas significantes com 95 % de confiança.

APÊNDICE B

Este apêndice apresenta os resultados para a análise do caráter hidrofílico das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva.

O ângulo de contato, utilizado para medir o caráter hidrofílico de espumas à base de amido, representa o valor em graus que uma substância líquida, como a água, forma com a superfície da amostra. Estas medidas são dependentes da constituição e da rugosidade do material, do tipo de solvente utilizado, entre outros (DA SILVA et al., 2007). Na Tabela B.1 estão os resultados obtidos para a análise do caráter hidrofílico das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva, bem como para o EPS.

A diferenciação quantitativa entre superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas é feita com base no valor do ângulo de contato (θ). Se $\theta > 90^\circ$, o material é considerado hidrofóbico; se $\theta < 65^\circ$, o material é dito hidrofílico (ULMAN, 1991). Todas as amostras de espumas preparadas segundo o planejamento experimental apresentaram valores de ângulo de contato superiores a 90° , indicando o caráter hidrofóbico, mesmo após 1,5 minuto de contato da gota de água com a superfície da amostra, à exceção das amostras das corridas 12 e 14 (Tabela B.1). As amostras de EPS não apresentaram variação do ângulo de contato entre os tempos avaliados, entretanto, este valor foi inferior a 90° .

O maior valor de ângulo de contato foi obtido para as amostras da corrida 18 tanto imediatamente após pingar a gota quanto após 1,5 minuto (123° e 119° , respectivamente). Isto pode ter acontecido devido à menor granulometria do engaço de uva ($\varnothing < 0,18$ mm) utilizada na preparação desta amostra, proporcionando uma superfície mais homogênea. Inicialmente (tempo zero), todas as amostras apresentaram ângulo de contato superior ao do EPS. Somente as amostras da corrida 18 apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) com relação ao EPS, tanto no tempo zero quanto após 1,5 minuto.

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela B.1 é possível concluir que quantidades intermediárias de glicerol proporcionaram os maiores valores de ângulo de contato e a quantidade de engaço de uva adicionada à formulação não foi uma variável determinante para os resultados.

Tabela B.1: Ângulo de contato medido imediatamente e após 1,5 minuto de contato da gota de água destilada com a superfície das espumas à base de amido de mandioca com adição de engaço de uva e do EPS.

Corrida	Ângulo de contato (°)	
	0 min	1,5 min
1	105 ± 0 ^{a,b,A}	97 ± 0 ^{b,B}
2	110 ± 1 ^{a,b,A}	108 ± 1 ^{a,b,B}
3	102 ± 4 ^{a,b,A}	95 ± 5 ^{a,b,A}
4	108 ± 1 ^{a,b,A}	101 ± 5 ^{a,b,A}
5	102 ± 3 ^{a,b,A}	96 ± 1 ^{a,b,A}
6	112 ± 17 ^{a,b,A}	105 ± 17 ^{a,b,A}
7	107 ± 10 ^{a,b,A}	96 ± 19 ^{a,b,A}
8	106 ± 1 ^{a,b,A}	102 ± 1 ^{a,b,A}
9	102 ± 8 ^{a,b,A}	97 ± 9 ^{a,b,A}
10	110 ± 8 ^{a,b,A}	100 ± 1 ^{a,b,A}
11	109 ± 9 ^{a,b,A}	93 ± 10 ^{a,b,A}
12	91 ± 7 ^{b,A}	85 ± 7 ^{b,A}
13	116 ± 5 ^{a,b,A}	111 ± 5 ^{a,b,A}
14	90 ± 1 ^{b,A}	82 ± 0 ^{b,B}
15	96 ± 7 ^{a,b,A}	92 ± 6 ^{a,b,A}
16	108 ± 6 ^{a,b,A}	99 ± 1 ^{a,b,A}
17	103 ± 13 ^{a,b,A}	100 ± 12 ^{a,b,A}
18	123 ± 9 ^{a,A}	119 ± 6 ^{a,A}
19	104 ± 12 ^{a,b,A}	98 ± 11 ^{a,b,A}
EPS	86 ± 4 ^{b,A}	86 ± 4 ^{b,A}

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

Um aumento no caráter hidrofóbico de espumas à base de amido também foi observado por Vargas-Torres *et al.* (2017) para amostras incorporadas com fibra de madeira.

O maior valor de ângulo de contato (122°) foi observado para amostras com elevado teor de fibra, 18 %. As fibras possuem maior porção cristalina e, portanto, maior resistência ao efeito das moléculas de água devido à sua alta eficiência de empacotamento (VARGAS-TORRES et al., 2017). Diversos autores relataram que a porção cristalina de polímeros tem papel importante na absorção de água (FIEDOROWICZ; PARA, 2006; WANG; WANG, 2003) e desta forma, o uso de fibras na preparação de espumas à base de amido poderia ter aumentado a porção cristalina da amostra, melhorando suas propriedades hidrofóbicas (VARGAS-TORRES et al., 2017).

APÊNDICE C

Este apêndice apresenta os resultados para a análise de capacidade de absorção de água (CAA) das espumas à base de amido com adição de engaço de uva desenvolvidas segundo o planejamento experimental.

Na Tabela C.1 estão relacionados os resultados obtidos para os ensaios de CAA das espumas à base de amido de mandioca com engaço de uva, bem como para o EPS comercial. De forma geral, os resultados mostram que houve aumento da CAA das amostras quanto maior o tempo de imersão. A CAA pode estar relacionada à densidade das espumas, uma vez que espumas mais densas tendem a absorver menos água devido a menor quantidade de espaços vazios em seu interior (STOFFEL, 2015). Entretanto, como mencionado anteriormente neste trabalho, a densidade das espumas de amido de mandioca com engaço de uva não apresentou variação expressiva ($0,17 \text{ g cm}^{-3}$ a $0,25 \text{ g cm}^{-3}$). Desta forma, não é possível concluir que a variação da CAA das amostras ocorreu devido a diferenças na densidade das espumas.

Para tempo de análise de 1 minuto, a CAA das espumas variou de 19,9 % (corrida 9) a 38,5 % (corrida 19). Estes valores foram similares aos observados por Da Silva *et al.* (2013) para espumas de amido de mandioca com incorporação de celulose bacteriana. Para tempos de análise de 1 e 5 minutos, a espuma preparada a partir da formulação com resíduo na maior granulometria apresentou maior CAA. Isto pode ter acontecido devido aos componentes estruturais, como lignina e polissacarídeos (celulose e hemicelulose), que apresentam capacidade de hidratação (MOURE *et al.*, 2006), e podem estar presentes em maiores quantidades nas frações de maiores granulometrias no engaço de uva (PUJOL *et al.*, 2013), favorecendo a maior CAA destas amostras.

É possível observar que o teor de glicerol incorporado às formulações influenciou pouco esta propriedade nestes tempos de análise, uma vez que a formulação com maior incorporação de glicerol (corrida 15) apresentou CAA de 24,6 % em 1 minuto e 51 % em 5 minutos, enquanto a formulação com menor adição do plastificante (corrida 14) exibiu 32,9 % e 59 % de CAA para 1 e 5 minutos de análise, respectivamente, e não foram observadas diferenças significativas entre estes valores.

Para 10 minutos de análise, formulações com menores porcentagens de glicerol e maiores granulometrias do engaço de uva apresentaram maiores valores de CAA, como pode

ser observado para as corridas 10 e 16, cujas CAA foram 91 % e 89 %, respectivamente. Após 10 minutos de análise, pôde-se perceber a maior influência da presença das fibras provenientes do engaço de uva na CAA das espumas. Comparando os resultados obtidos para as corridas 16 e 17, respectivamente as corridas com menor (1 % m/m) e maior (30 % m/m) adição de engaço de uva, percebe-se que com a incorporação de 1 % m/m de engaço, a CAA da amostra foi até 2,5 vezes maior do que aquela com 30 % m/m de engaço.

O tipo de fibra incorporado à matriz tem influência sobre a CAA. No estudo realizado por Cruz-Tirado *et al.* (2017), a incorporação de baixas concentrações de fibra de bagaço de cana-de-açúcar (5, 10 e 15%) proporcionou a obtenção de espumas à base de amido com CAA superior àquelas adicionadas com as mesmas concentrações de fibra de casca de aspargos. Além disso, espumas com elevadas concentrações de fibra de bagaço de cana-de-açúcar apresentaram CAA inferior àquelas produzidas com elevadas concentrações de fibra de casca de aspargo. Quando a proporção de fibra (fase cristalina) aumenta em um material à base de amido, a celulose presente na fibra provoca uma redução na CAA (GUAN; HANNA, 2006). Isso explica porque as espumas com maiores concentrações de fibra de bagaço de cana-de-açúcar, que contém em sua composição 23,69 % de celulose, apresentaram reduzida CAA quando comparadas a espuma controle e têm uma CAA mais baixa do que as espumas de amido com incorporação de altos conteúdos de fibra de casca de aspargo, que apresentam 16,18 % de celulose na composição.

O comportamento de sorção apresentado pelas espumas à base de amido pode ser atribuído ao mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo de água para os espaços internos formados durante o processamento do material (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013). O aumento do tamanho das células faz com que as espumas tenham maior capacidade de sorção de água nos espaços vazios, ou seja, o aumento da área de contato eleva as possibilidades de sorção de água pelo material (SJOQVIST; BOLDIZAR; RIGDAHL, 2010). Entretanto, é importante ressaltar que nos testes de absorção de água não se pode distinguir entre absorção de poros e absorção do material à base de amido em si. Provavelmente ambos os processos ocorrem de forma simultânea e com uma taxa elevada de absorção de água (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013).

No presente estudo, analisando os dados apresentados na Tabela C.1, formulações com menor adição de resíduo apresentaram maiores valores de CAA, principalmente para os maiores tempos analisados (30 e 60 minutos). Desta forma, pode-se concluir que o teor de

amido presente na formulação tem papel importante na CAA. Além disso, para todos os tempos analisados, o EPS apresentou CAA menor que todas as corridas do planejamento experimental, e estes valores não sofreram alterações significativas quanto maior foi o tempo de análise. Um dos fatores que podem ter sido responsáveis por este resultado é a composição do EPS, que apresenta baixos teores de umidade e não apresenta glicerol em sua formulação. Devido ao seu caráter higroscópico, o glicerol pode interagir fortemente com a água e facilmente se incorporar à rede de ligações de hidrogênio da matriz polimérica (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004), causando as CAA mais expressivas nas espumas à base de amido.

Tabela C.1: Capacidade de absorção de água (CAA) das espumas à base de amido de mandioca com engajo de uva obtidas por expansão térmica segundo planejamento experimental do tipo composto central e do EPS.

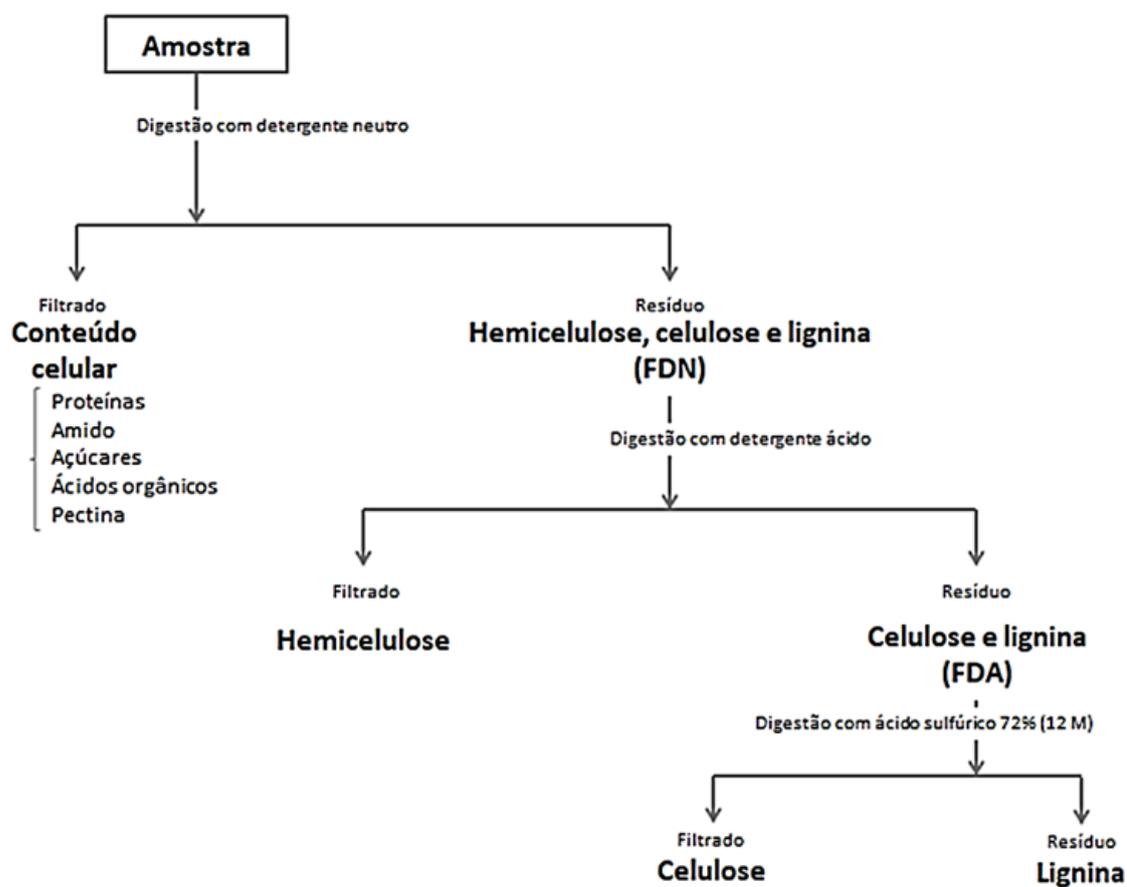
Corrida	CAA 1 min (%)	CAA 5 min (%)	CAA 10 min (%)	CAA 20 min (%)	CAA 30 min (%)	CAA 60 min (%)
1	22,6 ± 1,3 ^{c,d,D}	44 ± 0 ^{a,b,C}	54 ± 1 ^{c,C}	73 ± 3 ^{b,c,B}	80 ± 11 ^{c,d,B}	105 ± 4 ^{d,e,A}
2	26,3 ± 2,2 ^{b,c,d,D}	44 ± 4 ^{b,C,D}	62 ± 11 ^{c,B,C}	73 ± 9 ^{b,c,B}	91 ± 8 ^{c,d,A,B}	119 ± 20 ^{d,e,A}
3	25,2 ± 0,6 ^{b,c,d,C}	45 ± 5 ^{a,b,B}	56 ± 3 ^{c,B}	78 ± 10 ^{b,c,A}	80 ± 6 ^{c,d,A}	94 ± 7 ^{d,e,A}
4	29,0 ± 2,3 ^{b,c,D}	49 ± 7 ^{a,b,C}	64 ± 9 ^{b,c,C}	85 ± 1 ^{b,c,B}	100 ± 7 ^{b,c,B}	120 ± 3 ^{d,e,A}
5	28,2 ± 1,5 ^{b,c,d,D}	50 ± 9 ^{a,b,C,D}	75 ± 18 ^{a,b,c,B,C}	85 ± 11 ^{b,c,A,B}	95 ± 12 ^{b,c,d,A,B}	112 ± 15 ^{d,e,A}
6	29,6 ± 3,2 ^{b,c,E}	53 ± 2 ^{a,b,D,E}	74 ± 5 ^{a,b,c,C,D}	101 ± 4 ^{b,c,B}	98 ± 13 ^{b,c,B,C}	180 ± 16 ^{b,c,A}
7	22,4 ± 2,1 ^{c,d,E}	51 ± 11 ^{a,b,D}	64 ± 4 ^{b,c,C,D}	78 ± 8 ^{b,c,C}	99 ± 2 ^{b,c,B}	123 ± 4 ^{c,d,e,A}
8	25,8 ± 4,0 ^{b,c,d,E}	45 ± 8 ^{a,b,D,E}	63 ± 9 ^{b,c,C,D}	75 ± 4 ^{b,c,B,C}	85 ± 7 ^{c,d,A,B}	99 ± 9 ^{d,e,A}
9	19,9 ± 1,6 ^{d,D}	40 ± 2 ^{b,C}	52 ± 7 ^{c,B,C}	67 ± 7 ^{c,B}	62 ± 11 ^{d,B}	91 ± 3 ^{e,A}
10	27,7 ± 1,9 ^{b,c,d,D}	58 ± 5 ^{a,b,C,D}	91 ± 10 ^{a,B,C}	93 ± 9 ^{b,c,B,C}	130 ± 16 ^{a,b,B}	199 ± 39 ^{a,b,A}
11	27,8 ± 4,0 ^{b,c,d,C}	54 ± 11 ^{a,b,C}	57 ± 4 ^{c,C}	89 ± 12 ^{b,c,B}	102 ± 10 ^{b,c,B}	152 ± 10 ^{b,c,d,e,A}
12	28,2 ± 4,5 ^{b,c,d,D}	51 ± 5 ^{a,b,C}	73 ± 5 ^{a,b,c,B}	73 ± 8 ^{b,c,B}	93 ± 9 ^{c,d,A}	100 ± 1 ^{d,e,A}
13	25,7 ± 2,2 ^{b,c,d,E}	37 ± 2 ^{b,D,E}	59 ± 9 ^{c,C,D}	66 ± 6 ^{c,B,C}	86 ± 15 ^{c,d,A,B}	90 ± 7 ^{e,A}
14	32,9 ± 4,1 ^{a,b,E}	59 ± 2 ^{a,b,D}	77 ± 0 ^{a,b,c,C,D}	92 ± 8 ^{b,c,B,C}	109 ± 9 ^{b,c,B}	152 ± 15 ^{b,c,d,A}
15	24,6 ± 1,4 ^{b,c,d,E}	51 ± 5 ^{a,b,C}	59 ± 10 ^{c,C}	90 ± 3 ^{b,c,B}	94 ± 9 ^{c,d,B}	118 ± 15 ^{d,e,A}
16	32,5 ± 1,0 ^{a,b,C}	57 ± 6 ^{a,b,C}	89 ± 12 ^{a,b,B,C}	173 ± 42 ^{a,A}	162 ± 34 ^{a,A,B}	251 ± 60 ^{a,A}
17	27,2 ± 1,6 ^{b,c,d,C}	50 ± 9 ^{a,b,B,C}	51 ± 8 ^{c,B,C}	72 ± 12 ^{b,c,A,B}	82 ± 5 ^{c,d,A,B}	102 ± 23 ^{d,e,A}
18	29,1 ± 2,8 ^{b,c,D}	58 ± 11 ^{a,b,C,D}	60 ± 4 ^{c,B,C,D}	96 ± 5 ^{b,c,B,C}	104 ± 9 ^{b,c,A,B}	145 ± 37 ^{b,c,d,e,A}
19	38,5 ± 5,9 ^{a,D}	66 ± 16 ^{a,C}	73 ± 5 ^{a,b,c,C}	107 ± 13 ^{b,B}	129 ± 10 ^{a,b,A,B}	143 ± 2 ^{b,c,d,e,A}
EPS	2,1 ± 0,7 ^{e,B}	4 ± 1 ^{c,B}	3 ± 1 ^{d,B}	3 ± 0 ^{d,B}	3 ± 0 ^{e,B}	7 ± 0 ^{f,A}

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

ANEXO 1

Na Figura An.1 está apresentado o fluxograma da análise de determinação do teor de celulose, hemicelulose e lignina (fibra insolúvel) para a caracterização do engaço de uva.

Figura An.1: Etapas do procedimento de obtenção do teor de celulose, hemicelulose e lignina (fibra insolúvel) dos engaços de uva.



Fonte: Adaptado de Moller (2017).