

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

Alternativas para a redução da hidrofiliabilidade de espumas à base de amido: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento

Caroline Martins Machado

Porto Alegre
2020

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

Alternativas para a redução da hidrofiliabilidade de espumas à base de amido: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento

Caroline Martins Machado

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.
Área de concentração: Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias

Orientadora:

Prof^a. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Co-orientadora:

Dra. Patrícia Benelli

Porto Alegre

2020

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 Tese de Doutorado *Alternativas para a redução da hidrofobicidade de espumas à base de amido: adição de película de amendoim, modificação química e aplicação de revestimento* elaborada por Caroline Martins Machado, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora

Prof.^a Dra. Daiana de Souza

Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch Dos Santos

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

Agradecimentos

À professora Dra. Isabel Cristina Tessaro e à Dra. Patrícia Benelli pelas oportunidades, orientação e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Maria Alejandra García e Florencia Versino do *Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos* (CIDCA) da Universidade Nacional de La Plata (UNLP) por terem compartilhado o conhecimento e auxiliado na realização de algumas análises, como cor e FTIR.

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela disponibilização da estrutura e auxílio na realização de algumas análises

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

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

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS por possibilitar a realização das análises de Difração de raios X e análise granulométrica. Ao Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da UFRGS pela disponibilização da estrutura para a realização das medidas de ângulo de contato.

Ao Laboratório de Nutrição Animal (LNA) da UFRGS pelas análises para determinação da composição química da matéria-prima.

Aos colegas do LASEM, LATEM e LPR.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio.

Resumo

Materiais expandidos à base de amido, também conhecidos como espumas de amido, têm sido propostos como alternativa ao uso do poliestireno expandido (EPS). No entanto, esses materiais possuem limitações, principalmente relacionadas à hidrofobicidade, o que dificulta a aplicação em diferentes áreas. Diante disso, diferentes alternativas foram avaliadas a fim de reduzir a hidrofobicidade dessas espumas. Uma dessas alternativas é a utilização de resíduos agroindustriais que possuam principalmente fibras, proteínas e lipídios em sua composição. Nesse contexto, tem-se a película de amendoim, a qual possui mais de 60 % de sua composição em lipídios, proteínas e fibras lignocelulósicas, e sua adição pode resultar em alterações nas propriedades das espumas em comparação a espumas à base de amido sem esse componente. Foram desenvolvidas espumas com diferentes concentrações de amido de mandioca, película de amendoim e glicerol, como plastificante, definidas a partir de um planejamento de misturas de três componentes com restrições. As espumas foram obtidas por termoprensagem e foi avaliado o efeito e as interações dos componentes nas propriedades mecânicas (ensaios de flexão) e na capacidade de absorção de água (CAA), nos tempos de 1 e 30 min. A função desejabilidade foi aplicada a fim de otimizar a formulação para obtenção de uma espuma com menor afinidade pela água, mais flexível e mais resistente, e obteve-se como resposta uma formulação com 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % de glicerol (m/m), sob a massa de sólidos (amido de mandioca + película de amendoim). A espuma otimizada apresentou significativa redução na capacidade de absorção de água no tempo de 30 min (67 ± 7 %) em relação à espuma à base de amido de mandioca sem a presença de película de amendoim (245 ± 57 %). Também foi avaliado a modificação do amido de mandioca por esterificação (acetilação), em dois graus de substituição (GS), 0,5 e 1,5, a fim de verificar a influência de diferentes combinações de amido de mandioca nativo e amido acetilado (0 – 40 %, sob a massa de amido) na formulação otimizada. Os amidos acetilados apresentaram redução na temperatura e na entalpia de gelatinização, na solubilidade e no grau de inchamento, bem como perda da cristalinidade em comparação ao amido de mandioca nativo. As espumas com amido acetilado com GS igual a 0,5 apresentaram redução da CAA no tempo de 30 min, enquanto que para a espuma com amido acetilado com GS igual a 1,5 não foi observada diferença significativa em relação à espuma sem o amido modificado. A degradação das espumas contendo 30 % (m/m) de amido acetilado, independente do GS (0,5 ou 1,5), foi mais rápida do que da espuma otimizada contendo apenas amido nativo. Além disso, foi avaliado, para a redução da hidrofobicidade das espumas, a aplicação de revestimentos por imersão em uma solução contendo cera de abelha. As espumas revestidas (controle e otimizada) apresentaram redução da capacidade de absorção de água e da umidade de equilíbrio (em diferentes condições de umidade) e aumento do ângulo de contato. A alteração na hidrofobicidade das espumas revestidas resultou no aumento do tempo de degradação das amostras para cerca de 77 dias, mas, mesmo assim, esses materiais revestidos ainda podem ser considerados biodegradáveis. Com base nos resultados obtidos a aplicação de revestimentos contendo cera de abelha foi uma das alternativas mais promissoras e eficazes para a redução da hidrofobicidade dos materiais propostos, o que amplia suas possibilidades de aplicação em diferentes áreas.

Palavras-chave: Planejamento experimental; otimização; acetilação; degradação.

Abstract

Starch-based foams are proposed as alternative to the expanded polystyrene (EPS) use. These materials have drawbacks mainly related to high hydrophilicity, which difficult the broaden applications. In this way, different alternatives are used to reduce the hydrophilicity of the foams. The use of agro industrial waste is a potential alternative due to its composition regarding to fibers, proteins and lipids presence. In this context, the peanut skin emerges as alternative, since it has more than 60 % of its composition comprises lipids, protein and lignocellulosic fibers. These components may change foams properties compared to starch-foams without additives. Considering this, foams were developed with different content of cassava starch, peanut skin and glycerol as plasticizer. The effect of each component and their interactions on flexural mechanical properties and water absorption capacity (WAC), in 1 and 30 min, of the foams were evaluated applying a mixture experimental design, with constraints in component proportions, to develop the formulations and after the foams were obtained by thermopressing process. Desirability function was applied to optimize the formulation with lowest water affinity, more flexible and resistant, resulting in an optimized formulation consisted of 24 % (w/w) peanut skin and 13 % (w/w) glycerol, based on solids content. The optimized foam showed an important improvement in hydrophilicity indicated by a decrease in WAC at 30 min (67 ± 7 %), compared to starch-based foam without peanut skin (245 ± 57 %). Thereafter, chemical modification of the starch by esterification (acetylation) was evaluated, in two degrees of substitution (DS) of 0.5 and 1.5, in order to verify the influence of the blend of native cassava starch and acetylated cassava starch in different proportions (0 – 40 % of modified starch, based on starch mass) in optimized foam in terms of hydrophilicity. Acetylated starches showed a decrease in temperature and enthalpy of gelatinization, water solubility and swelling power, as well as loss of crystallinity compared to native starch. Acetylated starch foams with DS = 0.5 showed a decrease in WAC for 30 min, whereas for acetylated starch foams with DS = 1.5 no significant difference was observed, at this time, compared to the foam without modified starch. The degradation of foams containing 30 % (w/w) of acetylated starch, regardless of DS (0.5 or 1.5), was faster than optimized foam obtained only with native starch. In addition, the application of coatings by immersion in a solution containing beeswax was evaluated to reduce the hydrophilicity of the foams. The coated foams (control and optimized) showed a reduction in water absorption capacity and equilibrium moisture content in different humidity conditions and an increase in contact angle. The change in the hydrophilicity of the coated foams resulted in an increase in the degradation time of the samples to about 77 days, but these coated materials can still be considered biodegradable. Based on the results obtained, the application of coatings containing beeswax was one of the most promising and effective alternatives for reducing the hydrophilicity of the proposed materials, which expands their possibilities of application in different areas.

Keywords: Experimental design; optimization; starch acetylation; degradation.

Lista de figuras

Figura 1.1 – Esquema geral das etapas para o desenvolvimento da tese.	5
Figura 1.2 - Esquema detalhado das etapas para o desenvolvimento da tese.	6
Figura 1.2 - Esquema detalhado das etapas para o desenvolvimento da tese (continuação).....	7
Figura 2.1 – Estrutura da: a) amilose e respectiva conformação helicoidal e b) da amilopectina e seu formato de ramificações.	10
Figura 2.2 - Difrátogramas de raios X dos padrões de cristalinidade do tipo A, B, C e V de diferentes tipos de amido.	12
Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo de gelatinização do amido.	14
Figura 2.4 - Representação da transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação.	15
Figura 2.5 - Estrutura química e sítios reativos das cadeias de: a) amilose e b) amilopectina.	19
Figura 2.6 - Possíveis sítios para substituição, carbonos 2, 3 e 6 na unidade de anidroglicose.	23
Figura 2.7 – Representação do mecanismo da reação de modificação química do amido por acetilação, utilizando anidrido acético.	25
Figura 2.8 - Representação da estrutura química do ácido tartárico.	25
Figura 2.9 - Esquema do processo de termoprensagem para o desenvolvimento de espumas à base de amido.	29
Figura 2.10 - Estruturas químicas do: a) amido e b) glicerol, e c) representação esquemática das ligações de hidrogênio no amido plastificado com glicerol.	33
Figura 2.11 – Espaço experimental simples para uma formulação com: a) três componentes e b) quatro componentes.	46
Figura 2.12 - Representação da região experimental de um planejamento de misturas com restrições inferiores e superiores nas proporções dos componentes.	48
Figura 3.1 - Representação do cálculo do índice de cristalinidade (X_c), utilizando o <i>software Origin 8.0</i> . A área hachurada corresponde à região cristalina (A_c), onde se encontram os picos.	72
Figura 3.2 - Representação do sistema de cores da escala CIELab.....	76
Figura 4.1 - Análise granulométrica das partículas de película de amendoim.....	81
Figura 4.2 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de glicerol foi mantida constante (0,01): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	88

Figura 4.3 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de água foi mantida constante (0,49): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	89
Figura 4.4 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de amido foi mantida constante (0,34): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	91
Figura 4.5 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de película de amendoim foi mantida constante (0,01): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.	92
Figura 4.6 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Resistência à flexão. A região analisada experimentalmente é delimitada pelos pontos apresentados.	100
Figura 4.7 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: alongação. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	101
Figura 4.8 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	102
Figura 4.9 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Capacidade de absorção de água (CAA) no tempo de 1 min. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.	103
Figura 4.10 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Capacidade de absorção de água no tempo de 30 min. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.....	104
Figura 4.11 - Perfis dos valores preditos e da função desejabilidade das variáveis de resposta analisadas.	105
Figura 4.12 – Perfil de a-b) TG e c-d) DTG do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.	109
Figura 4.13 – I- Imagens das amostras das espumas. II- MEV da superfície das espumas com um aumento de 30x. III-MEV da seção transversal das espumas em um aumento de 25x e 300x: a) espuma controle e b) espuma otimizada.	113
Figura 4.14 - Módulo de armazenamento das espumas desenvolvidas a partir das formulações controle e otimizada.....	115
Figura 4.15 - Gráfico de <i>tan delta</i> em função da temperatura das espumas: a) controle e b) otimizada.	116

Figura 4.16 - FTIR do amido de mandioca nativo, da película de amendoim e das espumas controle e otimizada: a) região de 3800 – 3000 cm ⁻¹ corresponde área I do espectro; b) região de 3000 - 2750 cm ⁻¹ corresponde área II do espectro; c) região de 1780 - 1480 cm ⁻¹ corresponde área III do espectro; d) região de 1200 - 800 cm ⁻¹ corresponde área IV do espectro.	118
Figura 4.17 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das espumas controle e otimizada, a 25 °C.....	124
Figura 4.18 - Fotografias e média dos ângulos de contato obtidos após diferentes tempos de contato entre a gota de água deionizada e a amostra: a) controle e b) otimizada.....	126
Figura 4.19 - Imagens dos ensaios de degradação das espumas desenvolvidas a partir das formulações: a) controle e b) otimizada.....	128
Figura 4.20 - Morfologia da superfície das espumas com um aumento de 100x e voltagem de aceleração de 5 kV: a) espuma controle sem glicerol (C-0GLI), b) espuma com 24 % (m/m) de película de amendoim sem glicerol (24PA-0GLI), c) espuma controle com 13 % de glicerol (C-13GLI) e d) espuma otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA-13GLI).....	131
Figura 4.21 - Morfologia da seção transversal das espumas com um aumento de 25x e voltagem de aceleração de 5 kV: a) espuma controle sem glicerol (C-0GLI), b) espuma com 24 % (m/m) de película de amendoim sem glicerol (24PA-0GLI), c) espuma controle com 13 % de glicerol (C-13GLI) e d) espuma otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA-13GLI).....	132
Figura 4.22 – Perfil e índice de cristalinidade: a) amido de mandioca nativo, b) amido de mandioca acetilados com grau de substituição de: 0,5 e c) amido de mandioca acetilados com grau de substituição de 1,5.....	137
Figura 4.23 - Micrografias obtidas por MEV do a) amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição b) GS = 0,5 e c) GS = 1,5. Ampliação: 2.500x. Voltagem de aceleração de 5 kV.	140
Figura 4.24 - Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5: a) região de 3800 – 3000 cm ⁻¹ , corresponde área I do espectro; b) região de 1800 - 1500 cm ⁻¹ , corresponde área II do espectro; c) região de 1480 - 1180 cm ⁻¹ , corresponde área III do espectro.....	141
Figura 4.25 - Seção transversal, obtida por MEV, das espumas com diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado (0 a 40 %), além de 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol, sob a massa de sólidos.	146
Figura 4.26 - Degradação das espumas 30 % (m/m, sob a massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de: a) 0,5 e b) 1,5, adicionado na formulação com 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol.	150
Figura 4.27 - Imagem das amostras controle: a) revestidas com diferentes solventes e b) após a imersão em solução de iodo. A solução de revestimento foi composta por 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente: I – controle (sem revestimento), II – acetato de etila, III – acetona, IV – etanol e V – hexano.	153

Figura 4.28 - Morfologia da superfície das espumas: a) controle e b) otimizada. I – MEV da superfície das espumas sem revestimento com um aumento de 100x. II e III – MEV da superfície das espumas com revestimento à base de cera de abelha, aumento de 100x e 700x, respectivamente. Voltagem de aceleração: 5 kV.	159
Figura 4.29 – FTIR: a) cera de abelha e das espumas: b) controle e c) otimizada, antes e após a aplicação do revestimento à base de cera de abelha.	160
Figura 4.30 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das espumas controle e otimizada sem e com revestimento à base de cera de abelha, a 25 °C.	162
Figura 4.31 - Ângulo de contato (°) das espumas (controle e otimizada) antes e após a aplicação do revestimento contendo cera de abelha.	165
Figura 4.32 - Imagens das amostras das espumas a) controle e b) otimizada com revestimento à base de cera de abelha durante os ensaios de degradação.	166

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Principais características das frações de amilose e de amilopectina. ..	10
Tabela 2.2 - Características e propriedades dos amidos de mandioca, milho e trigo.	12
Tabela 2.3 - Intervalo da temperatura de gelatinização para amido de diferentes fontes: mandioca, batata, milho e trigo.....	13
Tabela 2.4 - Especificações gerais do amido de mandioca nativo para comercialização.....	16
Tabela 2.5 - Exemplo de fatores que afetam a modificação química do amido.	18
Tabela 2.6 - Principais características de diferentes tipos de cera.....	40
Tabela 2.7 - Propriedades físicas de alguns compostos orgânicos que podem ser compatíveis com a cera de abelha.....	42
Tabela 3.1 - Delineamento experimental para avaliação da viscosidade das pastas de amido para o desenvolvimento de espumas, contendo amido de mandioca, água, película de amendoim e glicerol como componentes principais, em termos de proporções reais e de pseudocomponentes.....	59
Tabela 3.2 - Delineamento experimental para determinação da formulação ótima para o desenvolvimento de espumas, contendo amido de mandioca, película de amendoim e glicerol como componentes principais, em termos de proporções reais e de pseudocomponentes.	60
Tabela 3.3 - Umidade relativa de equilíbrio de soluções saturadas de sais a 25 °C.	67
Tabela 3.4 - Condições de reação para a modificação do amido de mandioca em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.	69
Tabela 4.1 - Teor de amilose e amilopectina, umidade e cinzas do amido de mandioca nativo.	80
Tabela 4.2 - Composição química da película de amendoim utilizada para o desenvolvimento das espumas à base de amido.....	81
Tabela 4.3 – Coeficientes de regressão das variáveis de resposta e análise de variância dos modelos.....	84
Tabela 4.4 - Resultados experimentais das variáveis dependentes (propriedades de flexão – resistência à flexão, alongação e módulo de elasticidade e capacidade de absorção de água (CAA) nos tempos de contato com a água de 1 e 30 min) para as espumas desenvolvidas a partir de diferentes formulações.	95
Tabela 4.5 – Coeficientes de regressão das variáveis de resposta do planejamento de misturas de 3 componentes e análise de variância dos modelos.....	99
Tabela 4.6 - Validação dos modelos: valores preditos e observados das respostas da espuma desenvolvida a partir da formulação determinada através da função desejabilidade.	106
Tabela 4.7 - Parâmetros termogravimétricos do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.	110

Tabela 4.8 – Temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH_p) correspondente ao evento endotérmico do amido de mandioca, da película de amendoim e das espumas controle e otimizada, determinados por DSC.....	111
Tabela 4.9 - Número de onda (cm^{-1}) da deconvolução das bandas de FTIR na região de 1700 – 1500 cm^{-1} dos espectros do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.....	120
Tabela 4.10 - Densidade aparente, teor de umidade e propriedades de tração das espumas controle e otimizada.....	121
Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, a 25°C, das espumas controle e otimizada, e respectivos valores de R^2	125
Tabela 4.12 – Propriedades térmicas das espumas: controle sem glicerol (C – 0GLI), controle com 13 % de glicerol (C – 13GLI), com 24 % (m/m) de película de amendoim e sem glicerol (24PA - 0GLI) e otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA – 13GLI).....	130
Tabela 4.13 - Propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de flexão das espumas: controle sem glicerol (C – 0GLI), controle com 13 % de glicerol (C – 13GLI), com 24 % (m/m) de película de amendoim e sem glicerol (24PA - 0GLI) e otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA – 13GLI).	133
Tabela 4.14 - Grau de substituição e teor de grupos acetila do amido de mandioca esterificação nas condições de reação 1 e 2.....	134
Tabela 4.15 - Grau de inchamento e solubilidade do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca modificados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.	138
Tabela 4.16 - Relações das intensidades entre as bandas 995, 1022 e 1048 cm^{-1} obtidas por FTIR das amostras de amido de mandioca nativo e amido modificado com graus de substituição (GS) de 0,5 e 1,5.	142
Tabela 4.17 - Temperatura e entalpia de gelatinização e temperatura e entalpia (T_g , ΔH_g) correspondente ao evento endotérmico (T_p , ΔH_p), determinados por DSC, do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.....	143
Tabela 4.18 – Densidade aparente e propriedades mecânicas de flexão das espumas com 0 a 40 % (m/m, sob a massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 0,5 e 1,5, adicionado na formulação, além de 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol, sob a massa de sólidos.....	147
Tabela 4.19 – Capacidade de absorção de água (CAA) das espumas com 0 a 40 % (m/m, em relação à massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 0,5 e 1,5, adicionado na formulação com 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol.	149
Tabela 4.20 - Capacidade de absorção de água, no tempo de 30 min, das espumas revestidas a partir de uma solução com 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente (acetona, acetato de etila, etanol ou hexano).....	153
Tabela 4.21 - Parâmetros de cor das espumas controle e otimizada, com e sem revestimento à base de cera de abelha.....	156

Tabela 4.22 - Capacidade de absorção de água das espumas controle e otimizada, sem e com revestimentos à base de cera de abelha, nos tempos de 1 a 60 min. ..	157
Tabela 4.23 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, a 25 °C, das espumas controle e otimizada com e sem revestimento à base de cera de abelha, e respectivos valores de R ²	163
Tabela 4.24 - Propriedades mecânicas de flexão das espumas controle e otimizada sem e com revestimento à base de cera de abelha, após acondicionamento em diferentes condições de umidade relativa de 52 ± 5 e 90 ± 5 %.	164

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Objetivo geral.....	3
1.2 Objetivos específicos.....	3
2.3 Estrutura da tese.....	4
Capítulo 2 – Fundamentos teóricos e revisão bibliográfica	9
2.1 Amido.....	9
2.1.1 Amido de mandioca.....	15
2.2 Modificação química do amido	17
2.2.1 Eterificação.....	20
2.2.2 Hidrólise ácida.....	21
2.2.3 Oxidação	22
2.2.4 Esterificação.....	22
2.3 Espumas à base de amido	27
2.3.1 Plastificantes	31
2.3.2 Uso de resíduos agroindustriais como agentes de reforço	34
2.4 Revestimentos para as espumas à base de amido	37
2.5 Biodegradação.....	43
2.6 Planejamento de misturas	45
2.6.1 Função desejabilidade	48
2.7 Considerações finais.....	49
Capítulo 3 – Materiais e métodos.....	51
3.1 Materiais	51
3.2 Caracterização do amido de mandioca nativo	52
3.2.1 Teor de amilose e amilopectina.....	52
3.2.2 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis	53
3.2.3 Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)	53
3.3 Caracterização da película de amendoim.....	54
3.3.1 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis	54
3.3.2 Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)	54
3.3.3 Determinação do teor lipídios.....	54
3.3.4 Determinação do teor de proteínas	55
3.3.5 Determinação do teor de fibras insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina).....	56

3.3.6 Análise granulométrica.....	56
3.4 Planejamento experimental de misturas	57
3.4.1 Etapa I - Planejamento de misturas de 4 componentes para definição da faixa de viscosidade da formulação	57
3.4.2 Etapa II - Planejamento de misturas de 3 componentes para otimização da formulação e desempenho das espumas.....	59
3.5 Determinação da viscosidade aparente das pastas à base de amido	62
3.6 Preparação das formulações e das espumas à base de amido	62
3.7 Caracterização das espumas à base de amido	63
3.7.1 Propriedades mecânicas	63
3.7.2 Capacidade de absorção de água.....	64
3.7.3 Propriedades térmicas	64
3.7.4 Morfologia.....	65
3.7.5 Análise térmica dinâmico-mecânica	65
3.7.6 Estrutura química	65
3.7.7 Densidade aparente	66
3.7.8 Teor de umidade das espumas	66
3.7.9 Isotermas de sorção de umidade	66
3.7.10 Caráter hidrofílico	68
3.7.11 Análise qualitativa de desintegração das amostras.....	68
3.8 Modificação do amido de mandioca por acetilação	68
3.9 Caracterização do amido de mandioca acetilado	70
3.9.1 Grau de substituição e teor de grupos acetila	70
3.9.2 Perfil e índice de cristalinidade.....	71
3.9.3 Grau de inchamento e solubilidade	72
3.9.4 Estrutura química	72
3.9.5 Propriedades térmicas	73
3.9.6 Morfologia.....	73
3.10 Desenvolvimento das espumas com adição de amido de mandioca acetilado	73
3.11 Caracterização das espumas com amido de mandioca acetilado	74
3.12 Desenvolvimento de revestimentos à base de cera de abelha	74
3.12.1 Caracterização das espumas após aplicação do revestimento.....	74
3.13 Análise estatística	77
Capítulo 4 - Resultados e discussão	79

4.1 ETAPA I - Caracterização do amido de mandioca e da película de amendoim	80
4.2 Etapa II – Definição da faixa de viscosidade das formulações para obtenção das espumas à base de amido	83
4.2.1 Resultados experimentais do planejamento de misturas de 4 componentes	83
4.2.2 Análise das superfícies de resposta.....	86
4.3 Etapa III - Planejamento de misturas para avaliação da concentração de amido, película de amendoim e glicerol nas formulações para obtenção das espumas	94
4.3.1 Resultados do planejamento experimental e análises estatísticas relacionadas.....	94
4.3.2 Estimativa das condições ótimas do planejamento pelo método de função desejabilidade	104
4.3.3 Influência da adição de película de amendoim nas espumas à base de amido de mandioca.....	109
4.3.4 Influência da adição de glicerol nas espumas à base de amido de mandioca.....	129
4.4 Etapa IV – Modificação do amido de mandioca e aplicação no desenvolvimento de espumas	134
4.4.1 Grau de substituição e teor de grupos acetila	134
4.4.2 Perfil e índice de cristalinidade.....	136
4.4.3 Grau de inchamento e solubilidade	138
4.4.4 Morfologia dos grânulos de amido de mandioca nativo e acetilados	139
4.4.5 Estrutura química	140
4.4.6 Propriedades térmicas dos amidos nativo e acetilados.....	143
4.4.7 Propriedades das espumas desenvolvidas utilizando diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado	145
4.5 Etapa V – Aplicação de revestimentos à base de cera nas espumas.....	152
4.5.1 Definição do solvente utilizado para o desenvolvimento das soluções de revestimento.....	152
4.5.2 Propriedades das espumas de amido revestidas com solução à base de cera de abelha	155
Capítulo 5 – Conclusões.....	168
Referências bibliográficas.....	171
APÊNDICE I.....	187

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O uso de polímeros provenientes do petróleo, principalmente para a produção de embalagens descartáveis, tem gerado preocupação sobre o impacto ambiental, uma vez que essas embalagens são derivadas de recursos não renováveis, apresentam lenta degradação após o uso e, geralmente, são descartadas incorretamente. Diante disso, o amido tem sido extensivamente estudado para a aplicação no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, como na fabricação de espumas, por exemplo. Essas espumas podem ser utilizadas como alternativas ao uso do poliestireno expandido (EPS), comercialmente conhecido como Isopor®.

As principais vantagens do amido são a biodegradabilidade, ampla disponibilidade, além de ser um recurso renovável e não tóxico. No entanto, sabe-se que o uso do amido para o desenvolvimento de espumas, resulta em limitações devido à natureza altamente hidrofílica dessa matéria-prima, formando um material poroso, que quando exposto em condições de alta umidade pode sofrer alterações dimensionais e, conseqüentemente, alterações nas propriedades mecânicas, comprometendo sua aplicação. Diante disso, pesquisadores têm avaliado a adição de diversos componentes, tais como escama de peixe, casca de ovo, fibra e óleo de palma, proteínas vegetais (glúten e zeína), nanoargilas, entre outros, para reduzir a hidrofiliabilidade das espumas (CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN; KAEWTATIP, 2018; KAEWTATIP; CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN, 2018; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; KASEMSIRI et al., 2016; MATSUDA et al., 2013; VERCELHEZE et al., 2013). Embora estudos tenham encontrado componentes que reduziram a hidrofiliabilidade e a característica quebradiça das espumas de amido, essas propriedades ainda precisam ser melhoradas, principalmente, as relacionadas à sua estabilidade dessas espumas. Isso é importante para aumentar a qualidade e expandir a aplicação das espumas à base de amido, a fim de minimizar o uso de materiais fabricados a partir de recursos não renováveis.

Uma alternativa para melhorar as propriedades das espumas de amido é o uso de resíduos agroindustriais, principalmente os compostos por lipídios, proteínas e fibras, os quais podem atuar como agentes de reforço e reduzir a hidrofiliabilidade. Esse tipo de material possui como principais vantagens o baixo custo, ser renovável e abundante. Nesse contexto, a película de amendoim pode ser uma alternativa para

a aplicação em espumas de amido. A película de amendoim é o resíduo primário da indústria de processamento de amendoim, representando cerca de 3 % da massa da semente. Estima-se que 35 a 45 g de película de amendoim são gerados por kg de semente de amendoim, o que, em relação à produção mundial de amendoim, resulta na geração anual de cerca de 1 milhão de toneladas de película (DAVIS; DEAN, 2016; USDA, 2016). Esse subproduto possui poucas aplicações na indústria devido ao seu baixo valor comercial e alto teor de taninos, tendo uso limitado na alimentação animal e como adubo, e, portanto, sendo geralmente descartado.

A partir da pesquisa bibliográfica realizada, não foram encontrados estudos relacionados ao uso e caracterização de espumas à base de amido de mandioca com adição de película de amendoim. Esse resíduo pode ser um potencial componente para o uso nesse tipo de material, uma vez que mais de 60 % de sua composição compreende frações de lipídios, proteínas e fibras lignocelulósicas, e o seu uso pode reduzir a rigidez e melhorar a biodegradabilidade das espumas. Cabe salientar que polímeros biodegradáveis são considerados de maior custo, em comparação aos polímeros de fontes de petróleo, aumentando o valor das espumas. Dessa forma, o uso de resíduos agroindustriais pode reduzir o custo das espumas e agregar valor ao próprio subproduto. Além de avaliar as propriedades das espumas desenvolvidas utilizando amido e película de amendoim, é importante compreender as interações que ocorrem entre os principais componentes das formulações, tais como, glicerol, película de amendoim e amido de mandioca, bem como o efeito dessas interações nas propriedades dos materiais obtidos.

Outra alternativa a fim de reduzir a hidrofiliabilidade das espumas à base de amido é o uso de amido modificado quimicamente, como por exemplo, o amido acetilado. A modificação do amido por acetilação compreende a substituição de grupos -OH do amido nativo por grupos acetila, os quais podem conferir redução da afinidade pela água do amido. Sendo assim, a avaliação da mudança de hidrofiliabilidade do amido, bem como o efeito da quantidade de amido acetilado utilizado para o desenvolvimento das espumas, é também de grande importância para investigar as propriedades dos materiais obtidos e possibilidade de futuras aplicações.

Revestimentos à base de lipídios e/ou outros componentes hidrofóbicos também podem ser uma alternativa para a redução da hidrofiliabilidade das espumas

de amido. Estudos mostram que a adição de cera ou outros componentes hidrofóbicos (como por exemplo, óleo de palma, óleo essencial de orégano, cera de abelha e cera de carnaúba, entre outros) nas formulações para desenvolvimento das espumas resultou na obtenção de materiais com menor sensibilidade à umidade (CRUZ-TIRADO et al., 2020; HASSAN et al., 2019; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; POLAT et al., 2013). No entanto, a aplicação de revestimentos desenvolvidos a partir de componentes hidrofóbicos pode resultar em materiais com barreiras à umidade mais eficientes. Sendo assim, revestimentos desenvolvidos utilizando cera de abelha, por exemplo, podem ser uma alternativa promissora para auxiliar na estabilidade das espumas à base de amido quando expostos sob diferentes condições de umidade.

Diante do exposto, os objetivos geral e específicos foram delineados e estão apresentados a seguir.

1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a hidroflicidade de espumas à base de amido de mandioca através da incorporação de película de amendoim, do uso de amido de mandioca modificado quimicamente e da aplicação de revestimentos à base de cera de abelha.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral proposto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- desenvolver espumas a partir de amido de mandioca, película de amendoim e glicerol e avaliar a proporção desses componentes nas propriedades mecânicas e na capacidade de absorção de água dos materiais, utilizando um planejamento experimental de misturas de três componentes, bem como otimizar a proporção dos componentes a partir da função desejabilidade;
- investigar as interações entre amido de mandioca e película de amendoim, a partir de propriedades físicas, mecânicas, morfológicas, químicas e térmicas;
- avaliar o efeito da adição do glicerol nas espumas com e sem a adição de película de amendoim a partir das propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas;

- modificar o amido de mandioca nativo por esterificação (acetilação) para obtenção de amidos modificados em dois graus de substituição;
- avaliar o efeito da substituição do amido de mandioca nativo, na formulação otimizada, por diferentes proporções de amido de mandioca acetilado, na hidrofiliabilidade, densidade aparente, propriedades mecânicas e morfológicas e na degradação das espumas;
- desenvolver revestimentos contendo cera de abelha e avaliar o efeito da sua aplicação na hidrofiliabilidade, nas propriedades colorimétricas, mecânicas e morfológicas, e na degradação das espumas à base de amido;

2.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em capítulos, sendo que o Capítulo 2 compreende os fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica. No Capítulo 3 estão apresentados os materiais e métodos utilizados e no Capítulo 4 estão apresentados os resultados obtidos.

Os resultados serão apresentados conforme o desenvolvimento de cada parte experimental do trabalho, dividido em cinco partes principais, conforme esquematizadas nas Figura 1.1 e 1.2.

Figura 1.1 – Esquema geral das etapas para o desenvolvimento da tese.

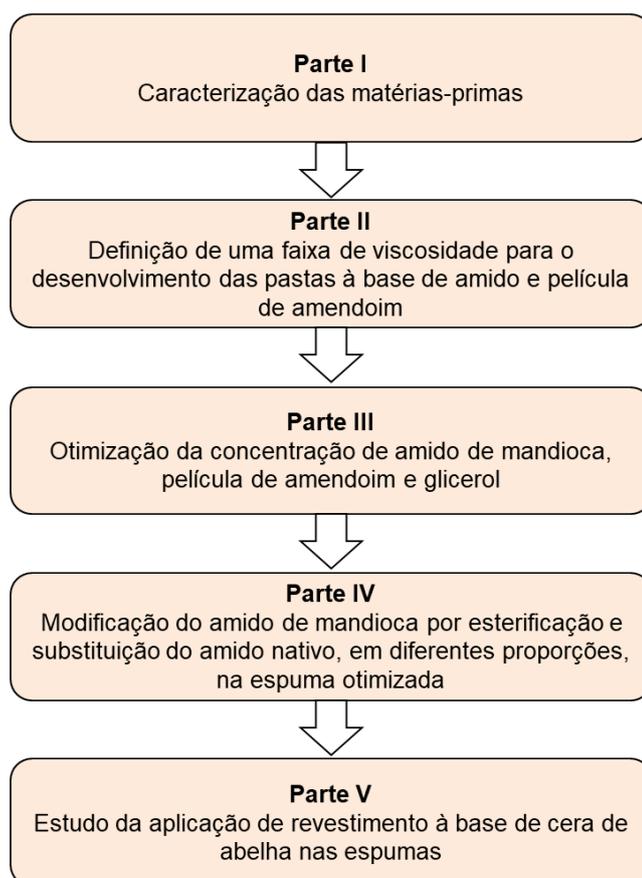


Figura 1.2 - Esquema detalhado das etapas para o desenvolvimento da tese.

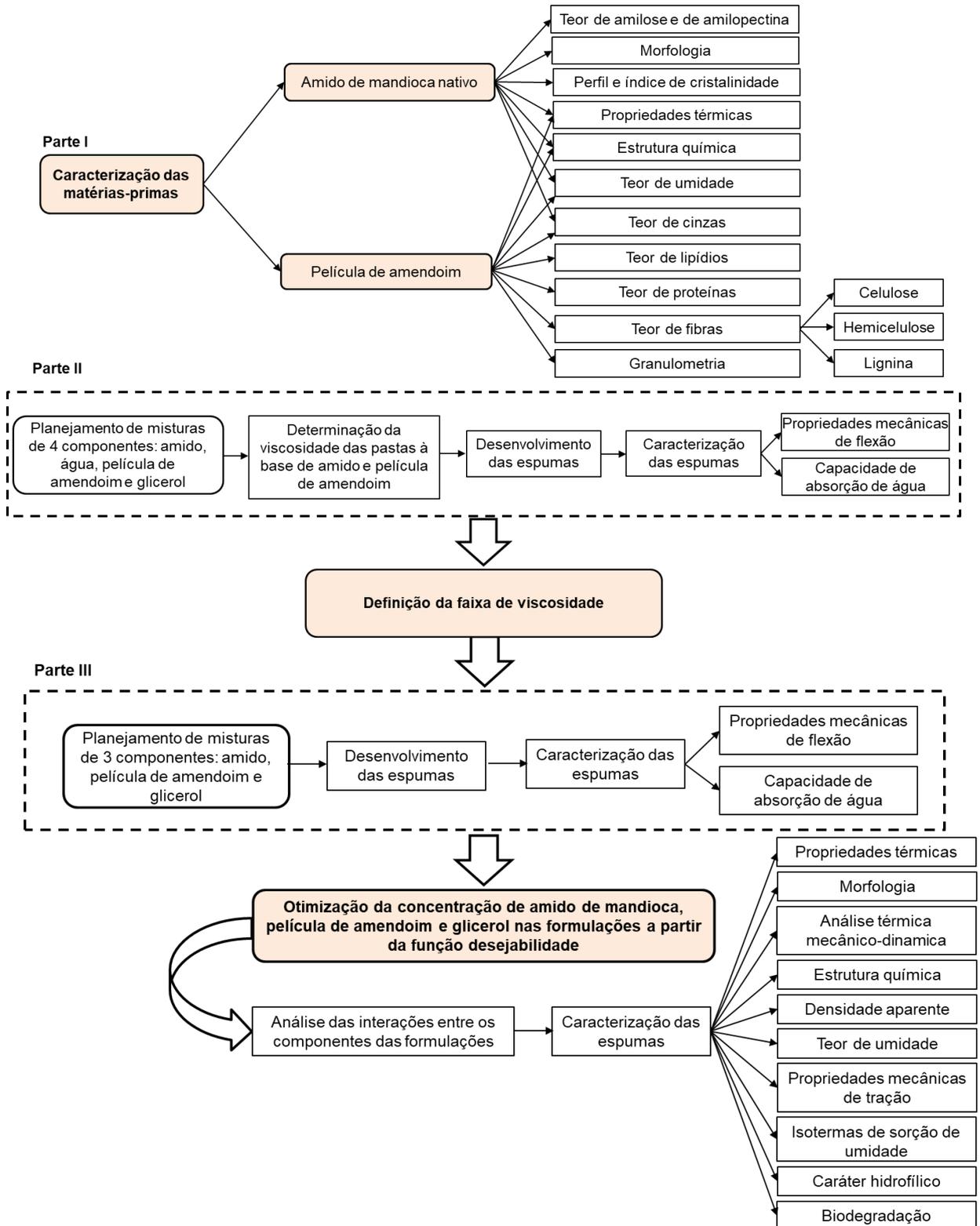
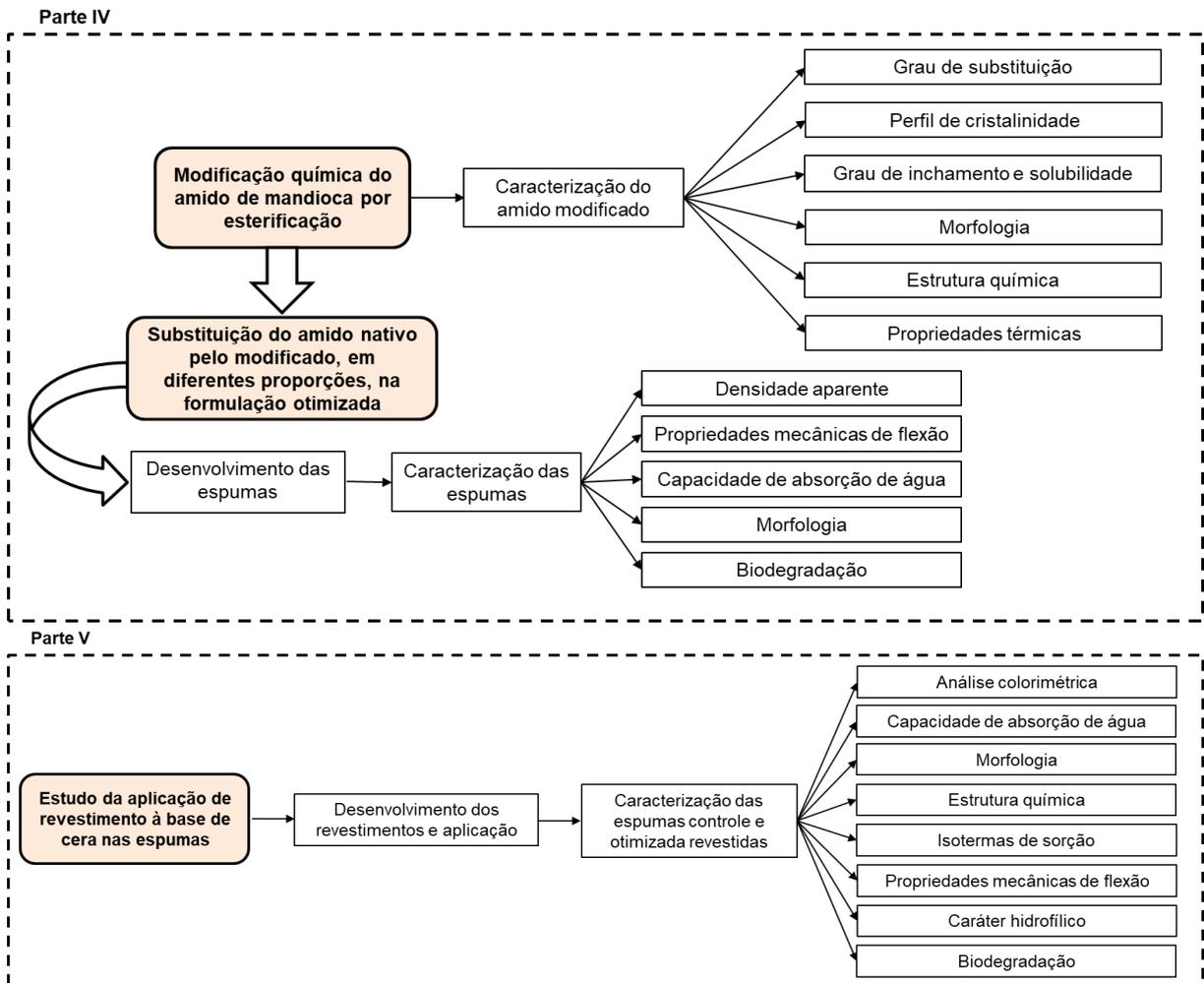


Figura 1.3 - Esquema detalhado das etapas para o desenvolvimento da tese (continuação).



CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais fundamentos teóricos e a revisão bibliográfica utilizados para o desenvolvimento desta tese. Serão descritas informações relacionadas às principais matérias-primas utilizadas no presente estudo, como o amido e a película de amendoim, técnicas de modificação do amido com ênfase na modificação química por esterificação, aspectos relacionados ao desenvolvimento de materiais compósitos do tipo espumas à base de amido de mandioca e revestimentos para esse tipo de material. Além disso, serão apresentados fundamentos sobre planejamento experimental de misturas, utilizado nas primeiras etapas de execução do estudo.

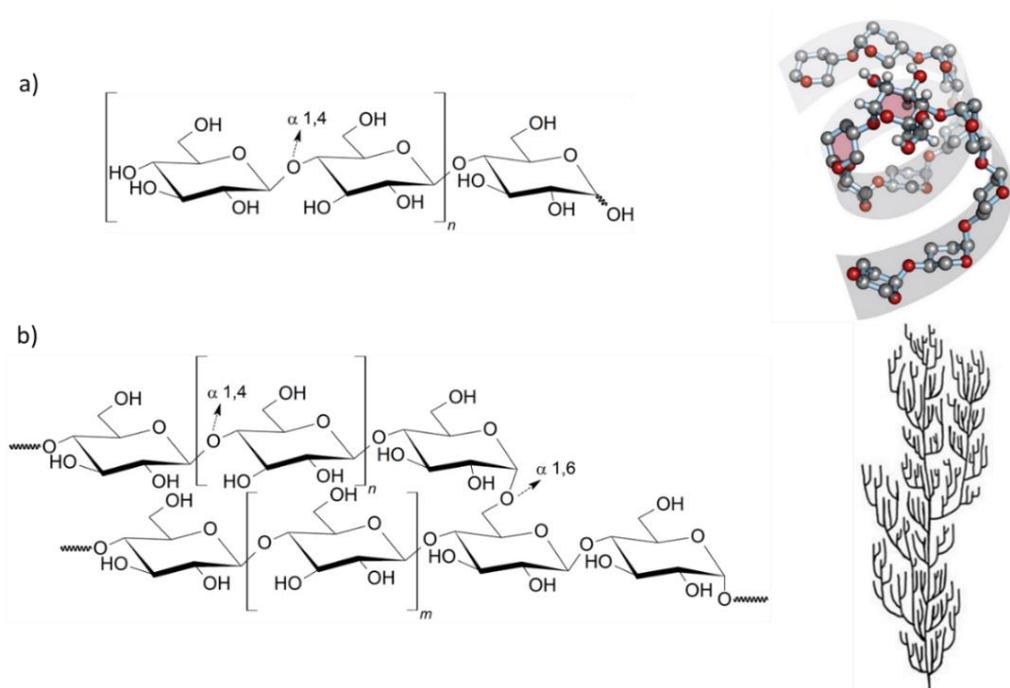
2.1 AMIDO

Os amidos comerciais são obtidos a partir de sementes de cereais, principalmente de milho comum, milho ceroso (alto teor de amilopectina), milho com alto teor de amilose, trigo e arroz, e a partir de tubérculos e raízes, especialmente batata e mandioca (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). O amido é classificado como um homopolissacarídeo, sendo a glicose a unidade básica. É considerado um biopolímero devido à sua origem natural e é constituído, principalmente, por dois homopolímeros de glicopirranose com diferentes estruturas: amilose e amilopectina. O amido está organizado em grânulos, sendo que a forma, o tamanho, a morfologia e o teor de amilose/amilopectina dependem de sua origem botânica (BERTOLINI, 2010; PEREZ; AGAMA-ACEVEDO, 2017).

A amilose é uma cadeia essencialmente linear de unidades de α -D-glicopirranose unidas por ligações α (1 \rightarrow 4). Embora tipicamente ilustrada por uma estrutura linear de cadeia, a amilose é frequentemente helicoidal. O interior da hélice contém átomos de hidrogênio, sendo, portanto, hidrofóbica e permite que a amilose forme complexos com ácidos graxos livres, com componentes dos ácidos graxos, com alguns álcoois e com o iodo, formando com este, um complexo de coloração azul (THOMAS; ATWELL, 1999). A amilopectina é a fração ramificada, sendo que as unidades de glicose também são unidas por ligações α (1 \rightarrow 4) na parte linear e por ligações α (1 \rightarrow 6) nos pontos de ramificações (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008). Na Figura 2.1 está ilustrado um esquema da estrutura molecular da amilose e

da amilopectina e na Tabela 2.1 está apresentado um resumo das propriedades características das frações de amilose e de amilopectina.

Figura 2.1 – Estrutura da: a) amilose e respectiva conformação helicoidal e b) da amilopectina e seu formato de ramificações.



Fonte: Adaptado de Bobbio; Bobbio (2003); Nelson; Cox (2004).

Tabela 2.1 – Principais características das frações de amilose e de amilopectina.

Propriedade	Amilose	Amilopectina
Fração no grânulo do amido (%)	15 – 35	65 – 85
Estrutura molecular	Essencialmente linear (α -1,4)	Ramificada (α -1,4; α -1,6)
Ramificações (α -1,6) (%)	<1	4 – 6
Massa molar (Da)	$10^4 - 10^5$	$10^7 - 10^8$
Comprimento da cadeia (unidades de glicose)	3 – 1000	3 - 50
Soluções aquosas diluídas	Instável (retrogradação)	Estável
Formação de gel	Firme, irreversível	Leve, reversível
Cor do iodo	Azul	Vermelho-púrpura
Grau de polimerização	$10^2 - 10^3$	$10^3 - 10^4$

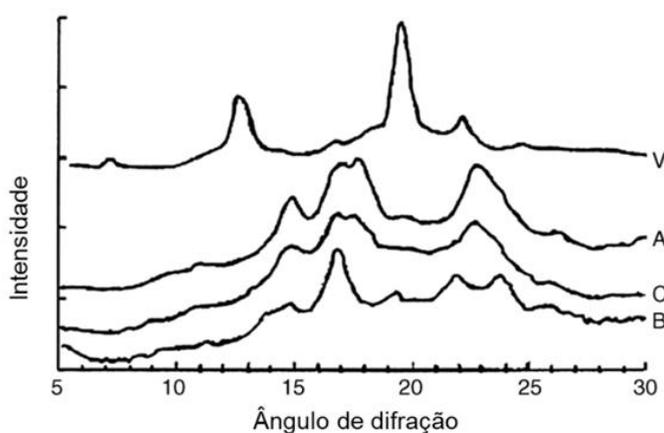
Fonte: Ball; Wal; Visser, (1998); Zobel (1988).

Os grânulos de amido são compostos por regiões amorfas e cristalinas, conferindo a esse biopolímero característica semicristalina. Quando observados em microscópio óptico, sob luz polarizada, apresentam birrefringência o que indica que nos grânulos de amido há um grau de organização molecular ou frações cristalinas (PEREZ; AGAMA-ACEVEDO, 2017). A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, que se encontram estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, dando origem às regiões cristalinas dos grânulos (SOUZA; ANDRADE, 2000), enquanto que a região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (VÁZQUEZ; FORESTI; CYRAS, 2011). As regiões amorfas do amido são menos densas e, portanto, mais suscetíveis a reações químicas e enzimáticas, além de absorver mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização (BILIADERIS, 1998; VALENCIA, 2015). Uma vez que a amilopectina desempenha papel fundamental na cristalinidade dos grânulos de amido, altas temperaturas de gelatinização têm sido relatadas como resultantes do alto grau de cristalinidade, o qual fornece estabilidade estrutural aos grânulos e maior resistência à gelatinização (OLIVEIRA, 2011). Dessa forma, a presença de amilose reduz o ponto de fusão das regiões cristalinas e a energia necessária para iniciar a gelatinização, pois mais energia é necessária para dissociar completamente as cadeias longas de amilopectina do que a requerida para cadeias mais curtas das duplas hélices. Essa correlação indica que amidos com maiores teores de amilose possuem maiores regiões amorfas e perdem cristalinidade em menores temperaturas de gelatinização (OLIVEIRA, 2011; SINGH et al., 2003).

A cristalinidade do amido varia de 15 – 45 %, conforme a origem botânica, podendo apresentar diferentes padrões de difração de raio-X do tipo A, B, C ou V (BERTOLINI, 2010; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997). O padrão do tipo A é geralmente observado em amidos provenientes de cereais com os principais picos para os ângulos de difração de 2θ iguais a 15, 17, 18 e 23°. O padrão do tipo B é encontrado em amidos provenientes de tubérculos e em amidos ricos em amilose, com principais ângulos de difração de 2θ iguais a 15, 17, 19 e 22 e 24°. A estrutura do tipo C consiste na combinação das formas cristalinas dos tipos A e B e ocorre naturalmente em amidos de mandioca, de feijão e de ervilha, por exemplo. A conformação do tipo V é característica de amilose complexada com ácidos graxos e

monoglicerídeos. Essa forma cristalina é detectada em amido gelatinizado, sendo raramente encontrada em grânulos de amido nativo (VAN SOEST et al., 1996; VÁZQUEZ; FORESTI; CYRAS, 2011). Na Figura 2.2 estão apresentados os difratogramas, obtidos por difração de raios X, ilustrando os diferentes padrões de cristalinidade do amido.

Figura 2.2 - Difratogramas de raios X dos padrões de cristalinidade do tipo A, B, C e V de diferentes tipos de amido.



Fonte: Van Soest; Vliegthart (1997).

Conforme mencionado, a variedade da fonte de amido pode influenciar nas suas propriedades. Na Tabela 2.2 estão apresentadas as principais características e propriedades de amidos provenientes de diferentes fontes.

Tabela 2.2 - Características e propriedades dos amidos de mandioca, milho e trigo.

Propriedade/Amido	Mandioca	Milho	Trigo
Teor de amilose (%) ¹	17 – 25	24 - 27	20 - 25
Teor de amilopectina (%) ¹	75 - 83	73 - 76	75 - 80
Padrão de cristal ²	C	A	A
Índice de cristalinidade (%) ²	38	40	36
Tamanho médio do grânulo (µm) ³	4 - 35	2 - 30	2- 55
Formato do grânulo ⁴	Oval	Poliédrico, arredondado	Lenticular, arredondado

Fonte: ¹Curvelo-Santana; Ehrhardt; Tambourgi (2010); ²Zobel (1988); ³Damodaran; Parkin; Fennema (2008); ⁴Thomas; Atwell (1999).

A aplicação do amido como um bioplástico requer a transformação dos grânulos de amido semicristalinos em uma estrutura homogênea, essencialmente amorfa, a fim de melhorar a processabilidade (BERTOLINI, 2010). A desorganização molecular dos grânulos pode ocorrer através do processo de fusão ou gelatinização do amido, decorrente do uso de fonte térmica e/ou mecânica associada com adição de plastificante, como a água (BERTOLINI, 2010). O amido nessa forma é conhecido como amido desestruturado ou amido termoplástico. Esse processo de desestruturação do amido ocorre a partir do rompimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido e com a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do plastificante e as de amido (VÁZQUEZ; FORESTI; CYRAS, 2011).

A fusão do amido corresponde à perda da cristalinidade sob condições de baixa umidade, enquanto que a gelatinização do amido ocorre em excesso de água (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A gelatinização é o colapso (perturbação) da ordem molecular dos grânulos de amido manifestada através de alterações irreversíveis nas propriedades, tais como, perda da birrefringência, inchamento granular, solubilização, perda da cristalinidade e aumento da viscosidade (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; PEREZ; AGAMA-ACEVEDO, 2017; THOMAS; ATWELL, 1999). O ponto inicial da gelatinização e a faixa na qual ocorre depende, dentre outros fatores, da fonte de amido. Na Tabela 2.3 está apresentado o intervalo de temperatura de gelatinização para diferentes fontes de amido.

Tabela 2.3 - Intervalo da temperatura de gelatinização para amido de diferentes fontes: mandioca, batata, milho e trigo.

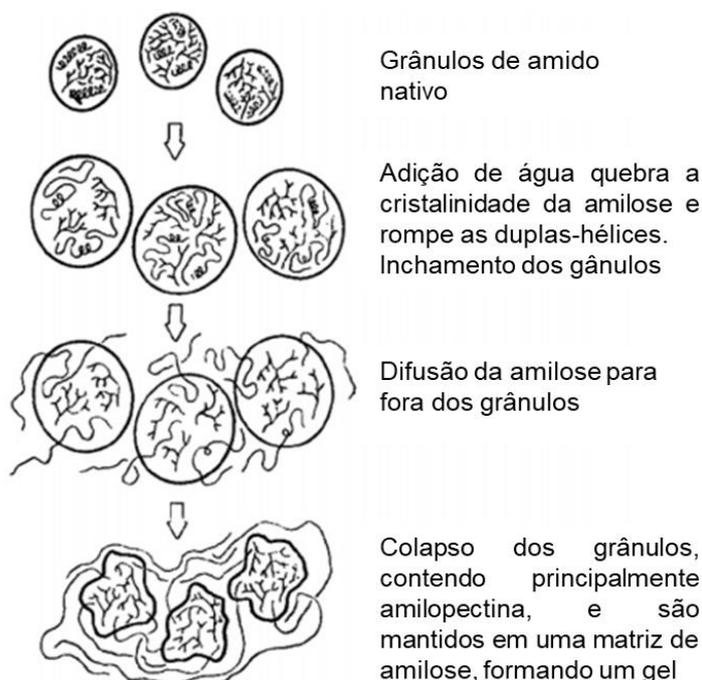
Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Mandioca	52 - 65
Batata	58 - 65
Milho	62 - 80
Trigo	52 - 85

Fonte: Damodaran; Parkin; Fennema (2008).

O processo de gelatinização está ilustrado na Figura 2.3. Primeiramente, ocorre hidratação das regiões amorfas do amido nativo, provocando o inchamento

dos grânulos, uma transição molecular irreversível. Essa etapa irreversível envolve dissociação das duplas-hélices e expansão radial dos grânulos, perda da birrefringência e, conseqüente, perda da cristalinidade. Após, ocorre a lixiviação da amilose, resultando na formação de uma pasta, i.e., uma massa viscosa consistindo de uma fase contínua composta por moléculas de amilose e/ou amilopectina solubilizadas e uma fase descontínua composta por grânulos remanescentes (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008).

Figura 2.3 – Representação esquemática do mecanismo de gelatinização do amido.

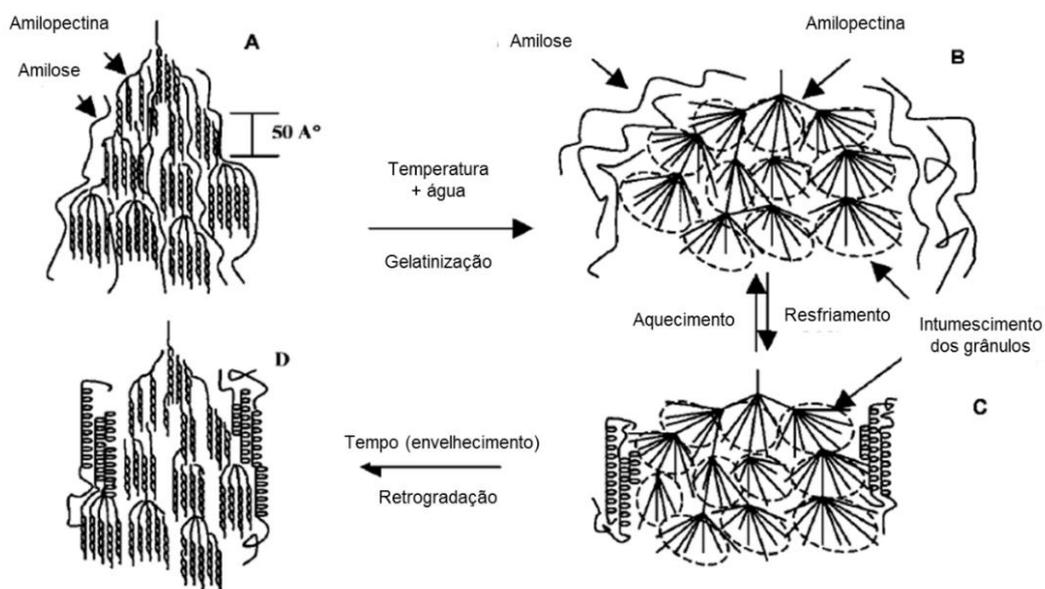


Fonte: Xie et al. (2014).

O amido gelatinizado sofre envelhecimento durante o armazenamento e o resfriamento, havendo uma tendência de reaproximação das moléculas de amilose e de amilopectina, através de ligações de hidrogênio, formando uma estrutura mais ordenada, além de parcial recristalização das moléculas devido à expulsão das moléculas de água (VÁZQUEZ; FORESTI; CYRAS, 2011; ZHU, 2015). Essas interações moleculares são denominadas como retrogradação. As moléculas de amilose se reaproximam mais facilmente, sendo as principais responsáveis pela ocorrência desse fenômeno, enquanto que a amilopectina é lentamente retrogradável (ZIEBA; SZUMNY; KAPELKO, 2011). Na Figura 2.4 está apresentada

a transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação. A retrogradação do produto final pode ser influenciada pelo tempo e temperatura de armazenamento, teor de umidade e origem botânica do amido (VÁZQUEZ; FORESTI; CYRAS, 2011).

Figura 2.4 - Representação da transição de fases do amido durante a gelatinização e a retrogradação.



Fonte: Yu; Christie (2005).

2.1.1 Amido de mandioca

Dentre os diferentes tipos de amido, destaca-se o amido de mandioca, o qual tem sido amplamente avaliado para o desenvolvimento de materiais expandidos, também denominados como espumas à base de amido (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017; CHIARATHANAKRIT; KAEWTATIP; SANHAWONG et al., 2017; KASEMSIRI et al., 2016; KETKAEW et al., 2017; PORNUSUKSOMBOON et al., 2016; REIS et al., 2018; RIYAJAN, 2018).

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma planta da família da Euphorbiaceae, conhecida também como aipim, macaxeira, *yuca*, tapioca e *cassava*, e é cultivada em todo o território brasileiro (VIEIRA et al., 2010). A cultura da mandioca é perene e bem reconhecida pela facilidade de plantação e baixa necessidade de insumos. A planta pode crescer em todos os tipos de solo, mas a formação das raízes é melhor em solos arenosos ou argilosos (BREUNINGER;

PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009). Além da tradicional farinha de mandioca, existem mais de 200 produtos derivados da mandioca, dentre eles a fécula, também conhecida como polvilho doce ou amido de mandioca.

O amido de mandioca é um pó fino, branco, inodoro e insípido que é obtido das raízes de mandioca, após lavagem, descascamento, trituração, peneiramento, centrifugação e secagem para a obtenção de amido com um teor de umidade < 13 % antes do empacotamento (BREUNINGER; PIYACHOMKWAN; SRIROTH, 2009; VIEIRA et al., 2010). Oliveira (2011) relatou que a mandioca apresenta diversas vantagens como matéria-prima, em comparação a outras fontes de amido, tais como, a eliminação da etapa de maceração (hidratação) comumente utilizada para cereais, além de não ser necessária a etapa de purificação dos componentes proteicos e lipídicos, uma vez que há pequenas quantidades desses compostos na composição química da mandioca. A qualidade do amido de mandioca produzido pode ser afetada pela qualidade das raízes frescas, assim como pelas práticas de cada indústria, sendo as especificações gerais desse tipo de amido sintetizadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Especificações gerais do amido de mandioca nativo para comercialização.

Característica	Especificação
Teor de umidade (% máximo)	13
Teor de amido (% mínimo)	85
Cinzas (% máximo)	0,2
pH	5,0 – 7,0
Aparência	Branco, inodoro

Fonte: Breuninger; Piyachomkwan; Sriroth (2009).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece que amido ou fécula de mandioca pode conter umidade máxima de 18 % (m/m) (ANVISA, 2005). De acordo com dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA, no Brasil, em 2018, a produção de fécula de mandioca foi cerca de 536,6 mil toneladas (FELIPE, 2019).

O amido de mandioca é considerado de alta expansão, uma vez que seus grânulos sofrem grande inchamento quando aquecidos na presença de água (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). Essa característica, aliada à ampla

disponibilidade, o tornam uma matéria-prima interessante para o desenvolvimento das espumas.

2.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO AMIDO

A modificação do amido tem sido uma alternativa utilizada para melhorar suas propriedades funcionais, através de alterações nas características químicas e físicas do amido nativo, expandindo seu uso em aplicações industriais. Amidos modificados podem ser obtidos a partir de métodos enzimáticos, físicos e químicos.

Particularmente, a modificação química do amido implica na reação ou tratamento do amido com reagentes químicos para introduzir novos grupos funcionais, como grupos hidroxipropila, hidroxietila, metila e acetila, para promover cisão molecular, oxidação ou rearranjo molecular, resultando em alterações nas suas propriedades físico-químicas, tais como gelatinização e retrogradação. A modificação química do amido está diretamente relacionada com reações dos grupos hidroxila (-OH) desse polímero e pode ocorrer através de reações de derivatização, tais como, esterificação, eterificação e reticulação (*cross-linking*), ou através de reações de decomposição, como hidrólise ácida e oxidação (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017; HUBER; BEMILLER, 2010; PEREZ; AGAMA-ACEVEDO, 2017; SHRESTHA; HALLEY, 2014).

A modificação química geralmente ocorre em um meio aquoso sob agitação, temperatura e pH adequados. Quando a reação é finalizada, ocorre a neutralização do meio, seguido pela filtração e purificação do amido por lavagem com água e recuperação na forma de pó seco (THOMAS; ATWELL, 1999). As modificações químicas são influenciadas por fatores intrínsecos, que são inerentes do próprio amido, e extrínsecos, relacionados às condições impostas pelo sistema de reação. Na Tabela 2.5 estão sintetizados alguns fatores intrínsecos e extrínsecos que afetam as reações do amido.

Tabela 2.5 - Exemplo de fatores que afetam a modificação química do amido.

Características gerais	Fatores específicos
	Intrínsecos
Composição do grânulo	Relação amilose:amilopectina
	Estrutura da amilose e da amilopectina Presença de outros constituintes (como lipídios)
Estrutura do grânulo	Morfologia
	Superfície dos grânulos
	Presença de poros
	Área exposta Tamanho dos grânulos
	Extrínsecos
Reagente	Tipo de reagente (natureza do grupo reativo, tamanho molecular e propriedades físicas) Concentração
Condições do meio reacional	pH
	Temperatura
	Tempo de reação

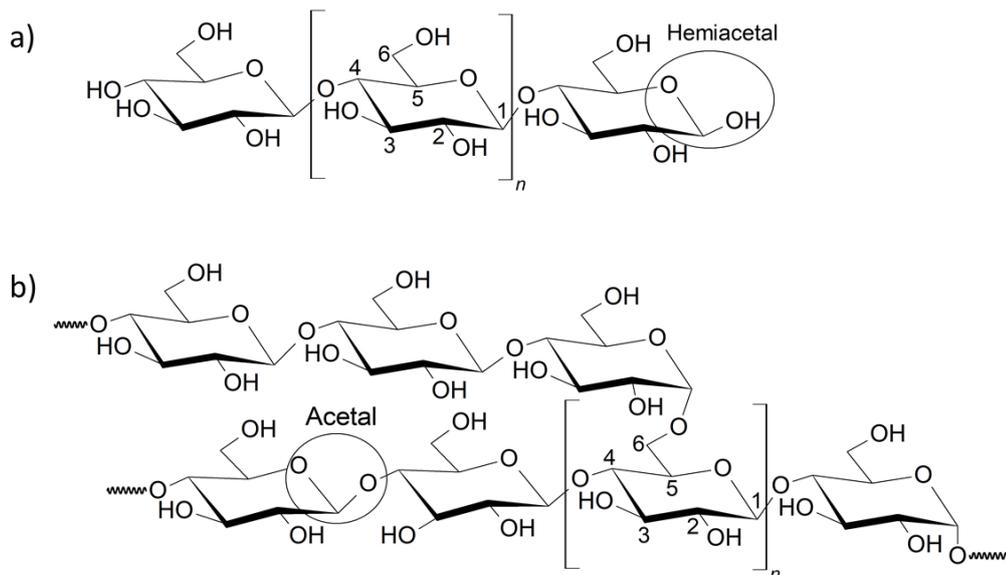
Fonte: Huber, Bemiller (2010).

Os grupos substituintes no amido modificado são quase exclusivamente confinados nas regiões amorfas dos grânulos de amido e nas lamelas externas das regiões cristalinas (SHRESTHA; HALLEY, 2014). A reatividade química do amido é controlada pela reatividade da unidade de glicose, sendo que em cada uma dessas unidades há seis carbonos, nomeados como C1, C2, C3 e assim sucessivamente.

A magnitude da modificação química pode ser determinada pelo grau de substituição (GS), uma medida do número médio de grupos –OH em cada unidade de anidroglicose, os quais são substituídos por grupos funcionais. Cada unidade de anidroglicose possui três grupos –OH disponíveis (C2, C3 e C6) para a substituição, sendo então 3 o máximo valor do GS (PEREZ; AGAMA-ACEVEDO, 2017). Na Figura 2.5 está representado a estrutura molecular e os sítios reativos das cadeias de amilose e de amilopectina. Há dois grupos -OH terminais no final das cadeias moleculares no C1 e C4. Em cada unidade de glicose das cadeias de amilose, há dois grupos -OH secundários no C2 e C3, bem como, um grupo -OH primário no C6.

Nas cadeias de amilopectina, em cada ramificação diminui o número de grupos -OH primários, enquanto que aumenta o número de grupos -OH secundários no C4 (SONG, 2010). Todos os grupos hidroxila das cadeias de amilose e de amilopectina são capazes de ser oxidados e reduzidos, assim como de participar da formação de ligações de hidrogênio (SONG, 2010).

Figura 2.5 - Estrutura química e sítios reativos das cadeias de: a) amilose e b) amilopectina.



Fonte: Adaptado de Song (2010).

As propriedades mecânicas e a falta de estabilidade dimensional de materiais à base de amido em diferentes condições de umidade têm dificultado a expansão da aplicação desses materiais em diferentes setores como, por exemplo, para embalagens. Dessa forma, diversos estudos estão em desenvolvimento com o objetivo de avaliar o uso de amido modificado quimicamente, como os amidos derivados, os quais são formados pela substituição de grupos -OH das cadeias de amido nativo, empregando diversos reagentes. Alguns tipos de modificação química melhoram a sensibilidade à umidade e o desempenho mecânico, adquirindo propriedades e funcionalidades desejáveis (SHRESTHA; HALLEY, 2014). A seguir serão descritos alguns tipos de modificações químicas, com ênfase na modificação por acetilação, a qual foi realizada no desenvolvimento deste estudo.

2.2.1 Eterificação

A modificação química por eterificação consiste na substituição dos grupos -OH por grupos carboximetila, hidroxipropila e/ou hidroxietila através da formação de ligações éter (R-OR) (MASINA et al., 2017). A metodologia de eterificação geralmente requer um catalisador alcalino para iniciar a substituição química, sendo o hidróxido de sódio amplamente utilizado (MASINA et al., 2017).

Uma das metodologias de eterificação é a carboximetilação, a qual consiste na substituição de grupos hidroxila por grupos carboximetila aniônicos, os quais são menos polares (LAWAL et al., 2009). O carboximetilamido apresenta maior hidrofiliabilidade, facilitando a absorção de água (LAWAL et al., 2009; MASINA et al., 2017). Além disso, esse tipo de amido modificado é solúvel em água fria e não exibe tendência à retrogradação (recristalização) (WILPISZEWSKA; ANTOSIK; SPYCHAJ, 2015).

A hidroxietilação consiste na reação do amido com óxido de etileno. Esse tipo de modificação pode conferir ao amido alta estabilidade por prolongados períodos, mesmo para baixos graus de substituição. Amidos modificados quimicamente por essa metodologia com maiores graus de substituição apresentam aumento na solubilidade em água fria (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017).

A hidroxipropilação do amido ocorre pela sua eterificação parcial com óxido de propileno, em condições alcalinas e sob agitação (SHRESTHA; HALLEY, 2014). No grupo hidroxipropila (-CH₂CHOHCH₃) são rompidas as ligações de hidrogênio do amido, enfraquecendo as cadeias de amido, tornando-o mais acessível à água (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). Amidos hidroxipropilados apresentam redução na temperatura e na entalpia de gelatinização, uma vez que a introdução de grupos hidroxipropila reduz a resistência das ligações entre as moléculas de amido (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017; SHRESTHA; HALLEY, 2014). Além disso, esse tipo de amido apresenta aumento na hidratação e inchamento dos grânulos e redução na tendência à retrogradação (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017).

Kim, Jane e Lamsal (2017) desenvolveram filmes com amido de milho de alto teor de amilose (75 %) modificado com óxido de propileno. Esses autores observaram que filmes desenvolvidos com amidos com maior percentual de grupos hidroxipropila foram mais uniformes, menos rígidos e mais flexíveis, conforme indicado pela redução na resistência à flexão e aumento da alongação, em

comparação com o filme desenvolvido a partir de amido de milho com alto teor de amilose não modificado.

Kaewtatip et al. (2014) desenvolveram espumas à base de amido hidroxipropilado em diferentes graus de substituição (0,015 – 0,025 e 0,1). Essas espumas apresentaram pequena redução na adsorção de umidade (10,2 % e 10,5 %, respectivamente), em comparação com a espuma de amido de mandioca nativo (15,3 %). Esse resultado foi associado ao fato de que o número de grupos hidroxila no amido hidroxipropilado é o mesmo do amido nativo, mas fatores estéricos para a formação de ligações de hidrogênio com a água nos amidos modificados foram ligeiramente diferentes. Além disso, as espumas contendo amido hidroxipropilado apresentaram maior resistência ao impacto do que a espuma de amido nativo.

2.2.2 Hidrólise ácida

A modificação química do amido através de hidrólise ácida envolve a suspensão do amido em uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou um ácido orgânico, a uma temperatura abaixo da temperatura de pasta a fim de evitar a gelatinização. Na hidrólise ácida, o íon hidrônio (H₃O⁺) ataca o átomo de oxigênio e hidrolisa a ligação glicosídica (JAYAKODY; HOOVER, 2002). A reação entre o ácido e o amido, em geral, altera a morfologia dos grânulos e degrada as cadeias de amido em fragmentos de menor massa molar (SHAH et al., 2016).

As principais aplicações do amido ácido-modificado são nas indústrias de papel, têxteis e alimentícias, e vem aumentando o uso desse tipo de amido para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis, devido à sua capacidade de formação de filmes (ZHANG et al., 2019a). Zhang et al. (2019) utilizaram amido de ervilha modificado por hidrólise com ácido clorídrico para o desenvolvimento de filmes. Os filmes à base de amido modificado apresentaram aumento da resistência à tração e redução na alongação, além de aumento na permeabilidade ao vapor de água. O aumento dessa permeabilidade foi associado à formação de mais extremidades polares nas cadeias durante o tratamento ácido, promovendo a penetração das moléculas de água na superfície externa (ZHANG et al., 2019a).

2.2.3 Oxidação

O amido oxidado é produzido pela reação com um agente oxidante, como hipoclorito ou iodato de sódio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio, sob condições controladas de temperatura e pH (FONSECA et al., 2015). No processo de oxidação ocorre a clivagem das moléculas, ocasionando a despolimerização, seguida da oxidação dos grupos -OH das moléculas de amido a grupos carbonila (-C=O) e, posteriormente, a grupos carboxila (-COOH) (KUAKPETOON; WANG, 2001). Uma vez que os grupos -C=O e -COOH são mais volumosos do que os grupos -OH, esses grupos inseridos no amido tendem a manter as cadeias de amilose separadas, evitando a retrogradação do amido.

O nível de oxidação é dependente do grau de cristalinidade do amido e do grau de polimerização da amilose, enquanto que a propriedade de adesão do amido oxidado pode ser atribuída ao tamanho e à forma do grânulo (KUAKPETOON; WANG, 2001). Shrestha e Halley (2014) mencionaram que as principais aplicações de amidos oxidados são nas indústrias de papel e têxtil, pois esses amidos formam filmes e possuem capacidade de adesão, e na indústria alimentícia, uma vez que possuem baixa viscosidade, elevada estabilidade e formação de gel claro.

Fonseca et al. (2015) desenvolveram filmes à base de amido de batata oxidados empregando diferentes concentrações de hipoclorito de sódio. Foi observado que filmes elaborados com amidos oxidados com maiores níveis de cloro ativo (1,5 g de Cl/100 g de amido) apresentaram redução na resistência à tração, na permeabilidade ao vapor de água e na solubilidade em água, em comparação aos filmes de amido nativo.

2.2.4 Esterificação

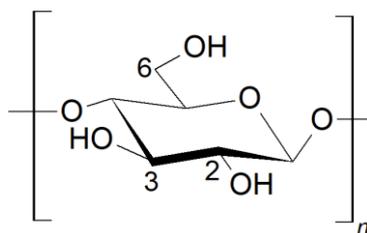
A esterificação do amido consiste na substituição de grupos -OH por grupos éster (RCOOR'), através da reação do amido com diferentes tipos de acilantes, como ácidos inorgânicos e orgânicos, anidridos e cloretos de acila. Um tipo de esterificação do amido é a acetilação, a qual consiste na conversão de grupos hidroxila (-OH) hidrofílicos dos monômeros de glicose por grupos acetila (-COCH₃) mais hidrofóbicos para formar um éster específico, o acetato de amido.

A acetilação do amido é a esterificação dos grupos hidroxila da unidade de anidroglicose da molécula (COLUSSI, 2014). A inserção de grupos acetila promove

a redução nas interações entre as cadeias de amilose e de amilopectina, conferindo novas características ao polímero (BARTZ et al., 2015). A acetilação do amido resulta na ruptura dos seus grânulos, redução da cristalinidade e da entalpia de gelatinização, aumento da estabilidade térmica, além de reduzir sua hidrofiliabilidade e, na presença de umidade, prevenir a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do polímero e as moléculas de água (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017; OLAYINKA; ADEBOWALE; OLU-OWOLABI, 2013). A mudança no amido acetilado em comparação ao amido nativo está relacionada ao grau de acetilação e grau de substituição de $-C=O$ incorporado nas moléculas de amido. A ligação $-C=O$ do grupo acetil apresenta comportamentos diferentes, dependendo se é substituinte da amilose ou amilopectina (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017).

Dentre os amidos esterificados utilizados comercialmente, tem-se o acetato de amido, o qual, a baixos graus de substituição ($GS < 0,1$) é utilizado em aplicações alimentícias como soluções aquosas ou suspensões. Amidos esterificados com moderados a altos graus de substituição ($0,5 - 2,5$) podem apresentar propriedades diferentes, tais como hidrofobicidade, processabilidade por fusão e solubilidade em solventes orgânicos. Esses polímeros com alto GS têm sido utilizados para aplicações não alimentícias, como aglutinantes de comprimidos, revestimentos, entre outros (BISWAS et al., 2008; GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017). Narayan; Bloembergen e Lathia (1999) mencionaram que amidos acetilados com graus de substituição entre $1,2 - 1,7$ apresentam melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação, enquanto amidos com altos graus de substituição ($GS > 1,7$), em condições anaeróbias, não são biodegradáveis. Os três grupos hidroxila livres do amido possuem diferentes reatividades e estão indicados na Figura 2.6, associados ao C2, C3 e C6.

Figura 2.6 - Possíveis sítios para substituição, carbonos 2, 3 e 6 na unidade de anidroglicose.



Fonte: Adaptado de Colussi (2014).

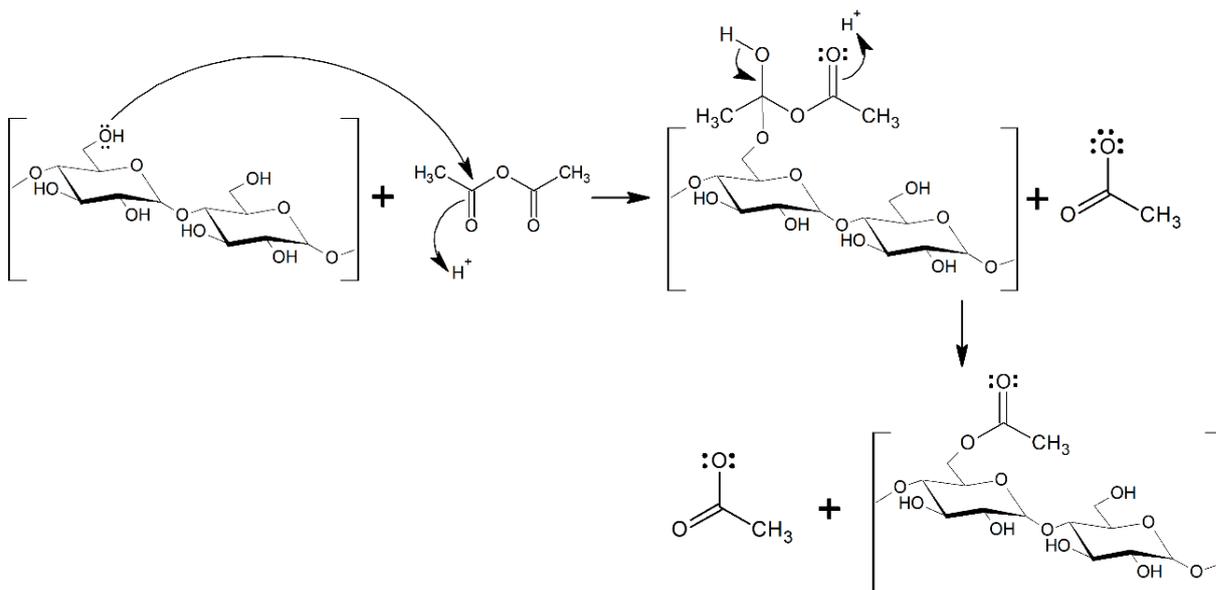
O grupo -OH primário no C6 é o mais reativo e é acetilado mais rapidamente do que os grupos -OH secundários em C2 e C3, devido aos impedimentos estérico e eletrônico (XU; MILADINOV; HANNA, 2004). O grupo -OH primário localizado na superfície exterior das moléculas de amido reage rapidamente com os grupos acéticos, enquanto que os dois grupos -OH secundários localizados na superfície interior do amido formam ligações de hidrogênio com os grupos -OH da unidade de glicose vizinha, encontrando-se menos acessíveis à esterificação (SHRESTHA; HALLEY, 2014). Entre os dois grupos -OH secundários, em C2 a hidroxila é mais reativa do que o C3, uma vez que o C2 está mais próximo ao hemiacetal (SHRESTHA; HALLEY, 2014; XU; MILADINOV; HANNA, 2004).

A maioria dos ésteres de amido comerciais são produzidos pela reação do amido em meio aquoso com anidridos e NaOH é utilizado como catalisador, em pH controlado (pH 7 – 9). Água e NaOH atuam inchando os grânulos de amido enquanto a temperatura da reação aumenta devido à reação de água e NaOH com o anidrido. Isso ocasiona o aumento da reatividade do amido com o anidrido (geralmente é utilizado o anidrido acético) e um aumento na difusividade das moléculas de acilante nas imediações do amido. Como resultado tem-se a formação de uma solução viscosa devido à solubilização do amido e o início da reação (SHOGREN, 1996). A principal desvantagem dessa metodologia é a produção e grandes quantidades de águas residuais e acetato de sódio, subproduto da hidrólise do anidrido acético com NaOH e água (SHOGREN, 2008; TUPA et al., 2015).

Na Figura 2.7 está representada a reação de modificação do amido por acetilação no C6, empregando anidrido acético como reagente. A reação ocorre através de um mecanismo de adição-eliminação, sendo os grupos hidroxila substituídos por grupos acetatos.

A fim de melhorar a funcionalidade e a economia dos processos de modificação química dos amidos, novas metodologias têm sido propostas para controlar o grau de substituição e reduzir o consumo de energia, assim como reduzir a geração de subprodutos da reação (SHOGREN, 2008). Com base nisso, Tupa et al. (2013) propuseram uma rota organocatalítica, a partir de uma via heterogênea de esterificação para a acetilação de amido de milho, utilizando anidrido acético e catalisada pelo ácido tartárico.

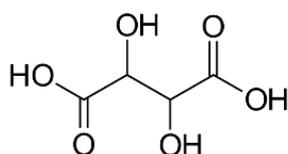
Figura 2.7 – Representação do mecanismo da reação de modificação química do amido por acetilação, utilizando anidrido acético.



Fonte: Adaptado de: De Oliveira et al. (2018).

O ácido tartárico é um composto orgânico, de nomenclatura oficial ácido 2,3-dihidroxitetranóico, representado pela fórmula química $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, com funções do tipo ácido carboxílico e álcool em sua estrutura, conforme apresentado na Figura 2.8. O ácido tartárico é solúvel em água e encontrado naturalmente no estado sólido (cristais), de coloração branca ou transparente, inodoro, de sabor fortemente ácido, estável ao ar e à luz e é biodegradável (OLIVEIRA, 2015).

Figura 2.8 - Representação da estrutura química do ácido tartárico.



A modificação do amido de milho utilizando anidrido acético e ácido tartárico foi apresentada também em estudos posteriores desenvolvidos por Tupa et al. (2015). Foram realizados testes qualitativos para avaliar a hidrofiliabilidade dos amidos modificados em comparação ao amido de milho sem modificação, utilizando dois líquidos imiscíveis: éter de petróleo e água. Foi observado que, quando o amido nativo foi adicionado ao sistema bifásico, este apresentou afinidade pela fase aquosa (zona polar) absorvendo a água. Em contraste, os amidos acetilados

permaneceram na fase apolar e permaneceram flutuando na interface polar/apolar sem migrar para a fase aquosa (TUPA et al., 2015).

Xu, Dzenis e Hanna (2005) avaliaram a modificação de amido de milho com alto teor de amilose (70 %) por acetilação, utilizando anidrido acético e NaOH como catalisador, para obtenção de amido com grau de substituição de 1,0 - 2,5 e posterior desenvolvimento de espumas por extrusão, utilizando água ou etanol como solvente. Em relação aos índices de absorção de água e de solubilidade em água das espumas, o efeito foi oposto para cada um dos solventes utilizados. Quando a água foi o solvente, as espumas apresentaram redução nessas propriedades com o aumento do grau de substituição, enquanto que quando etanol foi empregado como solvente, as espumas apresentaram aumento nos índices de solubilidade em água e de absorção de água com o aumento do grau de substituição. Esse resultado, além de ser associado ao grau de substituição também foi relacionado à morfologia, uma vez que as espumas desenvolvidas com amido acetilado com maior grau de substituição apresentaram menor número de células, acompanhado por um aumento na espessura da parede dessas células. Xu, Dzenis e Hanna (2005) citaram que, após a acetilação, o amido se torna mais hidrofóbico, reduzindo a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e a água e, conseqüentemente, a água não penetra no material, interagindo somente na superfície.

Bergel et al. (2018) avaliaram espumas à base de amido de batata com adição de diferentes proporções de amido de batata acetilado obtido por duas metodologias de modificação: acetilação com anidrido acético e NaOH como catalisador (GS = 2,60) e esterificação com anidrido maleico (GS = 0,45). As espumas desenvolvidas a partir de formulações contendo 6,67 e 13,34 % (m/m) de amido acetilado apresentaram redução na absorção de água, no tempo de 5 minutos de contato com água destilada, e aumento da resistência ao impacto em comparação à espuma sem o amido modificado. Quando foram adicionadas maiores concentrações de amido acetilado, ocorreu um aumento na absorção de água, associado à morfologia das espumas, que apresentou uma camada externa fina e irregular e o interior com células maiores, que podem ter favorecido a absorção de água. As espumas com amido esterificado apresentaram comportamento similar ao citado para as espumas com amido acetilado, exceto pelo fato de que a redução na

absorção de água foi observada para concentração de amido esterificado de até 20 % (m/m) na formulação.

A partir da pesquisa bibliográfica realizada sobre modificação do amido, foi observado o potencial do amido modificado por acetilação para o desenvolvimento de espumas, uma vez que esse tipo de amido apresenta redução da hidrofiliabilidade. Embora alguns estudos venham abordando o uso desse tipo de amido para o desenvolvimento de espumas, diferentes estudos podem ser realizados com o objetivo de avaliar o efeito da combinação da concentração de amido modificado nas formulações e o grau de substituição na formação e nas propriedades finais das espumas. Além disso, até o presente, não foram encontrados estudos que avaliam o uso do amido acetilado em combinação com outros componentes (como resíduos agroindustriais) para o desenvolvimento de espumas.

2.3 ESPUMAS À BASE DE AMIDO

Espumas poliméricas são estruturas celulares (microestruturas porosas), frequentemente produzidas a partir de polímeros sintéticos e amplamente utilizadas para o desenvolvimento de embalagens (ARAQUE; ALVAREZ; GUTIÉRREZ, 2018). As espumas poliméricas à base de petróleo, como poliestireno expandido (EPS) e poliuretano (PU), são consideradas de baixo custo e leves, sendo utilizadas principalmente como materiais descartáveis (Li et al., 2017). No entanto, esses materiais apresentam lenta degradação e sua reciclagem não é considerada rentável (ARAQUE; ALVAREZ; GUTIÉRREZ, 2018). Diante disso, tem aumentado a conscientização em relação ao meio ambiente, resultando na criação de leis governamentais sobre proteção ambiental e disposição de resíduos, o que tem incentivado o desenvolvimento de espumas biodegradáveis. Em 2018, a demanda global por polímeros biodegradáveis foi estimada em 360 mil toneladas e estima-se que aumente para 550 mil toneladas em 2023, representando um crescimento médio anual de 9 % (*“Biodegradable polymers market forecast to rise sharply by 2023”*, 2018).

Nesse contexto, surge o amido como uma das matérias-primas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, como as espumas, que possam ser alternativas ao uso do EPS. Plásticos comerciais a partir de amido são desenvolvidos principalmente para filmes (embalagens biodegradáveis e sacolas),

por moldagem por injeção (talheres descartáveis, vasos para flores) e para espumas (materiais de proteção e de preenchimento de embalagens, conhecidos como *proteps*). As embalagens flexíveis são responsáveis por cerca da metade do mercado de plásticos de amido, sendo o restante utilizado na agricultura, embalagens rígidas e bens de consumo (AESCHELMANN et al., 2016; BROEREN et al., 2017).

O amido é produzido a partir de uma ampla variedade de recursos, possui baixo custo, é renovável e inerentemente biodegradável ou pode ser completamente convertido por microrganismos a dióxido de carbono, água, minerais e biomassa sem causar impacto negativo ao ambiente ou ecotoxicidade (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). O comportamento termoplástico do amido e sua fácil extração com alta pureza tornam o amido uma matéria-prima interessante para diversas aplicações, não somente para alimentação humana e animal, mas também como matéria-prima para aplicações industriais não alimentícias, como nas indústrias de papel e adesivos (MENZEL, 2014). Dentre os diferentes tipos aplicações do amido, têm-se estudado o uso desse biopolímero para o desenvolvimento de materiais do tipo espuma, os quais podem ser uma alternativa ao uso do EPS.

Lee et al. (2013) descreveram um método para a produção de espumas à base de amido a partir de amido modificado por reticulação, agentes nucleantes e agentes para a formação da espuma (*foaming agent*). Como agentes nucleantes podem ser utilizados, por exemplo, carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e silicatos, como agentes para a formação da espuma, estão incluídos água, dióxido de carbono e álcool, além de agentes plastificantes, como o poli (vinil álcool). Após a mistura dos componentes sob agitação em alta velocidade, ocorre a etapa de formação da espuma a partir da prensagem (compressão) ou extrusão.

O processo de compressão ou termoprensagem consiste em colocar porções da mistura em um molde fechado, o qual é posteriormente inserido em uma prensa hidráulica, para então ocorrer o processo de compressão e a formação da espuma com diferentes formas, tais como, copos e bandejas (LEE et al., 2013; HOFMANN et al., 1998; TADINI, 2017). Para completar o molde e obter espumas bem formadas, é necessária uma adequada relação entre a composição da massa e o seu volume utilizado, combinados com tempo e temperatura. Geralmente, são utilizados

condições de temperatura e de tempo variando de 180 a 250 °C durante 125 – 300 s (TADINI, 2017). Lee et al. (2013) mencionaram que o processo de compressão deve ocorrer a uma pressão de 20 – 100 kgf/cm² e temperatura de 120 – 180 °C. Durante o processo de termoprensagem (Figura 2.9) ocorre a expansão térmica da massa de amido no molde. O processo pode ser dividido em algumas etapas (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015):

i) aumento da temperatura da massa até temperatura igual ou acima da temperatura de gelatinização do amido;

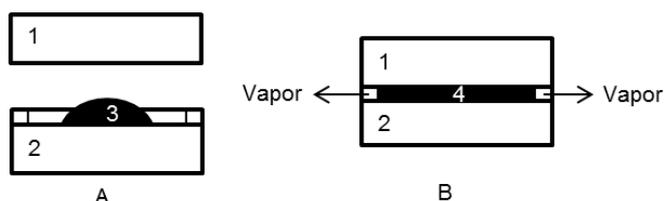
ii) aumento da viscosidade do amido após a gelatinização;

iii) rápida evaporação da água aprisionada, devido à alta temperatura da massa, causando à expansão da massa;

iv) após a expansão, a massa de amido preenche o molde e a viscosidade da massa aumenta ainda mais para a estabilização da estrutura e para evitar o colapso da estrutura moldada, à medida que a água residual evapora através das extremidades do molde;

v) na última e mais longa etapa do processo de cozimento (*baking*), a espuma de amido seca gradualmente para obtenção de um material com teor de umidade de 2 a 4 %.

Figura 2.9 - Esquema do processo de termoprensagem para o desenvolvimento de espumas à base de amido.



A - molde aberto; B - Molde fechado; 1 e 2 = partes superior e inferior do molde aquecido; 3 - suspensão de amido; 4 - formação do material poroso.

Fonte: Adaptado de Hofmann et al. (1998).

Diversos estudos são encontrados na literatura sobre o desenvolvimento de espumas a partir de amido provenientes de diferentes fontes. Lawton; Shogren e Tiefenbacher (1999), Shogren et al. (1998a) e Tiefenbacher (1993) descreveram os primeiros estudos sobre o desenvolvimento de espumas à base de amido pelo método denominado como *baking*, o qual consiste na preparação de espumas com diferentes formatos através de um processo que envolve o “cozimento” de uma

massa de amido-água em um molde aquecido, utilizando um equipamento de cozimento laboratorial. Outros autores estudaram o desenvolvimento de espumas por esse método, a partir de amidos provenientes de diferentes fontes (batata, mandioca, milho e trigo), amido de milho modificado e com adição de outros componentes, tais como CaCO_3 , fibras, poli (álcool vinílico) (PVA) e quitosana (CHIELLINI et al., 2009; CINELLI et al., 2006; GLENN; ORTS; NOBES, 2001; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012; LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004; PALMA-RODRÍGUEZ et al., 2016; SHOGREN et al., 1998b; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004b; USLU; POLAT, 2012).

Avérous, Fringant e Moro (2001) estudaram o desenvolvimento de espumas à base de amido de trigo e fibras celulósicas pelo processo de extrusão seguido por termoformagem para a obtenção dos materiais na forma de bandejas. Espumas desenvolvidas utilizando amido também foram investigadas para a produção de materiais para enchimento de embalagens (*proteps*), em substituição ao EPS. Esses materiais foram obtidos por extrusão empregando diferentes tipos de amido, como amido de batata, amido de milho nativo, amido de milho acetilado e amido de mandioca, além de outros componentes, como cascas de ovo como agente de nucleação para a formação das espumas, fibras de cana-de-açúcar fibras naturais (fibras de trigo, de algodão e celulósicas), entre outros (BÉNÉZET et al., 2012; MALI et al., 2010; XU; HANNA, 2007; XU; DZENIS; HANNA, 2005).

Estudos mais recentes descrevem o desenvolvimento de espumas à base de amido pelo método denominado como termoprensagem com condições de pressão, temperatura e tempo determinados, utilizando uma prensa hidráulica para a produção dos materiais. Espumas à base de amido desenvolvidas por essa metodologia, principalmente no formato de bandejas, têm sido investigada por diversos autores. Tem sido avaliado o desenvolvimento de espumas a partir de diferentes tipos de amido (amido de batata, amido de batata acetilado e esterificado, amido de mandioca) e outros componentes, tais como bagaço de malte, celulose bacteriana, fibras celulósicas, fibras de cana-de-açúcar, fibras de óleo de palma, nanoargilas modificadas, óleo de palma, proteínas de girassol, entre outros (BERGEL et al., 2018; CABANILLAS et al., 2019; CRUZ-TIRADO et al., 2019a; DA SILVA et al., 2013; KASEMSIRI et al., 2016; MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI,

2014; SALGADO et al., 2008; SCHMIDT; LAURINDO, 2010; VERCELHEZE et al., 2012).

Embora, diversos estudos tenham sido realizados com foco no desenvolvimento de materiais à base de amido, ainda existe a necessidade de superar algumas limitações desses materiais, principalmente relacionadas à fragilidade e hidrofobicidade. Nesse contexto, diferentes estratégias têm sido empregadas, como o uso de plastificantes, modificação química, incorporação de carga, aditivos ou mistura com outros polímeros (ORTEGA-TORO et al., 2017).

2.3.1 Plastificantes

Plastificantes são uma importante classe de compostos não-voláteis de baixa massa molar, amplamente utilizados na indústria de polímeros como aditivos (SEJIDOV; MANSOORI; GOODARZI, 2005). A principal função dos plastificantes é melhorar a flexibilidade e a processabilidade dos polímeros pela redução da temperatura de transição de segunda ordem, temperatura de transição vítrea (T_g) (VIEIRA et al., 2011). A plastificação se refere a alterações nas propriedades térmicas e mecânicas de um dado polímero, que envolve perda da rigidez e aumento da elongação na ruptura à temperatura ambiente.

A polaridade das moléculas do plastificante influencia na sua eficácia, sendo que plastificantes polares devem ser utilizados com polímeros contendo grupos polares a fim de se obter boa compatibilidade (SUDERMAN; ISA; SARBON, 2018). A baixa massa molar dos plastificantes confere a eles a capacidade de ocupar espaços intermoleculares entre as cadeias poliméricas, reduzindo as forças secundárias entre elas. Essas moléculas alteram a organização molecular tridimensional dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias, o que resulta em aumento do volume livre e da mobilidade molecular (VIEIRA et al., 2011). A seleção de um plastificante para um sistema específico é normalmente fundamentada na compatibilidade entre os componentes, características de processamento, propriedades térmicas, mecânicas e elétricas requeridas para o produto final, resistência à água, radiação solar, microrganismos e química, efeito do plastificante nas propriedades reológicas do polímero, toxicidade e custo (RAHMAN; BRAZEL, 2004).

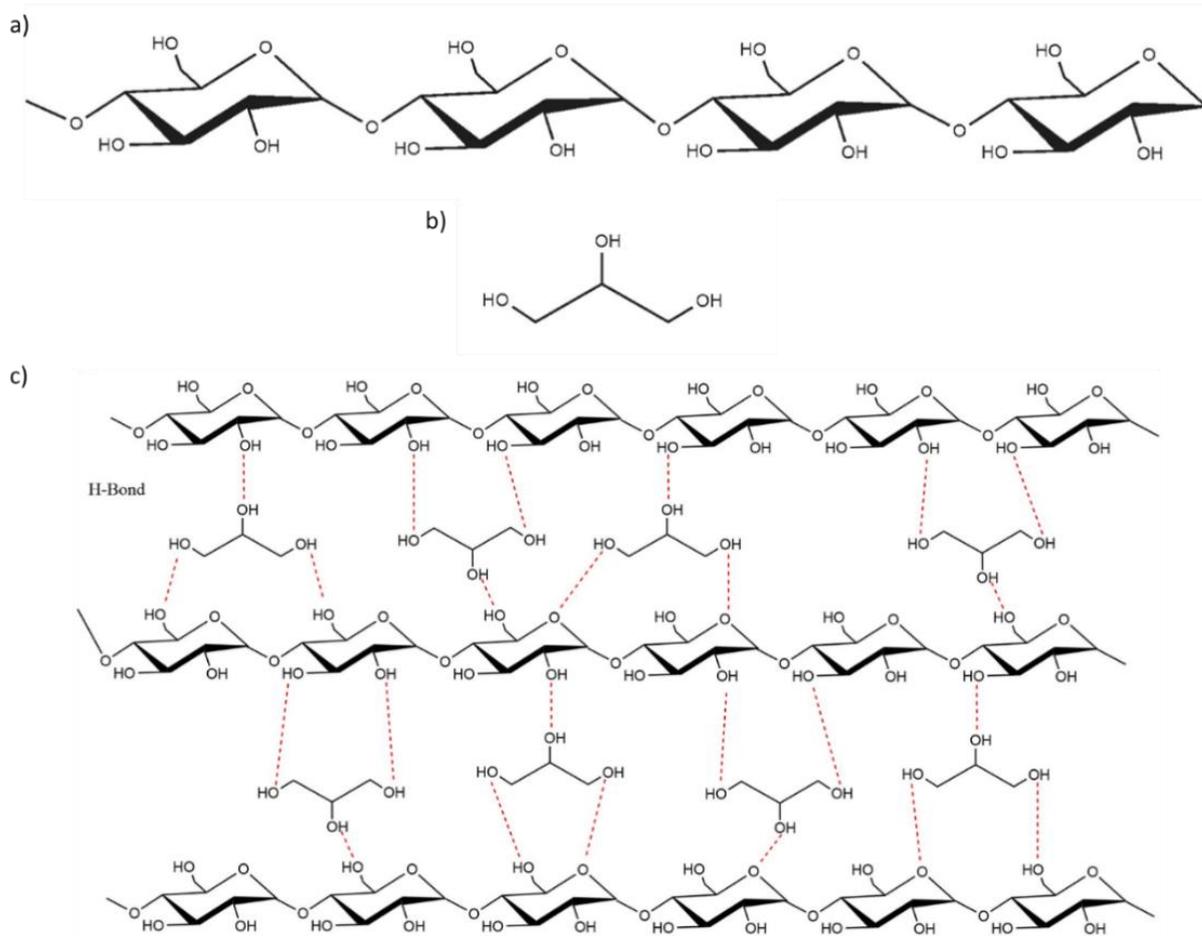
O amido nativo não pode ser considerado como um polímero termoplástico devido às fortes ligações de hidrogênio intra e intermoleculares nas cadeias de amilose e amilopectina, o que resulta em uma temperatura de fusão maior do que a temperatura de degradação (RIBBA et al., 2017). No entanto, a altas temperaturas (90 – 180 °C), sob cisalhamento e na presença de plastificantes (água, glicerol, sorbitol, etc.), ocorre prontamente a fusão e fluidez do amido, permitindo sua processabilidade (MA; YU; WANG, 2007). A função do plastificante é reduzir as atrações intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes e, então, desestruturar o amido granular com uma despolimerização parcial, reduzindo a temperatura de fusão abaixo da temperatura de decomposição (230 °C) (RIBBA et al., 2017).

Considera-se que um plastificante adequado para o amido seja uma molécula pequena, polar, hidrofílica e compatível com esse polímero. Há um consenso de que os plastificantes mais eficazes são a água e o glicerol, devido ao seu pequeno tamanho, facilidade de inserção e posicionamento dentro das redes tridimensionais de amido (RIBBA et al., 2017). A água é um dos plastificantes mais comuns utilizados para o processamento térmico de polímeros à base de amido. No entanto, resulta em um material com propriedades mecânicas consideradas pobres, principalmente a fragilidade resultante da rápida retrogradação (LIU et al., 2009). Dessa forma, além da adição da água, estudos têm avaliado o uso de glicerol (MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008; SANHAWONG et al., 2017; VERCELHEZE et al., 2012), sorbitol (STOFFEL; BARRETO; ZENI, 2015) e poli (álcool vinílico) (BERGEL et al., 2018; STOFFEL; BARRETO; ZENI, 2015) para o desenvolvimento de espumas à base de amido.

O glicerol é um poli álcool com 3 carbonos (propano-1,2,3-triol) que pode ser encontrado naturalmente na forma combinada, como glicerídeos em óleos e gorduras animais e vegetais, ou pode ser derivado de fontes petroquímicas, sendo considerado como um dos melhores plastificantes para polímeros solúveis em água (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011; SOUZA et al., 2012). Os grupos hidroxila presentes no glicerol são responsáveis por interações inter e intramoleculares através de ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, tornando os materiais finais com uma estrutura mais flexível (SOUZA et al., 2012). Na Figura 2.10 estão representadas as ligações de hidrogênio no amido plastificado com

glicerol, sendo possível observar que as ligações formadas podem facilitar o movimento das cadeias, o que resulta em maior flexibilidade (ESMAEILI; PIRCHERAGHI; BAGHERI, 2017).

Figura 2.10 - Estruturas químicas do: a) amido e b) glicerol, e c) representação esquemática das ligações de hidrogênio no amido plastificado com glicerol.



Fonte: Esmaili; Pircheraghi; Bagheri (2017).

Cabe ressaltar que acima de uma concentração crítica o plastificante pode exceder a compatibilidade limite com o biopolímero, sendo geralmente observada através da separação de fases a exclusão do plastificante (VIEIRA et al., 2011). O uso de altas concentrações de glicerol pode resultar na redução da elongação na ruptura dos materiais (MITRUS, 2012). Quando o teor de glicerol está em excesso, as interações moleculares são fracas, uma vez que as interações entre as macromoléculas de amido são substituídas por interações entre as moléculas de glicerol e de amido (MITRUS, 2012; YU et al., 1998). Schennink, Feil e Leuven (1998) mencionaram que a quantidade de plastificante, como glicerol, por exemplo,

a ser empregado no desenvolvimento das espumas à base de amido deve estar entre 0 – 25 % (m/m), sendo mais adequado entre 1 – 15 % (m/m).

Embora os plastificantes, a determinadas concentrações, atuem melhorando a flexibilidade das espumas, para ampliar a aplicação desses materiais é necessário reduzir sua hidrofiliabilidade, principalmente tornando-os estáveis em diferentes condições de armazenamento. Para isso, tem sido avaliado o uso de outros componentes, como resíduos agroindustriais, compostos principalmente por lipídios, fibras e proteínas, que podem atuar como agentes de reforço e auxiliar na redução da hidrofiliabilidade.

2.3.2 Uso de resíduos agroindustriais como agentes de reforço

Espumas à base de amido apresentam baixa resistência mecânica em condições de alta umidade e resistência térmica limitada. Ago, Ferrer e Rojas (2016) citaram que essas limitações podem ser melhoradas pela incorporação de fibras lignocelulósicas, especialmente se contiverem lignina residual, a qual pode também melhorar a resistência à umidade. Estudos mostram comportamentos distintos referente à densidade aparente das espumas com a adição de fibras, sendo que em alguns casos resulta em espumas mais densas e, em outros, menos densas. Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) mencionaram que esse resultado contraditório pode ser explicado pela ocorrência de dois mecanismos competitivos: primeiramente, as fibras tendem a aumentar a viscosidade da formulação de amido e, na sequência, também atuam como agente de nucleação, proporcionando superfície para o crescimento das células das bolhas que surgem no processo de formação das espumas. Dessa forma, em alguns sistemas, as espumas de amido reforçadas com fibras exibem células pequenas com paredes mais finas e menor densidade aparente quando comparadas às espumas sem a presença de fibras. Quando são adicionadas fibras em espumas à base de amido, resulta em um material denominado como biocompósito.

Biocompósitos são definidos como compósitos biocompatíveis e/ou ecológicos (*eco-friendly*) e consistem em uma grande variedade de componentes orgânicos e/ou inorgânicos, tais como polímeros sintéticos e naturais, polissacarídeos, proteínas, açúcares, entre outros (HARAGUCHI, 2014). Esse tipo de material consiste de uma ou mais fases derivadas de biopolímeros ou recursos

renováveis, sendo principalmente fibras naturais como reforço e biopolímeros como componentes da matriz (AVÉROUS; HALLEY, 2009; BHATIA; KAITH; KALIA, 2016). Biocompósitos estão presentes em várias formas, como filmes, membranas, revestimentos, fibras e espumas (HARAGUCHI, 2014).

Como alternativa para o desenvolvimento de espumas, têm-se os resíduos agroindustriais, os quais, além de outros componentes, são fontes de fibras lignocelulósicas. O uso de resíduos agroindustriais possui como principais vantagens o baixo custo, ser renovável e a ampla disponibilidade (CHIARATHANAKRIT; RIYAJAN; KAEWTATIP, 2018).

Polat et al. (2013) observaram que a adição de 10 % de fibras de casca de milho (aproximadamente 38,2 % de celulose, 44,5 % de hemicelulose, 6,6 % de lignina e 1,9 % de proteínas) em espumas à base de amido de milho reticulado com glioxal resultou na redução da hidrofiliabilidade dos materiais, enquanto que não afetou significativamente as propriedades mecânicas de flexão e tração. A adição de fibras em materiais à base de amido reduz a sensibilidade à umidade devido à formação de uma rede tridimensional de ligações de hidrogênio entre os diferentes carboidratos (POLAT et al., 2013). A utilização de fibras de casca de milho em combinação com caulim e cera de abelha, resultou em maior redução da hidrofiliabilidade, sendo que a capacidade de absorção de água para 1 min foi 79,5 % menos do que a espuma controle (sem a presença desses componentes) (POLAT et al., 2013).

A adição de 40 % de fibras de cana-de-açúcar ($23,69 \pm 0,39$ % celulose, $19,29 \pm 1,34$ % hemicelulose e $17,93 \pm 1,08$ % lignina) em espumas à base de amido de oca (*Oxalis tuberosa*) reduziu a capacidade de absorção de água, para o tempo de contato de 30 s, de 79 ± 9 % (espuma controle, sem a adição das fibras) para 65 ± 7 % (CRUZ-TIRADO et al., 2017). Vercelheze et al. (2012) utilizaram 10 e 20 % de fibra de cana-de-açúcar em espumas à base de amido de mandioca e também observaram redução na capacidade de absorção de água dessas espumas após 30 min em comparação com a controle (sem adição das fibras de cana-de-açúcar). Além disso, foi observado redução na resistência e aumento na alongação das espumas com a adição das fibras de cana-de-açúcar após o armazenamento em diferentes condições de umidade relativa (33, 60 e 90 %).

Conforme observado, o tipo de matéria-prima, bem como sua composição e a combinação com outros componentes, pode resultar em diferentes propriedades nos materiais expandidos formados. Dessa forma, busca-se um resíduo agroindustrial que além de fibras lignocelulósicas, possuam lipídios em sua composição que possam auxiliar em maior resistência à umidade. Nesse contexto, têm-se como alternativa a película de amendoim, que apresenta mais do que 60 % de sua composição compreendida em lipídios, proteínas e fibras, podendo auxiliar na melhoria das propriedades das espumas à base de amido.

2.3.2.1 Película de amendoim

A composição da película de amendoim é formada por aproximadamente 19 % de proteínas, 10 – 20 % de lipídios, 2 % de cinzas, 18 % de fibras e 41 % de outros carboidratos (DAVIS; DEAN, 2016). A produção mundial de amendoim em 2016-2017 foi cerca de 45 milhões de toneladas (USDA, 2018), sendo a China o principal produtor seguido pela Índia e Nigéria. A maior parte da produção de amendoim é destinada à indústria de processamento de amendoim, onde após o descascamento, a película é normalmente removida para a preparação de *snacks* de amendoim e amendoim assado sem casca (PANDEY et al., 2018). A remoção da película de amendoim ocorre na etapa denominada de blanchamento, que consiste na secagem do amendoim com ar aquecido, seguido pelo resfriamento e remoção da película por processo mecânico (abrasão) (MASSIE; SANDERS; DEAN, 2015).

A película de amendoim é uma camada não tóxica de coloração avermelhada que cobre a semente de amendoim e é o resíduo primário do processamento de amendoim, representando cerca de 3 % da massa total do amendoim (LORENZO et al., 2018). Estima-se que 35 – 45 g de película são gerados por kg de amendoim (ARYA; SALVE; CHAUHAN, 2016; MA et al., 2014; PANDEY et al., 2018). Dessa forma, com base na atual produção mundial de amendoim em casca, pode ser estimado que são gerados cerca de 1 milhão de toneladas de película de amendoim anualmente (DAVIS; DEAN, 2016; USDA, 2016). Esse subproduto possui aplicações limitadas na indústria devido ao baixo valor comercial e, além disso, seu uso para alimentação animal e agricultura é também limitado a um pequeno percentual devido alto teor de taninos (LORENZO et al., 2018).

Estudos mostram que a adição de proteína de amendoim isolada em filmes desenvolvidos a partir de amido de ervilha, em determinada concentração, melhorou a flexibilidade e reduziu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes (SUN; SUN; XIONG, 2013). Não foram encontrados estudos sobre a preparação e a caracterização de espumas à base de amido com a incorporação de película de amendoim. A película de amendoim pode ser um potencial componente em espumas de amido, uma vez que mais de 60 % de sua composição compreende frações de lipídios, proteínas e fibras lignocelulósicas. Conforme mencionado anteriormente, o uso de fibras lignocelulósicas em espumas à base de amido pode reduzir a rigidez e melhorar a biodegradabilidade dos compósitos (CHIELLINI et al., 2009; MELLO; MALI, 2014; VERCELHEZE et al., 2013).

Destaca-se ainda que polímeros biodegradáveis são considerados de alto custo, aumentando o valor desses materiais expandidos (POLAT et al., 2013). Dessa forma, o uso de resíduos agroindustriais pode reduzir o custo das espumas, além de agregar valor ao próprio subproduto e, ao mesmo tempo, auxiliar na diminuição do impacto ambiental causado pelo seu descarte.

2.4 REVESTIMENTOS PARA AS ESPUMAS À BASE DE AMIDO

Alguns estudos recentes têm avaliado a aplicação de diferentes revestimentos em espumas de amido, tais como revestimentos à base de quitosana, poli (ácido láctico) (PLA) e cera de abelha (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017, 2018; REIS et al., 2018), com o intuito de reduzir a hidrofobicidade desses materiais.

Bergel, Da Luz e Santana (2017) avaliaram a influência de revestimento à base quitosana nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas de espumas desenvolvidas a partir de diferentes tipos de amido, tais como amido de mandioca, batata e milho. O revestimento foi preparado a partir da dissolução de 2 % (m/v) de quitosana em uma solução aquosa de 1 % (v/v) de ácido acético. O revestimento foi aplicado com um pincel e, posteriormente, foi pulverizada uma solução aquosa de 0,5 % (v/v) de glutaraldeído nas espumas para a reticulação. Foi observado que a aplicação do revestimento resultou em espumas com redução na absorção de água em diferentes tempos de imersão. No entanto, a cinética de absorção não foi alterada e as espumas apresentaram altos valores de absorção de água após 40 min de imersão, resultando em alterações na forma desses materiais (BERGEL;

DA LUZ; SANTANA, 2017). A aplicação do revestimento à base de quitosana resultou também em alterações nas propriedades mecânicas das espumas, observadas principalmente pelo aumento do módulo de Young obtido a partir de ensaios mecânicos de tração.

Bergel, Da Luz, Santana (2018) avaliaram o revestimento de PLA, por imersão, desenvolvido a partir da dissolução de diferentes concentrações (2, 4 e 6 %, m/m) em clorofórmio. As espumas de amido de batata revestidas com PLA apresentaram redução na absorção de água para diferentes tempos de imersão, em comparação à espuma sem revestimento. Os autores observaram ainda que as espumas revestidas com 4 e 6 % de PLA permaneceram intactas após 40 min de imersão em água, não se desintegrando como observado nas espumas sem o revestimento. Em relação às propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de tração, as espumas revestidas apresentaram redução na elongação e aumento na resistência e no módulo de elasticidade, sugerindo que as espumas se tornaram mais resistentes e mais rígidas (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018).

Em estudo recente, Reis et al. (2018) apresentaram a aplicação de revestimento à base de cera de abelha, por imersão, em bandejas desenvolvidas utilizando amido de mandioca e PLA. A solução de revestimento foi preparada empregando cera de abelha, Tween 80 e etanol. Quando as espumas foram revestidas utilizando uma emulsão composta por 1 g de cera de abelha/100 g de solução, as espumas apresentaram redução na permeabilidade ao vapor de água e na solubilidade em água. Quando maiores concentrações de cera (2 e 3 g/100 g) foram utilizadas para a preparação da emulsão, houve aumento na solubilidade em água, ficando similar à espuma sem revestimento. Esse resultado foi associado a uma possível não aderência adequada desses revestimentos nas espumas. A permeabilidade ao vapor de água e a solubilidade das bandejas revestidas reduziram de $7,9 \times 10^{-11}$ para $0,2 \times 10^{-11}$ g/m.s.Pa e de 29,3 para 22,8 %, respectivamente. Além disso, as espumas revestidas com soluções com maiores concentrações de cera de abelha (2 e 3 g/100 g) apresentaram redução na resistência à tração e no módulo de Young, enquanto que não foi observada uma alteração significativa na elongação em comparação às bandejas não revestidas (REIS et al., 2018).

A partir da pesquisa bibliográfica realizada, verificou-se que a aplicação de revestimento à base de cera pode ser uma alternativa para o aumento da estabilidade das espumas de amido quando expostas sob diferentes condições de umidade. Diferentes estudos foram realizados, relacionados ao desenvolvimento de revestimentos à base de cera para aplicação em frutas, a fim de prolongar a vida de prateleira desses alimentos. Embora foi encontrado um estudo que avaliou a aplicação de revestimento a partir de uma emulsão contendo cera de abelha para espumas, acredita-se que seja relevante o desenvolvimento e aprofundamento de mais pesquisas nesse contexto.

As ceras são consideradas as substâncias mais eficientes para redução da permeabilidade à umidade, devido à sua alta hidrofobicidade causada pelo alto teor de ésteres e alcanos de cadeias longas (ZHANG et al., 2014). Revestimentos à base de lipídios proporcionam propriedades de barreira à umidade, mas apresentam algumas desvantagens como fragilidade, falta de homogeneidade e presença de rupturas na superfície do revestimento (KHWALDIA; ARAB-TEHRANY; DESOBRY, 2010).

As ceras podem ser classificadas em sintéticas e naturais, sendo que as sintéticas são geralmente polímeros de baixa massa molar derivados da polimerização de matérias-primas, como metileno, etileno e α -oleofinas, e as de origem natural são derivadas de animais, plantas e ceras minerais provenientes do petróleo (LAN, 2018).

A maioria das ceras naturais derivadas de animais e plantas consiste de hidrocarbonetos, álcoois de cadeias longas, ácidos carboxílicos de cadeias longas e ésteres de cadeias longas, enquanto que as ceras de origem mineral contêm quase que exclusivamente hidrocarbonetos de cadeias longas (LAN, 2018). Essas moléculas apresentam muitos constituintes apolares ou possuem uma parte hidrofílica tão pequena, ou tão incorporada na molécula, que não podem interagir rapidamente com a água. Isso explica porque as ceras são consideradas as barreiras mais eficientes à permeabilidade ao vapor de água (RHIM; SHELLHAMMER, 2005).

Algumas ceras provenientes de vegetais são cera de candelila, cera de carnaúba, cera de farelo de arroz, cera de girassol, entre outras. As ceras provenientes de animais podem ser obtidas a partir de insetos, como abelhas. A

cera de abelha é secretada naturalmente, pelas abelhas produtoras de mel (*Apis mellífera* e *Apis cerana*), para a construção dos favos de mel. A cera de abelha natural é frágil quando fria, é inerte, possui alta plasticidade e protege contra a perda de umidade, além de ser uma das ceras mais disponíveis comercialmente (PARISH; LI; BELL, 2008; LAN, 2018). Na Tabela 2.6 estão apresentadas as principais características dos diferentes tipos de cera.

De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization (FAO)*, em 2018, a produção mundial de cera de abelha foi estimada em 69.633 toneladas, sendo que a maior produção ocorreu na Ásia (aproximadamente 50 %) seguido pela África (cerca de 24 %) e pelas Américas (aproximadamente 20 %). O Brasil está entre os 10 maiores produtores de cera de abelha no ano de 2018 (FAOSTAT, 2019). A cera de abelha comercial é utilizada para fabricação de velas, cosméticos, têxteis, vernizes e no processamento de alimentos (LAN, 2018).

Tabela 2.6 - Principais características de diferentes tipos de cera.

Tipo de cera	Origem	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Composição	Índice de iodo (grau de insaturação)
Cera de abelha	Natural (animal)	60 - 67	0,927 - 0,970	70 – 80 % ésteres de cadeias longas 10 – 15 % hidrocarbonetos 12 - 15 % de ácidos graxos livres	7 – 16
Cera de candelila	Natural (vegetal)	65 - 69	0,97 - 0,99	29 – 29 % ésteres 50 – 51 % hidrocarbonetos 7 – 9 % ácidos graxos livres	12 - 22
Cera de carnaúba	Natural (vegetal)	78 - 85	0,99 - 1,00	84 – 85 % ésteres 1,5 – 3,0 % hidrocarbonetos 3 – 3,5 % ácidos graxos livres 4 – 6 % resinas 2 – 3 % álcoois	7 - 14
Parafina	Sintética (petróleo)	45 - 70	0,88 - 0,91	Mistura de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos)	0

Fontes: Bogdanov (2016); Parish; Li; Bell (2008).

Alguns estudos recentes têm avaliado o desenvolvimento de revestimentos à base de cera de abelha em alimentos para aumentar a vida de prateleira, em embalagens para a redução da permeabilidade ao vapor de água e para a minimização de líquidos residuais em recipientes (copos, por exemplo), e em papéis para a redução da hidrofobicidade. Zhang et al. (2019b) desenvolveram revestimentos superhidrofóbicos utilizando cera de abelha e lignina proveniente de sementes de café para aplicação em recipientes a fim de evitar o desperdício de alimentos líquidos, tais como mel e leite. Os revestimentos foram preparados utilizando hexano e acetona e foram aplicados nos recipientes utilizando *spray* (ZHANG et al., 2019b).

Para aplicação em alimentos, diferentes pesquisadores avaliaram o desenvolvimento de emulsões à base de cera de abelha empregando etanol ou água como solvente, surfactantes e outros componentes, como quitosana (BASWAL et al., 2020; ESHETU et al., 2019; VELICKOVA et al., 2013). Para aplicação em papéis, um estudo recente avaliou a aplicação de emulsões contendo cera de abelha e mistura de cera de abelha e cera de carnaúba, ambas preparadas empregando água como solvente e surfactantes (ZHANG et al., 2014).

A cera de abelha é insolúvel em água, mas solúvel em vários solventes orgânicos, tais como éter, clorofórmio e benzeno. Na Tabela 2.7 estão apresentadas algumas propriedades físicas dos solventes orgânicos que já foram utilizados para aplicações com ceras, principalmente cera de abelha, conforme encontrado na literatura.

Sabe-se da preocupação ambiental em relação ao uso da maioria dos solventes orgânicos. No entanto, esses solventes ainda são amplamente utilizados industrialmente devido às suas propriedades e custos associados. Além disso, destaca-se que alguns dos solventes listados na Tabela 2.7 tais como acetato de etila, acetona, etanol, hexano e tolueno constam na lista positiva de aditivos (componentes permitidos com as restrições de uso, e limites de composição e de migração específica indicados) para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, conforme Resolução nº 17 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2008), cada um com sua restrição específica. Isso é importante, tendo em vista que uma das possíveis aplicações para as espumas de amido é no setor de embalagens para alimentos, como alternativa ao uso do EPS para materiais descartáveis.

Diante do exposto e tendo em vista a hidrofobicidade da cera de abelha, aliado à hidrofiliabilidade das espumas à base de amido, é importante buscar um solvente compatível com esse tipo de cera para a formação de uma camada de revestimento uniforme e que não afete negativamente a estrutura das espumas durante a aplicação.

Tabela 2.7 - Propriedades físicas de alguns compostos orgânicos que podem ser compatíveis com a cera de abelha.

Composto	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (g/100 g)	Densidade (g/mL)	Polaridade relativa	Aplicações
Acetato de etila	77,1	8,5 (a 15 °C)	0,894	0,228	Revestimentos (epóxis, celulósicos, acrílicos, entre outros); tintas para impressão; extração de produtos farmacêuticos e alimentos; esmaltes e removedores de esmaltes.
Acetona	56,5	∞	0,786	0,355	Tintas de impressão; adesivos; thinners e removedores; extração; precipitação e cristalização de vitaminas, antibióticos e outros produtos.
Benzeno	80,1	0,07 (a 22 °C)	0,876	0,111	Fabricação de plásticos, resinas, fibras sintéticas, lubrificantes de borracha, corantes, detergentes e pesticidas; Colas, produtos de limpeza e gasolina.
Clorofórmio	61,2	0,82 (a 20 °C)	1,498	0,259	Produção de plásticos (principalmente cloreto de vinila); solvente em vários produtos (vernizes, ceras, gorduras, óleos, graxas).
Etanol	78,4	∞	0,789	0,654	Solvente para gorduras, óleos, ceras, resinas e hidrocarbonetos; fabricação de compostos químicos, plásticos e plastificantes, borracha e aceleradores de borracha, aerossóis, produtos para lavagem bucal, produtos para limpeza, polimentos, revestimentos de superfície, corantes, tintas, adesivos, anticongelante, medicamentos para uso humano e veterinário.
Hexano	69	0,014 (a 15 °C)	0,655	0,009	Extração de óleos comestíveis de sementes e hortaliças (exemplo: soja, amendoim, milho, entre outros); colas (adesivos), vernizes, tintas; agente de limpeza na indústria de impressão.
Tolueno	110,8	0,05 (a 16 °C)	0,867	0,099	Tintas, vernizes, corantes, adesivos, borracha e agentes de limpeza; fabricação de benzeno; produção de produtos farmacêuticos e cosméticos para unhas.

Fontes: Australian Government-Department of Agriculture, Water and the Environment (2018); Dong et al. (2016); Environmental Protection Agency (2000); Green; Perry, (2007); ICB Chemical Profiles (2008); Reichardt (2003); Wisconsin Department of Health Services (2018).

2.5 BIODEGRADAÇÃO

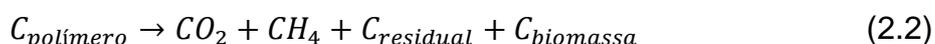
De acordo com *American Society for Testing of Materials* (ASTM) e *International Standards Organization* (ISO), plásticos degradáveis são aqueles que sofrem significativa mudança na estrutura química em condições ambientais específicas, resultando em perda das propriedades físicas e mecânicas. O termo biodegradável define os materiais capazes de sofrer decomposição a dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), metano (CH_4), compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo de decomposição predominante. Dessa forma, a biodegradação de um material ocorre quando o mesmo é utilizado como nutriente por um determinado grupo de microrganismos (bactérias ou fungos), os quais devem possuir enzimas adequadas para romper algumas ligações químicas da cadeia principal do polímero. Para a atuação dos microrganismos, são necessárias de condições favoráveis de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio (BRITO et al., 2011).

O processo de biodegradação pode ser aeróbio ou anaeróbio, ou seja, na presença ou na ausência de oxigênio, respectivamente, representados nas Equações 2.1 e 2.2 (BASTIOLI, 2005) apresentadas a seguir.

Biodegradação aeróbia:



Biodegradação anaeróbia:



Em geral, a biodegradação de materiais à base de amido é resultado de um ataque enzimático nas ligações glicosídicas entre as unidades de açúcar, levando à quebra das unidades de cadeias longas em oligossacarídeos, dissacarídeos e monossacarídeos, os quais são acessíveis ao ataque enzimático ou microbiano (SANGWAN; PETINAKIS; DEAN, 2014). Algumas normas como NBR 15448-2 (ABNT, 2008) citam que os materiais são considerados biodegradáveis quando todos os seus constituintes emitem no mínimo 90 % do carbono orgânico convertido a dióxido de carbono no prazo máximo de 180 dias.

A cinética de biodegradação depende do tipo de polímero utilizado (massa molar, estrutura, cristalinidade) e dos aditivos empregados (plastificantes, *fillers*, etc.) (GUILBERT; GONTARD, 2005). Autores têm relatado que a morfologia das espumas de amido também influencia na sua biodegradabilidade (STOFFEL, 2015; XU; DZENIS; HANNA, 2005). Xu; Dzenis; Hanna (2005) mencionaram que maiores células nas estruturas das espumas aumentaram a acessibilidade ao ataque de microrganismos, aumentando a taxa de degradação.

Ferreira; Molina; Pelissari (2020) citaram que o uso de resíduos agroindustriais com alto teor de proteínas como bagaço de malte pode facilitar a degradação, tendo em vista que esses componentes são fonte de carbono para o crescimento microbiano e são substratos para a hidrólise enzimática. Vercelheze et al. (2013) mencionaram que a presença de nanoargilas em espumas de amido de mandioca e 20 % de fibras de cana-de-açúcar reduziu a taxa de biodegradação. Essa redução foi atribuída à dispersão homogênea da nanoargila na matriz polimérica, reorganizando as cadeias de amido e reduzindo a exposição de grupos hidroxila. Essas mudanças aumentam a resistência ao ataque enzimático e, conseqüentemente, retardam a degradação (VERCELHEZE et al., 2013).

Xu; Dzenis; Hanna (2005) observaram a redução da taxa de biodegradação de espumas desenvolvidas utilizando acetato de amido com o aumento do grau de substituição de 1,11 a 2,23. As espumas utilizando amido nativo apresentaram uma rápida degradação (15 a 20 dias) associada à hidrólise das cadeias de amido pela enzima liberada pelos microrganismos presentes no composto. Por outro lado, a biodegradação das espumas de acetato de amido foi mais lenta devido aos grupos volumosos introduzidos pela acetilação, que aumentaram a hidrofobicidade das cadeias de amido e inibiram a ação catalítica da enzima (XU; DZENIS; HANNA, 2005). Diferente do encontrado por esses autores, Colussi et al. (2017) observaram que filmes de amido de arroz acetilado, com graus de substituição de 0,24 a 0,81, apresentaram degradação mais rápida do que filmes de amido nativo. Esse comportamento foi relacionado à inserção de grupos acetila que podem reduzir as interações inter e intramoleculares promovidas pelas ligações de hidrogênio, permitindo a entrada e manutenção de umidade e facilitando a ação dos microrganismos.

Estudos relatam também que a presença de componentes hidrofóbicos, como óleo essencial de orégano, reduzem a taxa de degradação das espumas (KETKAEW et al., 2017; TRONGCHUEN et al., 2018). A hidrofobicidade desses tipos de componentes impede a penetração de água e dos microrganismos na matriz polimérica. Os componentes do óleo essencial também afetam os microrganismos no solo, uma vez que podem inibir a germinação de esporos e o crescimento de micélios de fungos, enquanto alguns microrganismos podem usar o óleo essencial como substrato para crescimento. (KETKAEW et al., 2017; TRONGCHUEN et al., 2018).

Diante do exposto, é importante avaliar a biodegradação dos materiais de amido propostos, tendo em vista que a modificação do amido, bem como a adição de outros componentes nas formulações para diminuir a natureza frágil e hidrofílica desse tipo de material, pode acelerar ou retardar a biodegradação.

2.6 PLANEJAMENTO DE MISTURAS

Experimento com formulações é definido por Cornell (2002) como um experimento no qual as variáveis de resposta são dependentes somente das proporções relativas dos componentes presentes na formulação, e não da quantidade total da formulação. Dessa forma, o valor das variáveis de resposta somente altera quando são realizadas mudanças nas proporções relativas dos componentes da formulação (CORNELL, 2002). A soma das proporções dos componentes de uma mistura é 1, sendo que para uma mistura qualquer de q componentes, pode-se escrever (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010):

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.3)$$

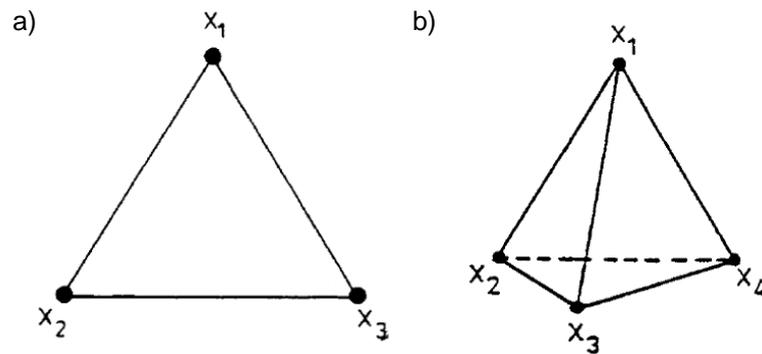
$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (2.4)$$

sendo x_i a proporção do i -ésimo componente.

Devido às restrições naturais nas proporções dos componentes, conforme expressões 2.3 e 2.4, o espaço experimental resultante apresenta um formato denominado de espaço simplex, definido por Crosier (1984) como uma configuração espacial determinada por um número de pontos a mais do que o número de

dimensões do espaço. O simplex possui q pontos vértices, onde um dos q componentes assume proporção igual a um. As restrições expressas em 2.3 e 2.4 formam um simplex regular, uma vez que todos os vértices estão igualmente distantes uns dos outros (CROSIER, 1984). O espaço experimental simplex para q igual a 3 componentes é um triângulo equilátero e para q igual a 4 componentes é um tetraedro, conforme está apresentado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Espaço experimental simples para uma formulação com: a) três componentes e b) quatro componentes.



Fonte: Massart et al. (1998).

Há situações em que, por razões práticas, o domínio experimental para um planejamento de misturas deve ser limitado, sendo necessário restringir as proporções de um ou mais componentes. Isso pode ocorrer principalmente devido à necessidade da presença de todos os componentes para a formação de um determinado material, ou para que a mistura apresente o efeito de interesse, e à incompatibilidade de algumas proporções entre os componentes na formação da mistura (NOVAES et al., 2018). Dessa forma, o novo espaço experimental passa a ser uma sub-região do espaço original. As restrições adicionais dos componentes podem ser inseridas na forma de limites inferiores e/ou superiores e podem ser expressas da seguinte forma (BELLO, 2010; CORNELL, 2002):

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1, \quad i = 1, 2, \dots, q$$

sendo, L_i o limite inferior e U_i o limite superior da proporção do componente i .

Quando são estabelecidos limites inferiores e superiores para as proporções da mistura, a região experimental fica reduzida a uma sub-região do espaço simplex,

e as coordenadas dessa sub-região podem ser redefinidas em termos de “pseudo” componentes (BELLO, 2010). Pseudocomponentes são novas variáveis resultantes das combinações dos componentes originais e de um dos limites (superior ou inferior) (CORNELL, 2002; MARTINS, 2002). Sendo assim, os pseudocomponentes podem ser relativos ao limite inferior, L-pseudocomponentes (L_i), ou relativos ao limite superior, U-pseudocomponentes (U_i) (BELLO, 2010; CORNELL, 2002). De acordo com Martins (2002), o uso de pseudocomponentes reduz o mau condicionamento da região irregular que resulta das restrições, permitindo, em alguns casos, adaptar projetos tradicionais à região irregular. A escolha da utilização de L-pseudocomponentes ou de U-pseudocomponentes depende da forma da região experimental. Quando $(1 - L) < (U - 1)$, opta-se pelo uso de L-pseudocomponentes, enquanto que quando $(1 - L) \geq (U - 1)$, opta-se pelo uso de U-pseudocomponentes, determinados a partir das Equações 2.5 e 2.6 (BELLO, 2010; CORNELL, 2002):

$$L = \sum_{i=1}^q L_i \quad (2.5)$$

$$U = \sum_{i=1}^q U_i \quad (2.6)$$

Na Figura 2.12 está representado um planejamento de misturas com restrições inferiores e superiores, sendo a área hachurada a região na qual os experimentos são possíveis com base nas restrições definidas.

Os modelos recomendados para experimentos com mistura são os polinômios canônicos de Scheffé. Para o caso geral de q componentes, os modelos linear, quadrático e cúbico especial são dados pelas Equações 2.7, 2.8 e 2.9, respectivamente.

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2.7)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.8)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j}^q \sum_j^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j}^q \sum_{j < k}^q \sum_k^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.9)$$

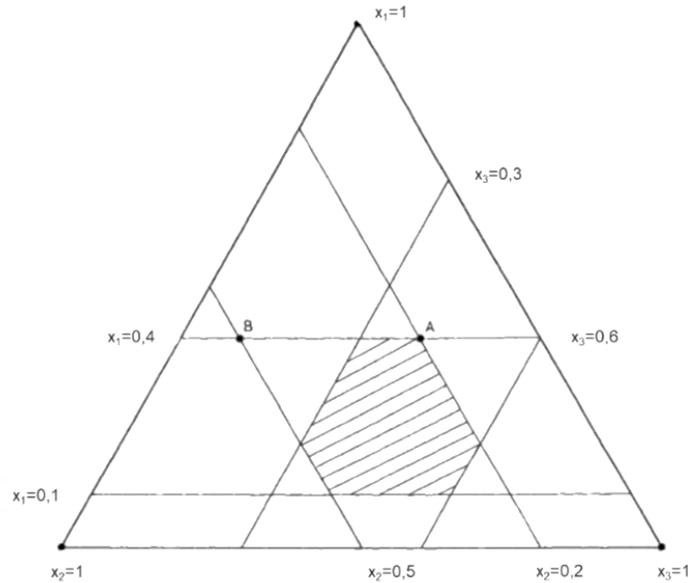
sendo:

y = variável de resposta correspondente;

β = coeficientes de regressão;

x = proporção de cada componente.

Figura 2.12 - Representação da região experimental de um planejamento de misturas com restrições inferiores e superiores nas proporções dos componentes.



As seguintes restrições foram utilizadas para o delineamento experimental apresentado: $0,1 \leq x_1 \leq 0,4$; $0,2 \leq x_2 \leq 0,5$ e $0,3 \leq x_3 \leq 0,6$. O ponto A representa um ponto do espaço experimental e B, representa um ponto fora do espaço experimental com base nas restrições para cada componente.

Fonte: Massart et al. (1998).

2.6.1 Função desejabilidade

A relação entre as respostas previstas de uma ou mais variáveis dependentes e as respostas desejáveis é conhecida como função desejabilidade. Função desejabilidade é uma técnica de otimização simultânea, proposta por Derringer e Suich (1980), baseada na transformação de cada resposta em uma escala de desejabilidade individual adimensional, com valores descritos em um intervalo entre 0 e 1, no qual 0 representa um valor indesejado, enquanto que 1, o valor mais desejável (NANDI; GUHA, 2018).

A função desejabilidade global (D), a qual é o efeito das respostas combinadas, é obtida pela média geométrica do valor da desejabilidade individual (d), conforme a Equação 2.10 (BEZERRA et al., 2008).

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (2.10)$$

Dessa forma, o processo de otimização simultânea é reduzido para encontrar os níveis dos fatores que demonstram a máxima desejabilidade global (BEZERRA et al., 2008). Após determinar o conjunto de condições que maximize a desejabilidade

global é recomendado a realização de experimentos confirmatórios nas condições selecionadas.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da pesquisa bibliográfica realizada foi observado que a principal limitação da aplicação de espumas de amido é relacionada à hidrofiliabilidade desses materiais, que resulta em falta de estabilidade em diferentes condições de armazenamento. É consolidado entre os pesquisadores que as espumas desenvolvidas somente à base de amido nativo também apresentam limitações relacionadas às propriedades mecânicas.

Estudos mostram que alguns aditivos, como fibras lignocelulósicas e matérias-primas contendo essa fração, podem reduzir a característica quebradiça desses materiais expandidos. Sendo assim, os resíduos agroindustriais, como a película de amendoim, que é uma fonte de fibras lignocelulósicas, além de possuir em sua composição proteínas e lipídios, apresentam-se como alternativas visando aliar a melhoria das propriedades mecânicas com a possibilidade de redução da hidrofiliabilidade. Destaca-se ainda que, além do emprego de um resíduo agroindustrial que não foi encontrado na literatura para o desenvolvimento de espumas, observou-se uma lacuna em relação a estudos que analisem as interações entre os componentes das formulações e as propriedades dos materiais expandidos obtidos.

Tendo em vista a importância de melhorar a estabilidade das espumas em diferentes condições de umidade, além de reduzir a sua hidrofiliabilidade, avaliou-se a mudança da hidrofiliabilidade do próprio amido a partir da sua modificação química por esterificação, buscando-se avaliar o uso do amido modificado por esterificação para o desenvolvimento das espumas. Há diversos estudos sobre o uso de amido modificado por diferentes metodologias para o desenvolvimento de filmes, enquanto que poucos avaliam o uso de amido modificado para o desenvolvimento de espumas. Embora alguns estudos tenham sido mencionados relacionados ao desenvolvimento de espumas empregando amidos modificados quimicamente, particularmente sobre amidos esterificados, não foram encontrados trabalhos que avaliam os efeitos da concentração de amido modificado aliado ao grau de substituição nas propriedades e na formação das espumas por termoprensagem, assim como a combinação do amido acetilado com um resíduo agroindustrial. Além

disso, não foram encontrados estudos que avaliam o uso de amido modificado por acetilação utilizando anidrido acético como agente acilante e ácido tartárico como catalisador para essa aplicação.

Outra forma de tentar reduzir a hidrofobicidade das espumas é a aplicação de revestimento à base de lipídios, como as ceras. Conforme mencionado, alguns estudos sugerem a aplicação de revestimentos desenvolvidos utilizando cera, principalmente, na indústria alimentícia para o recobrimento de frutas a fim de prolongar a vida de prateleira do produto. Sendo assim, neste estudo foram desenvolvidos revestimentos à base de cera de abelha, utilizando inicialmente soluções contendo cera de abelha em diferentes solventes (acetato de etila, acetona, etanol e hexano). Destaca-se que esses solventes selecionados, além de apresentarem diferentes polaridades relativas, são aditivos permitidos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos que entrem em contato com alimentos, conforme a ANVISA. Isso é importante a fim de não limitar a aplicação dos materiais desenvolvidos para esse segmento.

Diante do exposto, busca-se encontrar qual das alternativas, ou a combinação delas, resulta em espumas, principalmente com estabilidade à diferentes condições de umidade que possam ser utilizadas para diversas aplicações.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritas as matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento deste estudo e estão apresentadas as metodologias empregadas para a preparação e caracterização das principais matérias-primas (amido de mandioca e película de amendoim) utilizadas no desenvolvimento das espumas. Também estão apresentadas as metodologias e os equipamentos empregados para o preparo e caracterização das espumas, para a modificação química do amido de mandioca nativo e sua caracterização, bem como para o desenvolvimento e aplicação de revestimento nas espumas e para as posteriores caracterizações.

Com exceção das análises de determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas), de proteínas, de fibras insolúveis, análise granulométrica, propriedades mecânicas e térmicas, morfologia, análise térmica dinâmico-mecânica, estrutura química, caráter hidrofílico, perfil e índice de cristalinidade e análise colorimétrica, todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia em Embalagens e Desenvolvimento de Membranas - LATEM, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de do Rio Grande do Sul - DEQUI/UFRGS.

3.1 MATERIAIS

Para o desenvolvimento das espumas foram utilizados como matérias-primas principais o amido de mandioca comercial (Fritz e Frida, Rio Grande do Sul, Brasil) e a película de amendoim proveniente do processamento de amendoim, gentilmente cedido por uma empresa local (Canoas, Rio Grande do Sul). As amostras de película de amendoim foram moídas em um moinho de facas (MF 10 basic, IKA, Alemanha) e mantidas a -18 °C até a utilização.

Os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento das espumas, todos em grau analítico, foram o glicerol (Dinâmica, São Paulo, Brasil), utilizado como plastificante; o estearato de magnésio (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil), como agente desmoldante; e goma guar (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil), utilizada para evitar a sedimentação dos sólidos.

Para a modificação do amido de mandioca por acetilação foi utilizado anidrido acético P.A como agente acilante e ácido tartárico P.A como catalisador, ambos da marca Dinâmica (São Paulo, Brasil).

Para a etapa de revestimento das espumas foi utilizado cera de abelha (Importadora Química Delaware LTDA, Brasil) e como solvente nesta etapa foram utilizados acetato de etila (Neon, São Paulo, Brasil), acetona (Dinâmica, São Paulo, Brasil), etanol (Dinâmica, São Paulo, Brasil) e hexano (Êxodo Científica, São Paulo, Brasil).

Os demais reagentes necessários utilizados neste trabalho serão apresentados na descrição das metodologias.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA NATIVO

O amido de mandioca nativo foi caracterizado de acordo com os teores de amilose e de amilopectina, de cinzas e de umidade, perfil de cristalinidade, estrutura química e propriedades térmicas conforme metodologias descritas a seguir.

3.2.1 Teor de amilose e amilopectina

O teor de amilose do amido de mandioca utilizado neste estudo foi determinado de acordo com o método colorimétrico proposto por Martínez e Cuevas (1989). O método consiste em inserir 100 mg de amido em um béquer e acrescentar 1 mL de álcool etílico 96 % GL e 9 mL de solução de NaOH (1 N). Posteriormente, o béquer foi colocado em banho-maria a 100 °C, por 10 min, sendo imediatamente resfriado por 30 min. Após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e completou-se o volume com água destilada. Então, uma alíquota de 5 mL foi retirada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL, no qual foi adicionado 1 mL de ácido acético (1 N) e 2 mL de solução de iodo (2 %) e, em seguida, completou-se o volume do balão com água destilada.

Para a construção da curva padrão, foram utilizados 40 mg de amilose (*Amylose from potato A0512* – Sigma Aldrich), que foi submetida ao mesmo procedimento realizado para as amostras. Alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 mL foram retiradas do balão volumétrico e foram acrescidos de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 mL de ácido acético e de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2 mL de iodo, respectivamente, completando-se o volume (100 mL) com água destilada.

A leitura de absorbância em 610 nm foi realizada 30 minutos após adição da solução de iodo. Os ensaios foram realizados em duplicata e o resultado expresso como a média \pm desvio padrão.

3.2.2 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis

O teor de umidade e de substâncias voláteis do amido de mandioca foi determinado conforme metodologia 925.09 da *Association of Official Analytical Chemists* - AOAC (AOAC, 2005). Esse método consiste na perda de umidade e de substâncias voláteis quando a amostra é submetida a 105 °C. Cerca de 5 g de amostra foram colocadas em cápsulas de alumínio (com massa previamente determinada) e submetidas à secagem em estufa a 105 °C por 24 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e tiveram suas massas mensuradas. A Equação 3.1 foi utilizada para a determinação do teor de umidade e substâncias voláteis.

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

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

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

3.2.3 Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) foi determinado de acordo com o método 923.03 da AOAC (2005). Cerca de 5 g da amostra triturada foram dispostas em cápsulas de porcelana previamente taradas e incineradas em mufla a 550 °C por 6 horas, ou até que fossem obtidas cinzas brancas ou branco acinzentadas. Em seguida, as amostras foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente e as massas foram medidas. Esse procedimento foi repetido até que as amostras apresentassem massa constante. A Equação 3.2 foi utilizada para o cálculo do teor de cinzas.

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

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

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

Os experimentos para a determinação do teor de cinzas foram realizados na Central Analítica, do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA DE AMENDOIM

Os principais constituintes da amostra de película de amendoim, tais como, teor de umidade e de substâncias voláteis, proteínas, lipídios, cinzas e fibras insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina) foram determinados de acordo com os respectivos métodos da AOAC (AOAC, 2005). Os métodos utilizados para a determinação da composição química da película de amendoim estão descritos a seguir.

3.3.1 Determinação do teor de umidade e de substâncias voláteis

O teor de umidade e de substâncias voláteis da película de amendoim foi determinado conforme descrito na seção 3.2.2.

3.3.2 Determinação do teor de resíduo mineral fixo (cinzas)

O teor de resíduo mineral fixo (cinzas) da película de amendoim foi determinado de acordo com o descrito na seção 3.2.3.

3.3.3 Determinação do teor lipídios

O teor de lipídios foi determinado pela técnica Soxhlet, de acordo com a metodologia 920.39C da AOAC (1995). Cerca de 5 g de amostra foram acondicionadas em um cartucho de papel-filtro, o qual foi inserido no extrator Soxhlet. A extremidade inferior do extrator foi acoplada a um balão de 250 mL, aquecido por uma manta aquecimento com ajuste da temperatura próximo à da ebulição do solvente utilizado (hexano). A extremidade superior foi acoplada a um condensador resfriado com água. A partir da evaporação do solvente, ocorre a sua entrada no condensador e, já na forma líquida, goteja e entra em contato com a amostra, resultando na extração dos compostos solúveis. Quando a mistura soluto/solvente preenche o sifão, o mesmo é esvaziado, retornando ao balão onde é

novamente aquecido e o processo de refluxo é repetido continuamente durante 6 h, sob extração contínua e velocidade de 4-5 gotas por segundo. Os extratos obtidos foram submetidos ao processo de eliminação do solvente, em evaporador rotativo a vácuo (Fisatom, Brasil), e tiveram suas massas determinadas. Os ensaios foram executados em triplicatas, sendo o resultado expresso como média \pm desvio padrão.

3.3.4 Determinação do teor de proteínas

A determinação de proteínas é baseada na quantificação de nitrogênio proteico total e foi realizada pelo método de digestão Kjeldahl, descrito pela metodologia 991.20 da AOAC (1995) adaptado por Prates (2007). Em suma, esse método é constituído em três etapas, sendo que na primeira, a amostra passa por um processo de digestão ácida, utilizando ácido sulfúrico concentrado, para a conversão dos compostos orgânicos em sulfato de amônia. A segunda etapa consiste na separação da amônia por destilação e, posteriormente, ocorre o recolhimento em uma solução de ácido bórico. Na terceira etapa, é realizada a titulação da solução com ácido sulfúrico para a determinação quantitativa do teor de nitrogênio (Equação 3.3). Após foi utilizado um fator de conversão de 6,25 para a determinação do teor de proteínas (Equação 3.4).

$$\text{Nitrogênio (\%)} = \frac{V \times F_c \times N \times 0,014}{M} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Proteína (\%)} = \text{Nitrogênio (\%)} \times 6,25 \quad (3.4)$$

sendo V o volume da solução de ácido sulfúrico utilizado na titulação da amostra (mL), F_c é o fator de correção de normalidade da solução de ácido sulfúrico, N é a normalidade da solução e M é a massa da amostra, em base seca (g).

A determinação do teor de proteínas foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal (LNA) do Departamento de Zootecnia da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

3.3.5 Determinação do teor de fibras insolúveis (celulose, hemicelulose e lignina)

A quantificação dos teores de celulose, hemicelulose e lignina foi realizada com base no método de Van Soest (1963), adaptado por Prates (2007). Primeiramente, foi realizada a digestão da amostra em detergente neutro para a separação do conteúdo celular (proteínas, açúcares, entre outros) da fibra em detergente neutro (FDN), composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Após, foi realizada a análise de fibra em detergente ácido (FDA), que compreende principalmente as frações de lignina e celulose. Esse método consiste na remoção de proteínas ao colocar em ebulição a amostra em uma solução de detergente ácido (brometo de cetil-trimetil-amônio – CTAB). O resíduo remanescente, constituído principalmente por celulose e lignina, foi seco e a massa mensurada para a determinação da fibra de detergente ácido. Em uma segunda etapa, esse resíduo remanescente foi solubilizado com solução de ácido sulfúrico a 72 % (12 M), seguido por secagem e incineração para a determinação gravimétrica do teor de lignina. A partir dos teores de FDN, FDA e lignina, foi possível obter o teor de celulose e hemicelulose, por diferença, através das Equações 3.5 e 3.6:

$$FDN = \text{celulose} + \text{hemicelulose} + \text{lignina} \quad (3.5)$$

$$FDA = \text{celulose} + \text{lignina} \quad (3.6)$$

A determinação do teor de fibras foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal (LNA) do Departamento de Zootecnia da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

3.3.6 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas da amostra de película de amendoim foi determinada através de um analisador de tamanho de partículas (Cilas, modelo 1180, França) pelo princípio da difratometria a laser utilizando óleo de silicone como agente dispersor. O equipamento utiliza três lasers para cobrir uma faixa analítica de tamanhos variando de 0,04 a 2.500 μm . Além do tamanho médio das partículas, foram determinados os seguintes valores de diâmetro: $d_{10\%}$ que representa o diâmetro médio de partículas correspondente a 10 % da distribuição acumulada;

$d_{50\%}$, o diâmetro de partículas correspondente a 50 % da distribuição acumulada; e $d_{90\%}$ que representa o diâmetro das partículas correspondente a 90 % da distribuição acumulada.

Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Departamento de Materiais, Escola de Engenharia – UFRGS

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURAS

Para o desenvolvimento deste estudo, foi realizada a elaboração de dois planejamentos de misturas. Inicialmente foi desenvolvido um planejamento de misturas de quatro componentes (amido de mandioca, água, película de amendoim e glicerol) a fim de definir uma faixa de viscosidade adequada para as formulações. Conforme exposto na literatura, quando são empregados outros componentes nas formulações para o desenvolvimento de espumas à base de amido, em algumas vezes é necessário aumentar a quantidade de água, conforme as concentrações utilizadas. Sendo assim, a presença de outros componentes pode alterar a viscosidade das pastas de amido e, conseqüentemente, a expansão e a densidade dos materiais formados.

Diante disso, buscou-se definir inicialmente uma faixa de viscosidade para o desenvolvimento das pastas à base de amido para, posteriormente, analisar as interações entre os componentes. Para isso, em um segundo momento, foi desenvolvido um planejamento de misturas de três componentes (amido de mandioca, película de amendoim e glicerol) a fim de analisar o efeito da concentração de cada componente e suas interações nas propriedades das espumas. A seguir são descritos detalhadamente os planejamentos experimentais utilizados.

3.4.1 Etapa I - Planejamento de misturas de 4 componentes para definição da faixa de viscosidade da formulação

Foi realizado um planejamento de misturas de 4 componentes (amido de mandioca, água, película de amendoim e glicerol) a fim de determinar a faixa de viscosidade que resultasse em espumas com melhores propriedades mecânicas de flexão e menor capacidade de absorção de água. Diante da impossibilidade de se obter espumas a partir de formulações com 100 % de qualquer um dos

componentes, foi necessário restringir as proporções desses componentes, com base em estudos preliminares e dados da literatura, de forma que as concentrações mínimas e máximas de cada componente estivessem dentro de limites adequados para o desenvolvimento de espumas:

$$\text{Amido de mandioca: } 0,34 \leq x_1 \leq 0,45$$

$$\text{Água: } 0,49 \leq x_2 \leq 0,525$$

$$\text{Película de amendoim: } 0,01 \leq x_3 \leq 0,10$$

$$\text{Glicerol: } 0,01 \leq x_4 \leq 0,08$$

Conforme mencionado anteriormente, a imposição de restrições ao espaço experimental, geralmente, altera o tamanho e a forma originais do espaço simplex. A fim de reduzir o mau condicionamento da região irregular formada, faz-se o uso de pseudocomponentes como forma de simplificar o projeto a partir da redefinição das coordenadas de misturas em relação ao espaço experimental a ser estudado (CORNELL, 2002; MARTINS, 2002). Na Tabela 3.1 estão apresentados os teores dos componentes em termos de valores reais e de pseudocomponentes.

Tabela 3.1 - Delineamento experimental para avaliação da viscosidade das pastas de amido para o desenvolvimento de espumas, contendo amido de mandioca, água, película de amendoim e glicerol como componentes principais, em termos de proporções reais e de pseudocomponentes.

Experimentos	Proporção dos componentes na mistura							
	Concentrações reais (%)				Pseudocomponentes			
	Amido de mandioca	Água	Película de amendoim	Glicerol	Amido de mandioca (x ₁)	Água (x ₂)	Película de amendoim (x ₃)	Glicerol (x ₄)
1	45,0	49,0	1,0	5,0	0,733	0,000	0,000	0,267
2	45,0	52,5	1,0	1,5	0,733	0,233	0,000	0,033
3	34,0	49,0	10,0	7,0	0,000	0,000	0,600	0,400
4	34,0	52,5	10,0	3,5	0,000	0,233	0,600	0,167
5	45,0	49,0	5,0	1,0	0,733	0,000	0,267	0,000
6	45,0	52,5	1,5	1,0	0,733	0,233	0,033	0,000
7	40,0	49,0	10,0	1,0	0,400	0,000	0,600	0,000
8	36,5	52,5	10,0	1,0	0,167	0,233	0,600	0,000
9	42,0	49,0	1,0	8,0	0,533	0,000	0,000	0,467
10	34,0	49,0	9,0	8,0	0,000	0,000	0,533	0,467
11	38,5	52,5	1,0	8,0	0,300	0,233	0,000	0,467
12	34,0	52,5	5,5	8,0	0,000	0,233	0,300	0,467
13	39,4	50,8	5,4	4,4	0,361	0,117	0,294	0,228
14	39,4	50,8	5,4	4,4	0,361	0,117	0,294	0,228

Determinação dos pseudocomponentes: $x_1 = (C_{\text{amido}} - 0,34)/0,15$; $x_2 = (C_{\text{água}} - 0,49)/0,15$; $x_3 = (C_{\text{película de amendoim}} - 0,01)/0,15$; $x_4 = (C_{\text{glicerol}} - 0,01)/0,15$; sendo x_i = pseudocomponente e C_i = concentração real.

3.4.2 Etapa II - Planejamento de misturas de 3 componentes para otimização da formulação e desempenho das espumas

O planejamento de misturas de 3 componentes (amido de mandioca, película de amendoim e glicerol) foi desenvolvido a fim de otimizar as proporções de amido de mandioca, película de amendoim e glicerol nas formulações que resultasse em espumas com melhores propriedades mecânicas (mais resistentes e mais flexíveis) e menor capacidade de absorção de água. A faixa de viscosidade das pastas de amido foi mantida constante (160.000 a 180.000 cP) conforme os resultados obtidos a partir da Etapa I (item 3.4.1) deste trabalho. Assim como mencionado na seção 2.6, foi necessário restringir as proporções desses componentes, com base em estudos preliminares:

$$\text{Amido: } 0,56 \leq x_1 \leq 0,95$$

$$\text{Película de amendoim: } 0,02 \leq x_3 \leq 0,40$$

$$\text{Glicerol: } 0,02 \leq x_4 \leq 0,20$$

A partir da definição das restrições, as concentrações de cada componente foram determinadas em termos de pseudocomponentes. Na Tabela 3.2 estão apresentados os teores dos componentes em termos de valores reais e de pseudocomponentes.

Tabela 3.2 - Delineamento experimental para determinação da formulação ótima para o desenvolvimento de espumas, contendo amido de mandioca, película de amendoim e glicerol como componentes principais, em termos de proporções reais e de pseudocomponentes.

Experimentos	Proporção dos componentes					
	Concentrações reais			Pseudocomponentes		
	Amido	Película de amendoim	Glicerol	Amido (x_1)	Película de amendoim (x_3)	Glicerol (x_4)
1	0,950	0,020	0,030	0,975	0,000	0,025
2	0,560	0,400	0,040	0,000	0,950	0,050
3	0,950	0,030	0,020	0,975	0,025	0,000
4	0,580	0,400	0,020	0,050	0,950	0,000
5	0,560	0,240	0,200	0,000	0,550	0,450
6	0,560	0,320	0,120	0,000	0,750	0,250
7	0,950	0,025	0,025	0,975	0,012	0,012
8	0,865	0,020	0,115	0,763	0,000	0,238
9	0,570	0,400	0,030	0,025	0,950	0,025
10	0,765	0,215	0,020	0,513	0,488	0,000
11	0,670	0,130	0,200	0,275	0,275	0,450
12	0,730	0,185	0,085	0,425	0,413	0,163
13	0,730	0,185	0,085	0,425	0,413	0,163
14	0,730	0,185	0,085	0,425	0,413	0,163

Determinação dos pseudocomponentes: $x_1 = (C_{\text{amido}} - 0,56)/0,4$; $x_3 = (C_{\text{película de amendoim}} - 0,02)/0,4$; $x_4 = (C_{\text{glicerol}} - 0,02)/0,4$; sendo x_i = pseudocomponente e C_i = concentração real.

Os coeficientes dos modelos ajustados para cada uma das respostas foram estimados utilizando os modelos canônicos de Scheffé. O nível de significância, o coeficiente de determinação (R^2) e a falta de ajuste dos modelos foram determinados através de análise variância (ANOVA). O *software Statistica 7.0* foi

utilizado para gerar os planejamentos experimentais, os modelos matemáticos e para a construção dos gráficos.

3.4.2.1 Estimativa das condições ótimas do planejamento pelo método de função desejabilidade

Após obtenção e caracterização das espumas em relação às cinco variáveis de resposta definidas (resistência à flexão, alongação, módulo de elasticidade e capacidade de absorção de água para 1 e 30 min), conforme metodologias descritas posteriormente, a otimização das variáveis independentes (amido de mandioca, glicerol e película de amendoim) foi realizada aplicando a função desejabilidade do *software* Statística®. Os seguintes critérios foram definidos para a otimização da formulação, com base nos resultados obtidos para as espumas:

- a) maximização da resistência à flexão das espumas para obtenção de materiais mais resistentes;
- b) maximização da alongação na flexão para que se tenha espumas com maior flexibilidade;
- c) módulo de elasticidade na flexão em valores intermediários, a fim de evitar espumas com rigidez muito elevada;
- d) minimização da capacidade de absorção de água, a fim de obter espumas com baixa afinidade pela água.

Para a validação dos modelos, espumas foram desenvolvidas utilizando o valor ótimo da concentração de cada componente (otimização a partir da função desejabilidade). Os experimentos foram realizados em duas bateladas, onde cada batelada considerou-se a preparação da pasta à base de amido para obtenção de 10 amostras. Após, a obtenção das amostras das duas bateladas, as propriedades foram determinadas a fim de validar a formulação otimizada. Além disso, os resultados obtidos foram comparados com a espuma controle (sem adição de película de amendoim, mas com a mesma concentração de glicerol definida a partir da otimização).

3.5 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE APARENTE DAS PASTAS À BASE DE AMIDO

A viscosidade aparente das pastas de amido foi determinada através da utilização de um viscosímetro rotacional (Fungilab *Smart-L*, Barcelona, Espanha). Aproximadamente 9 mL de amostra das massas obtidas para o desenvolvimento das espumas na Etapa I (item 3.4.1) foram colocadas no recipiente de análise e este foi acoplado ao viscosímetro. Para a realização da análise, utilizou-se o *spindle* TL7 e rotação de acordo com a viscosidade do material, a fim de obter um torque dentro da faixa de precisão do equipamento. As medidas foram realizadas a 25 °C e os dados foram coletados em intervalos de 1 min por um período de 20 min, sendo a viscosidade determinada como a média das medidas obtidas durante esse intervalo de tempo. As medidas do primeiro minuto foram desconsideradas devido à necessidade de ambientação da amostra e estabilização da velocidade do *spindle*.

3.6 PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES E DAS ESPUMAS À BASE DE AMIDO

Para o preparo das diferentes formulações e posterior desenvolvimento das espumas, todos os componentes (amido de mandioca, água, película de amendoim e glicerol) foram misturados nas concentrações determinadas de acordo com o planejamento experimental de misturas específico em cada etapa. Além disso, em todas as formulações, foi adicionado 1 % (m/m) de goma guar e 1 % (m/m) de estearato de magnésio, sob a massa de sólidos (amido + película de amendoim). Todos os componentes foram adicionados em um béquer e misturados por 10 min sob agitação mecânica (Fisatom 713, São Paulo, Brasil). Após a mistura dos componentes e obtenção de uma pasta de amido, as espumas foram produzidas pelo processo de termoprensagem.

Para o desenvolvimento das espumas, foi utilizado um molde com revestimento antiaderente em *teflon*, contendo cavidades nas dimensões de 100 x 25 x 3 mm (comprimento x largura x espessura) para obtenção de amostras em dimensões apropriadas para a execução dos ensaios mecânicos. Quantidades de massa pré-determinadas de cada formulação foram colocadas no molde pré-aquecido e, a seguir, este foi colocado em uma prensa hidráulica (Solab SL 11-20, São Paulo, Brasil) a 180 ± 10 °C e, aproximadamente, 70 bar por 8 min para a ocorrer o processo de expansão térmica. Ao término do processo, o molde foi

removido da prensa e resfriado em temperatura ambiente para a remoção das espumas. As espumas formadas foram armazenadas em condição de umidade relativa controlada de 52 ± 5 % por 7 dias antes da caracterização.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS À BASE DE AMIDO

As espumas desenvolvidas a partir dos planejamentos experimentais foram caracterizadas em relação às propriedades mecânicas obtidas através de ensaios de flexão em 3 pontos e em relação à capacidade de absorção de água nos tempos de 1 e 30 min de contato da amostra com água destilada. A capacidade de absorção de água das espumas desenvolvidas na Etapa I (seção 3.4.1) foi realizada apenas para o tempo de 1 min de contato com água.

As espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada, determinada conforme descrito na seção 3.4.2.1, e as espumas controle foram caracterizadas, a partir das propriedades mecânicas de flexão e de tração, capacidade de absorção de água, propriedades térmicas e morfológicas, estrutura química, densidade aparente, teor de umidade, isotermas de sorção de umidade, caráter hidrofílico e análise qualitativa da degradação.

Além disso, as espumas controle e otimizada, com e sem a presença de glicerol, foram caracterizadas em relação às propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas a partir de ensaios de flexão.

3.7.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das espumas foram avaliadas através de ensaios de flexão em três pontos realizados em um texturômetro (TA.XT, *Stable Micro Systems*, Reino Unido) com uma célula de carga de 50 N. Os ensaios de flexão foram realizados conforme a norma ASTM D 790-02 (ASTM, 2002), com espaçamento entre os apoios de 4,8 cm. As amostras foram deformadas até ruptura e foram obtidos dados de deformação e de força correspondentes. A partir desses dados, foram determinados a resistência à flexão, a elongação correspondente e o módulo de elasticidade.

As espumas controle e otimizada foram caracterizadas também em relação às propriedades mecânicas, determinadas a partir de ensaios de tração. Os ensaios foram realizados baseados na norma ASTM 638-02a (ASTM, 2003), velocidade de

2 mm/s e separação entre as garras de 50 mm. As dimensões das amostras foram de 100 mm x 25 mm. A partir dos ensaios foram obtidos os valores de resistência e alongação na tração e os valores de módulo de Young foram calculados. Os ensaios foram realizados para, pelo menos, 5 amostras de cada formulação.

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Análise de Propriedades Físicas dos Alimentos (LAPFA) do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS.

3.7.2 Capacidade de absorção de água

Os ensaios para a determinação da capacidade de absorção de água (CAA) das espumas conforme o método de Cobb (ABNT, 1999) com adaptações. Amostras das espumas de massa conhecida, com dimensões de 2,5 x 2,5 cm, foram colocadas, em um dos lados, em contato com 100 mL de água destilada a 25 °C. Após os tempos determinados (1 min e 30 min) em contato com a água, as amostras foram retiradas, o excesso de água foi removido com papel absorvente e as amostras tiveram suas massas determinadas novamente. A capacidade de absorção de água foi determinada como o percentual da relação entre a diferença de massa das amostras antes e depois do contato com a água e a massa de amostra inicial. Os ensaios foram realizados para, pelo menos, três amostras de cada formulação.

3.7.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das espumas foram determinadas a partir de análises termogravimétricas (TGA, SDT Q600 – TA Instrument-Waters) sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Aproximadamente 10 mg de amostra triturada foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

As propriedades térmicas dos materiais foram avaliadas também por calorimetria diferencial de varredura (DSC, Perkin Elmer DSC6000). Aproximadamente 5 mg de amostra triturada foram colocadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas a fim de evitar a perda de massa durante o aquecimento. As amostras foram aquecidas de -60 a 250 °C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min).

Os ensaios para determinação das propriedades térmicas foram realizados na Central Analítica, do Departamento de Engenharia Química da UFRGS.

3.7.4 Morfologia

A morfologia das espumas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal e da superfície em um microscópio (JEOL JSM 6060) com tensão de aceleração de 5 kV. Para a visualização da seção transversal, as amostras foram cortadas e colocadas sobre fitas de carbono em suporte de alumínio e metalizadas com ouro para a visualização.

As análises de morfologia das amostras foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) do Departamento de Materiais da UFRGS e no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

3.7.5 Análise térmica dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das espumas foi realizada utilizando DMA - 2980 (TA Instruments, Perkin-Elmer), no modo de flexão em três pontos. O ensaio foi realizado na temperatura de -100 a 150 °C a uma frequência constante de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) do Departamento de Materiais da UFRGS.

3.7.6 Estrutura química

A fim de compreender as interações entre o amido e a película de amendoim, esses dois componentes e as espumas foram avaliadas por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, empregando reflexão total atenuada (FTIR-ATR), em um espectrofotômetro (Nicolet-iS10, Thermo Scientific, EEUU). Os espectros foram obtidos utilizando modo de absorção na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Para determinadas regiões das amostras, foi realizada a deconvolução espectral, utilizando algoritmos de ajuste de curva, conforme descrito por Rivero et al. (2016). A deconvolução foi realizada utilizando o método de ajuste

Gaussian/Lorentzian, com auxílio do software *Omnice 9* (Thermo Scientific, EEUU). As amostras foram analisadas por FTIR em triplicata.

As análises de FTIR foram realizadas na *Facultad de Ciencias Exactas da Universidad Nacional de La Plata (UNLP)* com auxílio da professora María Alejandra García.

3.7.7 Densidade aparente

A densidade aparente das espumas foi determinada a partir da relação entre a massa (g) e o volume (cm³, espessura x largura x comprimento) das amostras, utilizando balança com precisão ao décimo de miligrama (Shimadzu ATY 224, Japão), micrômetro (Mitutoyo, Japão) e paquímetro digital (TMX, China). Os valores apresentados são as médias de 15 medidas para cada formulação.

3.7.8 Teor de umidade das espumas

O teor de umidade das espumas foi determinado após armazenamento das mesmas em umidade relativa de $52 \pm 5\%$ durante 7 dias. Após o período de armazenamento, as amostras foram submetidas à secagem a 105 °C por 24 h, conforme metodologia descrita em 3.2.2. O teor de umidade foi determinado como o percentual de perda de massa das amostras. Esta determinação foi realizada em triplicata.

3.7.9 Isotermas de sorção de umidade

Para a determinação das isotermas de sorção foi utilizado o método gravimétrico, o qual consiste em colocar as amostras em ambientes com umidades relativas conhecidas e constantes, deixando-as até atingir o equilíbrio para determinação da umidade, de acordo com Speiss e Wolf (1987). Para isso, soluções salinas saturadas foram colocadas no interior de frascos hermeticamente fechados, resultando em umidades relativas de equilíbrio conhecidas, em determinada temperatura. Os sais utilizados e as respectivas umidades relativas, a 25 °C, estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Umidade relativa de equilíbrio de soluções saturadas de sais a 25 °C.

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

Fonte: Speiss; Wolf (1987).

Para a realização do ensaio, foram utilizadas quatro amostras de aproximadamente 0,5 g de cada formulação avaliada (controle e otimizada). As amostras, de massa conhecida, foram colocadas em cápsulas de alumínio, com massa previamente determinada, e submetidas à secagem a 50 °C durante 24 horas. Após, as amostras foram armazenadas em recipientes contendo as diferentes soluções saturadas, a 25 °C, durante 14 dias para alcançar a umidade de equilíbrio, de acordo com estudos anteriores, tendo suas massas determinadas.

Com os resultados obtidos, as isotermas foram elaboradas através da construção de um gráfico que relaciona os dados de atividade de água em função da umidade de equilíbrio. Foi selecionado o modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer) (VAN DEN BERG, 1985) para a determinação dos parâmetros a partir de regressão não linear dos dados, utilizando o *software Origin*. A qualidade do ajuste foi avaliada a partir do coeficiente de determinação (R²). O modelo de GAB, Equação 3.5, pode ser utilizado para materiais à base de amido em uma ampla faixa de atividade de água (a_w) de 0,05 a 0,95 (AL-MUHTASEB; MCMINN; MAGEE, 2002).

$$X = \frac{X_m \times C \times K \times a_w}{(1 - K \times a_w)(1 - K \times a_w + C \times K \times a_w)} \quad (3.5)$$

sendo:

X = umidade de equilíbrio (g de água/g sólidos secos);

a_w = atividade de água;

X_m = umidade de monocamada (g/g sólidos secos);

C = constante de Guggenheim relacionada ao calor de sorção da primeira camada;

K = constante relacionada às propriedades das moléculas nas multicamadas.

3.7.10 Caráter hidrofílico

O caráter hidrofílico das espumas de amido foi mensurado por meio da medida de ângulo de contato, realizada através do método da gota séssil com a utilização de um goniômetro (KRÜSS, Hamburgo, Alemanha). Uma gota (5 μ L) de água deionizada foi colocada sobre a superfície da amostra, utilizando uma microsseringa, e os valores de ângulo de contato foram medidos com auxílio do *software Drop Shape Analysis* (DSA 4). As medidas foram realizadas, instantaneamente e após os tempos de 1, 2 e 3 min de aplicação da gota. Os ensaios foram realizados, para pelo menos quatro amostras, das formulações controle e otimizada.

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados no Laboratório Multiusuário de Análise de Superfícies (LAMAS) da UFRGS.

3.7.11 Análise qualitativa de desintegração das amostras

Foram realizados ensaios qualitativos para avaliar o tempo de degradação das amostras das espumas das formulações controle (sem película de amendoim) e otimizada. Amostras nas dimensões de 2,5 x 2,5 cm foram acondicionadas em telas de plástico, a fim de facilitar a remoção após serem enterradas no solo. Os ensaios foram realizados sob condições ambiente de temperatura (20 a 25 °C). O solo foi colocado em bandejas retangulares de vidro, sendo as amostras enterradas até uma profundidade de cerca de 20 mm. A fim de manter a umidade do solo, foi pulverizada água a cada dois dias. As amostras foram removidas do solo, a cada 7 dias, e o processo de desintegração foi monitorado qualitativamente por inspeção visual e registros fotográficos, conforme Piñeros-Hernandez et al. (2017) e Sanhawong et al. (2017).

3.8 MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA POR ACETILAÇÃO

A modificação do amido foi desenvolvida por esterificação, com base na metodologia proposta por Tupa et al. (2013), com adaptações. A fim de modificar o amido de mandioca em dois graus de substituição de aproximadamente 0,5 e 1,5, ensaios preliminares foram realizados para a definição da condição mais adequada

para a modificação do amido de mandioca, tais como: relação de anidrido acético e de ácido tartárico/g de amido de mandioca nativo e tempo de reação.

Primeiramente, foi avaliado o volume de anidrido acético (mL)/g de amido em diferentes tempos de reação (0,5; 1 e 3 h), mantendo a massa de catalisador (ácido tartárico) em 1 g/g de amido e a temperatura da reação de 120 °C. Após, foi mantido o tempo de reação de 0,5 h e o volume de anidrido acético de 5 mL/g de amido, e também foram avaliados diferentes teores de ácido tartárico (0,7 a 1,2 g/g de amido). A partir dos resultados obtidos referentes aos graus de substituição desejados, os parâmetros para as reações de esterificação foram definidos a fim de se obter amidos com graus de substituição de 0,5 e 1,5.

Na Tabela 3.4 estão apresentados os parâmetros utilizados para a modificação do amido de mandioca nativo nos dois graus de substituição mencionados.

Tabela 3.4 - Condições de reação para a modificação do amido de mandioca em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.

Parâmetro	Condição 1	Condição 2
Temperatura (°C)	120	120
Tempo de reação (h)	0,5	1
Volume de anidrido acético (mL/g de amido)	5	5
Massa de ácido tartárico (g/g de amido)	0,7	1,0

Condições 1 e 2 foram definidas, a partir de estudos preliminares, para a obtenção de amido de mandioca modificado com graus de substituição (GS) de 0,5 e 1,5, respectivamente.

Para a realização da modificação por esterificação, o amido de mandioca (30 g, b.s), ácido tartárico e anidrido acético foram misturados em um balão de vidro equipado com uma barra de agitação magnética e um condensador de refluxo para prevenir a evaporação do anidrido. A mistura foi aquecida até 120 °C, sob agitação contínua (300 rpm) em um banho de óleo. Quando a mistura atingiu a temperatura desejada, todo o ácido tartárico adicionado dissolveu e, então, foi considerado como o início da reação. Após o término do tempo determinado da reação, a mistura foi resfriada até temperatura ambiente e o produto sólido foi separado por filtração à vácuo em funil de Büchner. Após, o sólido foi neutralizado com solução de NaOH 1 M até pH~7 e, a seguir, foram realizadas duas lavagens do sólido recuperado com água destilada e uma lavagem final com etanol P.A, a fim de garantir a remoção do

catalisador e do ácido que não reagiu. O amido modificado obtido foi seco a 40 °C por 16 h.

3.9 CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA ACETILADO

Os amidos modificados sob diferentes condições foram caracterizados em termos de grau de substituição e teor de grupos acetila, perfil e índice de cristalinidade, grau de inchamento e solubilidade, estrutura química e propriedades térmicas e morfológicas. Todas as caracterizações foram realizadas também para o amido de mandioca nativo para fins de comparação.

3.9.1 Grau de substituição e teor de grupos acetila

O teor de grupos acetila (%) e o grau de substituição foram determinados pelo método de saponificação heterogênea e titulação de retorno com HCl. A metodologia envolve a hidrólise básica completa das ligações éster e titulação do excesso de álcali com HCl, conforme a norma ASTM D817-12 (ASTM, 2013), com adaptações. Aproximadamente 0,1 g de amido nativo seco (2 h, 105 °C) e modificado foram colocados em frascos de Erlenmeyer e adicionados 20 mL de álcool etílico (75 %). Os frascos foram fechados e colocados em um banho de água a 50 °C por 30 min. A seguir, as suspensões foram levadas a um pH ligeiramente básico com a adição de NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador. Posteriormente, foram adicionados 20 mL de NaOH 0,1 M em cada frasco, os quais foram novamente aquecidos a 50 °C por 15 min. Então, os frascos de Erlenmeyer fechados foram deixados em repouso por 48 h. Ao término do tempo, o excesso de NaOH presente nos frascos foi titulado com HCl 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

O amido de mandioca nativo foi utilizado como branco realizando o mesmo procedimento. As soluções de NaOH e HCl foram padronizadas utilizando biftalato de potássio e carbonato de sódio previamente secos (2 h, 110 °C). O teor de grupos acetila foi calculado de acordo com a Equação 3.7:

$$Acetila (\%) = \frac{(V_B - V_S) \times N_{HCl} \times M_{acetila} \times 0,1}{W} \quad (3.7)$$

sendo:

V_B = volume de HCl necessário para a titulação do branco (mL)

V_s = volume de HCl necessário para a titulação da amostra (mL)

N_{HCl} = normalidade da solução de HCl

M_{acila} = massa molar do grupo acetila (43,05 g/mol)

W = massa de amostra seca utilizada para a determinação.

O grau de substituição (GS) do amido acetilado é definido como o número médio de grupos hidroxila (OH) substituídos por unidade de anidroglicose do polímero de amido e foi determinado a partir da Equação 3.8:

$$GS = \frac{162 \times acetila\%}{M_{acetila} \times 100 - ((M_{acetila} - 1) \times acila\%)} \quad (3.8)$$

sendo, 162 a massa molar da unidade de anidroglicose.

3.9.2 Perfil e índice de cristalinidade

O perfil de cristalinidade do amido nativo e dos amidos modificados (GS = 0,5 e 1,5) foi avaliado por difração de raios X com um difratômetro (Philips X'Pert MPD, Holanda), utilizando radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 75^\circ$, com velocidade de $0,05^\circ/s$.

A determinação do índice de cristalinidade (X_c) foi realizada através da relação entre a área dos picos e a área total abaixo da curva, em relação à linha de base, conforme representado na Figura 3.1. O cálculo das áreas mencionadas foi realizado com auxílio do *software Origin 8.0* e o índice de cristalinidade (X_c) foi determinado a partir da Equação 3.9.

$$X_c = \frac{A_c}{(A_c + A_a)} \quad (3.9)$$

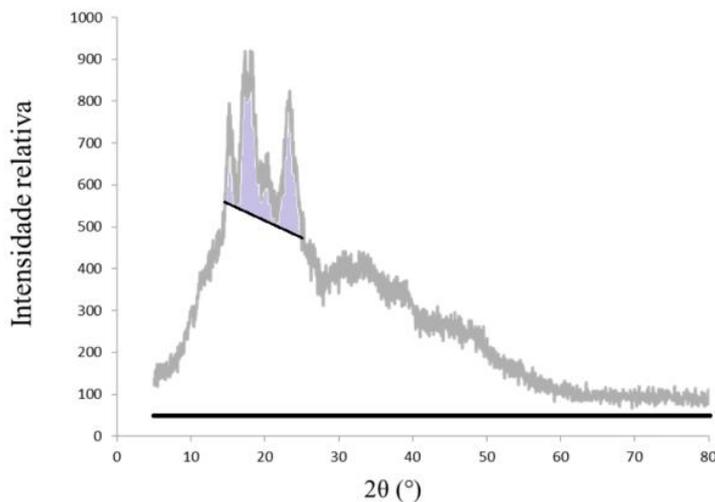
sendo:

A_c = área da região cristalina;

A_a = área da região amorfa.

As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais da UFRGS.

Figura 3.1 - Representação do cálculo do índice de cristalinidade (X_c), utilizando o *software Origin 8.0*. A área hachurada corresponde à região cristalina (A_c), onde se encontram os picos.



Fonte: Luchese (2018).

3.9.3 Grau de inchamento e solubilidade

O grau de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinadas de acordo com o método descrito por Zavareze et al. (2012). Amostras dos amidos nativo e modificados (1,0 g) foram misturadas com 50 mL de água destilada em tubos de centrífuga, previamente pesados. As suspensões foram aquecidas a 90 °C por 30 min. Após, as amostras gelatinizadas foram resfriadas a temperatura ambiente e centrifugadas a 5.000 g por 15 min. Os sobrenadantes foram secos a 105 °C até massa constante para a quantificação da fração solúvel. A solubilidade foi expressa como o percentual da massa do sólido seco em relação à massa inicial de amido. O grau de inchamento foi determinado pela relação entre a massa do sedimento úmido e a massa inicial de amido seco (descontando a quantidade de amido solúvel).

3.9.4 Estrutura química

Amostras dos amidos de mandioca acetilados e do amido de mandioca nativo foram analisadas por FTIR-ATR conforme metodologia descrita na seção 3.7.6.

3.9.5 Propriedades térmicas

A análise térmica dos amidos nativo e acetilados foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC, Perkin Elmer DSC6000). A fim de determinar a entalpia e a temperatura de gelatinização, suspensões de amido e água destilada na proporção de 1:4 (m/v) foram preparadas e deixadas em repouso *overnight* para estabilização. Após, aproximadamente 5 mg de amostra foram colocadas em cápsulas de alumínio hermeticamente fechadas a fim de evitar a perda de massa durante o aquecimento. As amostras foram aquecidas de 25 a 100 °C, a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). A entalpia de gelatinização (ΔH_g , J/g) foi determinada a partir da integração da curva endotérmica obtida pelo equipamento, considerando a massa de amido, em base seca, utilizada na análise.

Além disso, foi avaliado também a temperatura e entalpia correspondente à fusão do amido. Para isso, foi utilizado amostras de amido (aproximadamente 5 mg), sem preparações prévias, e a análise foi realizada conforme metodologia descrita na seção 3.7.3.

3.9.6 Morfologia

A morfologia dos grânulos de amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição foi analisada através de MEV conforme metodologia descrita na seção 3.7.4.

3.10 DESENVOLVIMENTO DAS ESPUMAS COM ADIÇÃO DE AMIDO DE MANDIOCA ACETILADO

Espumas foram desenvolvidas utilizando o amido acetilado em dois graus de substituição de 0,5 e 1,5. Foi avaliado a substituição de 10 a 40 % (m/m) de amido de mandioca nativo pelo amido modificado na formulação otimizada, determinada conforme metodologia descrita na seção 3.4.2.1. A formulação otimizada consistiu de 13 % (m/m) de glicerol e 24 % (m/m) de película de amendoim, sobre a massa de sólidos. As espumas foram preparadas utilizando a mesma metodologia descrita na seção 3.6.

3.11 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS COM AMIDO DE MANDIOCA ACETILADO

As espumas desenvolvidas utilizando os amidos acetilados foram caracterizadas em relação às propriedades mecânicas através de ensaios de flexão em três pontos, capacidade de absorção de água nos tempos de 1 e 30 min, morfologia, densidade aparente e análise qualitativa da degradação, conforme metodologias descritas nos itens 3.7.1, 3.7.2, 3.7.4, 3.7.7 e 3.7.11, respectivamente.

3.12 DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS À BASE DE CERA DE ABELHA

Para a aplicação dos revestimentos foram utilizadas as espumas obtidas a partir das formulações controle e otimizada definidas nas etapas anteriores. Primeiramente, foram avaliados diferentes solventes para solubilização da cera de abelha e posterior desenvolvimento dos revestimentos. Os solventes avaliados foram acetato de etila, acetona, etanol e hexano. Para o preparo de todas as soluções foi utilizado a proporção de 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente, conforme determinado em testes preliminares. As soluções foram preparadas a partir da mistura da cera e do solvente, os quais foram posteriormente submetidos à aquecimento até 65 °C sob agitação magnética para a completa fusão da cera.

Após a obtenção da solução, as amostras das espumas foram imersas na solução por 3 s. Em seguida, as espumas revestidas foram submetidas à secagem a 40 °C, por 24 h para a completa evaporação do solvente empregado.

Para a etapa de definição do solvente, os revestimentos foram aplicados apenas nas espumas controle.

3.12.1 Caracterização das espumas após aplicação do revestimento

Para a definição do solvente a ser utilizado, as espumas revestidas foram caracterizadas, primeiramente, em relação à capacidade de absorção de água no tempo de 30 min (seção 3.7.2). Além disso, foram realizados testes qualitativos a partir da imersão da amostra em solução de iodo, a fim de tentar avaliar a integridade/uniformidade do revestimento na amostra, uma vez que o iodo reage imediatamente com o amido, alterando a coloração de branco para azul.

A partir dos resultados obtidos e das demais condições observadas durante os procedimentos experimentais (tais como, facilidade de solubilização, estabilidade

da solução e aspecto visual dos revestimentos), foi selecionado um dos solventes para o preparo da solução de revestimento e para a caracterização mais detalhada das espumas, controle e otimizada, revestidas. As espumas revestidas foram caracterizadas em relação à capacidade de absorção de água nos tempos de 1, 10, 20, 30 e 60 min, morfologia, estrutura química, isotermas de sorção de umidade, ângulo de contato medido instantaneamente e após 2 min do gotejamento da água, propriedades mecânicas de flexão após armazenamento em umidade relativa de 50 e 90 % e análise qualitativa da degradação, conforme metodologias 3.7.2, 3.7.4, 3.7.6, 3.7.9, 3.7.10, 3.7.1 e 3.7.11, respectivamente. Além disso, as espumas foram caracterizadas em relação à cor conforme metodologia descrita a seguir.

3.12.1.1 Análise colorimétrica

A coloração das espumas foi determinada utilizando um colorímetro (Minolta – CR400, Osaka, Japão) calibrado com um padrão ($Y = 93,8$; $x = 0,3133$ e $y = 0,3193$). Os parâmetros de cor foram determinados empregando-se a escala CIELab*, onde a coordenada L^* é uma medida de luminosidade, que varia de 0 (preto) a 100 (branco); a^* é coordenada de cromaticidade, que pode assumir valores negativos (verde) a positivos (vermelho); e a coordenada b^* , que pode variar de valores negativos (azul) a positivos (amarelo), conforme representado na

Neste espaço de cor, têm-se também os parâmetros relacionados à saturação (Cab^*) e ângulo de tonalidade (hab). O valor de saturação representa a distância do eixo de luminosidade (L^*) e inicia em zero no centro. O ângulo de tonalidade começa no eixo $+a^*$, e se movimenta em sentido anti-horário, sendo expresso em graus, em uma escala de 0 a 360° (por exemplo, 0° é vermelho e 90° é amarelo). O valor de Cab^* e hab podem ser determinados a partir das Equações 3.11 a 3.12

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3.11)$$

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (3.12)$$

Figura 3.2. A diferença total de cor (ΔE) é determinada através da Equação 3.10.

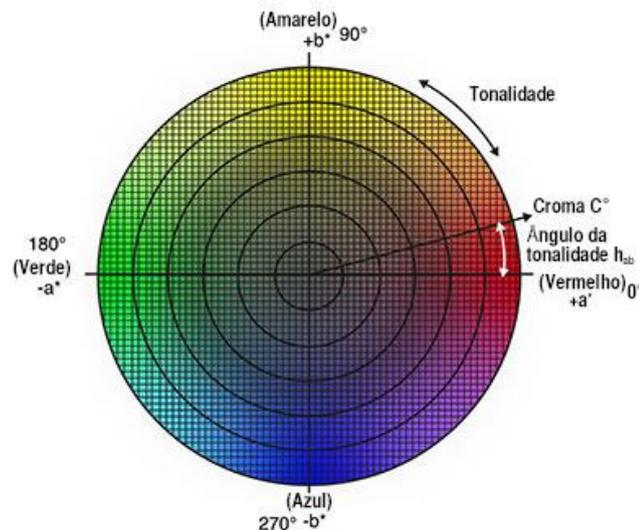
$$\Delta E = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (3.10)$$

Neste espaço de cor, têm-se também os parâmetros relacionados à saturação (C_{ab}^*) e ângulo de tonalidade (h_{ab}). O valor de saturação representa a distância do eixo de luminosidade (L^*) e inicia em zero no centro. O ângulo de tonalidade começa no eixo $+a^*$, e se movimenta em sentido anti-horário, sendo expresso em graus, em uma escala de 0 a 360° (por exemplo, 0° é vermelho e 90° é amarelo). O valor de C_{ab}^* e h_{ab} podem ser determinados a partir das Equações 3.11 a 3.12

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (3.11)$$

$$h_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (3.12)$$

Figura 3.2 - Representação do sistema de cores da escala CIELab.



Fonte: KONICA MINOLTA.

Os resultados obtidos correspondem à média de, pelo menos, cinco medidas para três amostras diferentes de cada espuma de mesma formulação. Os parâmetros da superfície plana de coloração branca ($L^* = 94,99$; $a^* = -0,15$ e $b^* = 2,83$) do equipamento foram utilizados como padrão para a determinação da diferença de cor.

A análise colorimétrica foi realizada na *Facultad de Ciencias Exactas da Universidad Nacional de La Plata (UNLP)* com auxílio da professora María Alejandra García.

3.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos, quando aplicável, foram avaliados através da análise de variância e teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$) com auxílio do *software Statistica® 7.0* (Statsoft Inc., USA).

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento desta tese. Os resultados estão divididos em quatro partes a fim de facilitar a compreensão, conforme descrito a seguir:

- Etapa I: serão apresentados os resultados relacionados à caracterização do amido de mandioca nativo e da película de amendoim.
- Etapa II: serão apresentados os resultados referentes ao planejamento de misturas de quatro componentes para a definição da faixa de viscosidade da pasta de amido a ser desenvolvida na Etapa III.
- Etapa III: serão apresentados os resultados obtidos a partir do planejamento de misturas de três componentes para avaliar o efeito da concentração e das interações entre os componentes nas propriedades das espumas obtidas, assim como definir uma formulação otimizada para a continuidade do estudo. Nos resultados referentes à Etapa III, serão apresentados também os resultados das caracterizações mais detalhadas da formulação otimizada em comparação com a amostra controle (amostra sem adição da película de amendoim). Além disso, serão apresentados os resultados relacionados às propriedades térmicas, mecânicas de tração e morfológicas das espumas otimizada e controle, com e sem adição de glicerol.
- Etapa IV: serão apresentados os resultados obtidos a partir da modificação do amido e os resultados das espumas desenvolvidas utilizando o amido acetilado nos graus de substituição de 0,5 e 1,5.
- Etapa V: serão apresentados os resultados relacionados ao desenvolvimento e aplicação de revestimentos à base de cera de abelha nas espumas otimizada e controle.

4.1 ETAPA I - CARACTERIZAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA E DA PELÍCULA DE AMENDOIM

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados da caracterização do amido de mandioca nativo utilizado em relação ao teor de amilose e de amilopectina, teor de cinzas e teor de umidade.

Tabela 4.1 - Teor de amilose e amilopectina, umidade e cinzas do amido de mandioca nativo.

Componente	(%, base seca)
Amilose	27 ± 1
Amilopectina	73 ± 1
Teor de umidade	12,9 ± 0,1
Cinzas	0,165 ± 0,002

Média ± desvio padrão para três replicatas.

O teor de amilose encontrado para o amido de mandioca nativo foi de 27 ± 1 %, valor ligeiramente superior à faixa de 16,7 a 25 %, mencionada por Curvelo-Santana, Ehrhardt e Tambourgi (2010). O teor de amilose do amido influencia no tempo necessário para a formação das espumas durante o processamento e nas suas propriedades. Conforme Shogren et al. (1998), amidos com menores teores de amilose e, conseqüentemente, maiores teores de amilopectina, gelatinizam e expandem mais rapidamente, reduzindo o tempo necessário do processo e resultando em espumas com maior expansão e menores densidades. Esse fato pode ser associado à estrutura linear e de cadeias longas da amilose que podem retardar o inchamento dos grânulos de amido (SHOGREN et al., 1998b).

O teor de umidade do amido foi de aproximadamente 13 %, valor máximo de umidade citado por Breuninger; Piyachomkwan; Sriroth (2009) referente às especificações gerais do amido de mandioca nativo. A legislação brasileira, estabelece umidade máxima de 18 % para amido ou fécula de mandioca (ANVISA, 2005). O amido de mandioca nativo utilizado apresentou teor de cinzas de $0,165 \pm 0,002$ %, estando em conformidade com o citado por Breuninger; Piyachomkwan; Sriroth (2009), de que o teor de cinzas do amido deve ser $< 0,2$ %.

Na Tabela 4.2 está apresentado a composição química da película de amendoim. O teor de lipídios da película de amendoim utilizada neste estudo foi

superior aos observados por Constanza et al. (2012) e Tedesco (2015), os quais foram de 19,67 e 13,99 %, respectivamente, enquanto que os teores das demais frações encontrados foram similares aos observados por Tedesco (2015), que encontrou $2,22 \pm 0,02$ % de cinzas, $16,6 \pm 0,3$ % de proteínas, $17,7 \pm 0,2$ % hemicelulose, 38 ± 1 % fibra em detergente ácido (celulose + lignina) e $54,63 \pm 0,03$ % fibra em detergente neutro (celulose + hemicelulose + lignina).

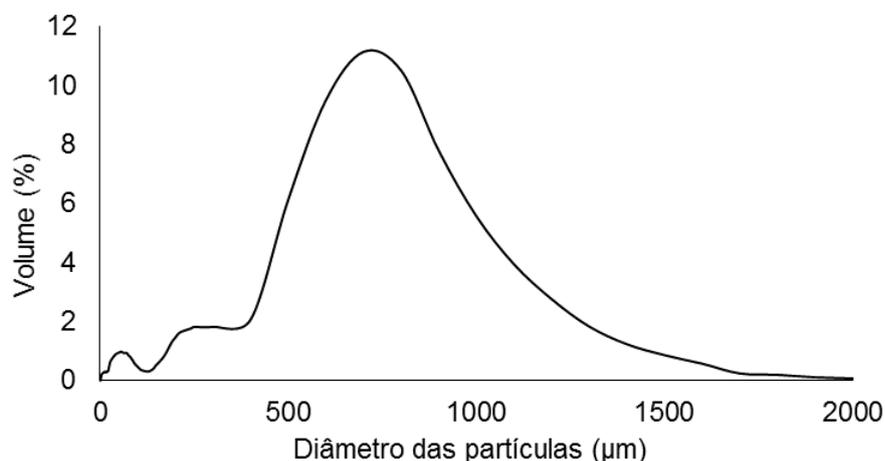
Tabela 4.2 - Composição química da película de amendoim utilizada para o desenvolvimento das espumas à base de amido.

Composição química	(%, base seca)
Umidade	$5,5 \pm 0,0$
Cinzas	$2,1 \pm 0,1$
Lipídios	$26,7 \pm 0,4$
Proteínas	$18,1 \pm 0,1$
Celulose	$15,8 \pm 0,0$
Hemicelulose	$17,2 \pm 0,3$
Lignina	$14,2 \pm 0,6$

Média \pm desvio padrão para duas replicatas.

Na Figura 4.1 está apresentado a distribuição do tamanho de partículas da película de amendoim, a qual apresentou uma larga distribuição de tamanhos. As partículas de película de amendoim apresentaram tamanho médio de $550,97 \mu\text{m}$ e o diâmetro das partículas correspondentes a $d_{0,1}$, $d_{0,5}$ e $d_{0,9}$ foram 47, 567 e $957 \mu\text{m}$, respectivamente.

Figura 4.1 - Análise granulométrica das partículas de película de amendoim.



Conforme mencionado anteriormente, espera-se que o uso da película de amendoim para o desenvolvimento das espumas à base de amido de mandioca possa resultar em melhores propriedades mecânicas e redução da hidrofobicidade, devido à sua composição, principalmente relacionada às frações de lipídios, proteínas e lignina.

4.2 ETAPA II – DEFINIÇÃO DA FAIXA DE VISCOSIDADE DAS FORMULAÇÕES PARA OBTENÇÃO DAS ESPUMAS À BASE DE AMIDO

No desenvolvimento de espumas à base de amido, a quantidade de água da massa de amido desempenha um papel importante, tendo em vista que a água atua como plastificante e como agente para a gelatinização do amido (SUNARTI; INTEGRANI; SYAMSU, 2015). Dessa forma, a composição da formulação influencia na viscosidade da pasta de amido e, conseqüentemente, na formação das espumas. Soykeabkaew, Supaphol e Rujiravanit (2004) citaram que o aumento na viscosidade da pasta resulta em um material menos expansível com menor tamanho médio das células, parede das células mais espessas e maior densidade.

Diante do exposto, nesta etapa buscou-se avaliar a viscosidade das pastas de amido com diferentes concentrações de amido de mandioca, película de amendoim, glicerol e água que resultasse em espumas com a melhor combinação de propriedades mecânicas e menor capacidade de absorção de água.

4.2.1 Resultados experimentais do planejamento de misturas de 4 componentes

Na Tabela 4.3 estão apresentados os coeficientes de regressão para cada variável de resposta analisada a partir do planejamento de misturas de quatro componentes e a análise de variância (ANOVA) dos modelos ajustados.

Ao analisar as variáveis significativas dos modelos propostos, a partir dos resultados do planejamento de misturas dentro das faixas de concentração definidas para cada componente, verificou-se que o modelo quadrático de Scheffé se ajustou aos dados para as variáveis de resposta viscosidade aparente e capacidade de absorção de água, após 1 min de contato, enquanto que o modelo linear se ajustou para as variáveis de resposta relacionadas às propriedades mecânicas.

Não foi possível expandir o planejamento para analisar uma região maior do espaço experimental, principalmente devido à presença da variável independente: água. A presença do componente água resultou em restrições com menores faixas de concentração do próprio componente e dos demais, pois, em algumas combinações testadas, o planejamento resultava em formulações a partir das quais não ocorreu a formação de espumas, tanto pelo excesso quanto pela falta de água em relação à proporção dos demais componentes. As restrições nas concentrações

dos componentes podem ter influenciado também na obtenção de modelos com poucos coeficientes significativos, devido à pequena área analisada. Ainda assim, os modelos propostos podem ser considerados satisfatórios, uma vez que os valores dos coeficientes de determinação (R^2), para todas as variáveis de resposta, foram maiores do que 0,8. Isso indica que mais de 80 % da variância das variáveis de resposta estudadas podem ser explicadas pelos modelos propostos.

Tabela 4.3 – Coeficientes de regressão das variáveis de resposta e análise de variância dos modelos.

Coeficientes	Variáveis de resposta				
	Viscosidade aparente (mPa.s)	Resistência à flexão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	CAA (1 min, %)
β_1	-7.434.642	18,0*	0,020	1799*	-38,5
β_2	-6.396.603	-8,0*	0,006	-958*	-42,2
β_3	-21.329.019	31,2*	-0,035*	3869*	-15,2
β_4	-14.598.121	-6,8	0,103*	-1184	-36,7
β_{12}	27.676.588	-	-	-	164,2
β_{13}	22.185.973*	-	-	-	-64,2*
β_{14}	20.783.971	-	-	-	-47,2*
β_{23}	41.258.312	-	-	-	159,5
β_{24}	23.904.612	-	-	-	194,2*
β_{34}	42.716.461*	-	-	-	-63,8*
	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0178
Falta de ajuste do modelo (valor-p)	0,3362	0,4282	0,9695	0,3776	0,1646
R^2	0,9452	0,8213	0,8424	0,8656	0,9339

β_1 = amido de mandioca, β_2 = água, β_3 = película de amendoim, β_4 = glicerol, β_{12} = interação amido de mandioca x água, β_{13} = interação amido de mandioca x película de amendoim, β_{14} = interação amido de mandioca x glicerol, β_{23} = interação água x película de amendoim, β_{24} = interação água x glicerol e β_{34} = interação película de amendoim x glicerol; *p < 0,05.

Os coeficientes significativos (Tabela 4.3) encontrados para a viscosidade aparente da pasta de amido indicam que, para a faixa analisada dos componentes, as interações entre amido de mandioca e película de amendoim e entre película de amendoim e glicerol apresentaram um efeito positivo significativo nessa propriedade. Isso indica que essas interações apresentaram efeito sinérgico e resultam em um aumento da viscosidade aparente. O aumento da viscosidade aparente da massa de amido ocasiona a redução da expansão e, devido a isso, maior volume de massa é

necessário para completar o molde e resultar em um produto final bem formado, além de resultar em espumas com maior densidade aparente (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015; VERCELHEZE et al., 2012). O aumento da viscosidade da pasta de amido pode resultar até mesmo em materiais pouco ou não expandidos, o que pode ser indesejado, dependendo da aplicação desse tipo de material. Soykeabkaew, Thanomsilp e Suwantong (2015) citaram que o aumento do teor de amido, geralmente, ocasiona o aumento da viscosidade das massas, assim como o observado com a adição de fibras e outros aditivos de enchimento (*filler*). O aumento da viscosidade aparente, influenciada pela interação entre película de amendoim e glicerol, pode ser relacionado às interações entre esses dois componentes provavelmente através de ligações de hidrogênio. O aumento da interação entre esses componentes pode ocasionar a redução da mobilidade das moléculas e com isso aumentar a viscosidade aparente da pasta de amido.

Em relação à resistência à flexão e ao módulo de elasticidade das espumas (Tabela 4.3), as concentrações de amido de mandioca e de película de amendoim apresentaram influência positiva significativa, enquanto que a concentração de água apresentou efeito negativo significativo. Glenn, Orts e Nobes (2001) observaram que aumentando o teor de amido nas formulações resultou em espumas com maior densidade, maior resistência à flexão e maior módulo de elasticidade. O efeito sinérgico da película de amendoim e da matriz de amido pode ser devido ao efeito de reforço da interação interfacial entre os componentes. Esse resultado está em concordância com o observado por Kaisangsri, Kerdchoechuen e Laohakunjit (2014) para espumas à base de amido de mandioca com a adição de fibras celulósicas que apresentaram aumento na resistência à flexão. O efeito negativo da concentração de água para a resistência e para o módulo de elasticidade pode ser resultado da menor viscosidade das pastas de amido com maiores teores de água, embora seu efeito não tenha sido significativo ao analisar os coeficientes obtidos para a viscosidade. Pastas de amido com maiores teores de água e menor viscosidade resultaram em espumas com poros maiores e estrutura mais irregular, conforme foi observado através de avaliação visual.

Os coeficientes obtidos para a elongação na flexão (Tabela 4.3) indicam que a concentração de película de amendoim possui influência negativa significativa, enquanto que a concentração de glicerol, possui influência significativa positiva na

elongação das espumas. O efeito negativo da película de amendoim está em concordância com o observado para a resistência à flexão e para o módulo de elasticidade, confirmando o efeito reforço da película de amendoim na matriz de amido. Ao relacionar o efeito da película de amendoim observado para a resistência à flexão e para o módulo de elasticidade com o observado para a elongação, é possível notar que o aumento da concentração de película de amendoim nas formulações resultou em espumas mais resistentes, mas menos flexíveis. O efeito observado para o teor de glicerol em relação à elongação está de acordo com o efeito plastificante desse componente que, em determinadas concentrações, pode atuar melhorando a mobilidade das cadeias, resultando em materiais mais flexíveis.

Quanto à capacidade de absorção de água das espumas, após 1 min de contato com água, foi observado que as interações entre amido de mandioca e película de amendoim, entre amido de mandioca e glicerol e entre película de amendoim e glicerol apresentaram influência negativa significativa nessa propriedade, na região experimental analisada. A influência negativa das interações entre amido de mandioca e película de amendoim e entre a película de amendoim e glicerol na capacidade de absorção de água das espumas corrobora com os resultados descritos anteriormente para a viscosidade. As possíveis interações por meio de ligações de hidrogênio entre esses componentes podem resultar na menor disponibilidade de grupos hidroxila para que ocorram ligações com a água e, conseqüentemente, menor será capacidade de absorção de água das espumas.

4.2.2 Análise das superfícies de resposta

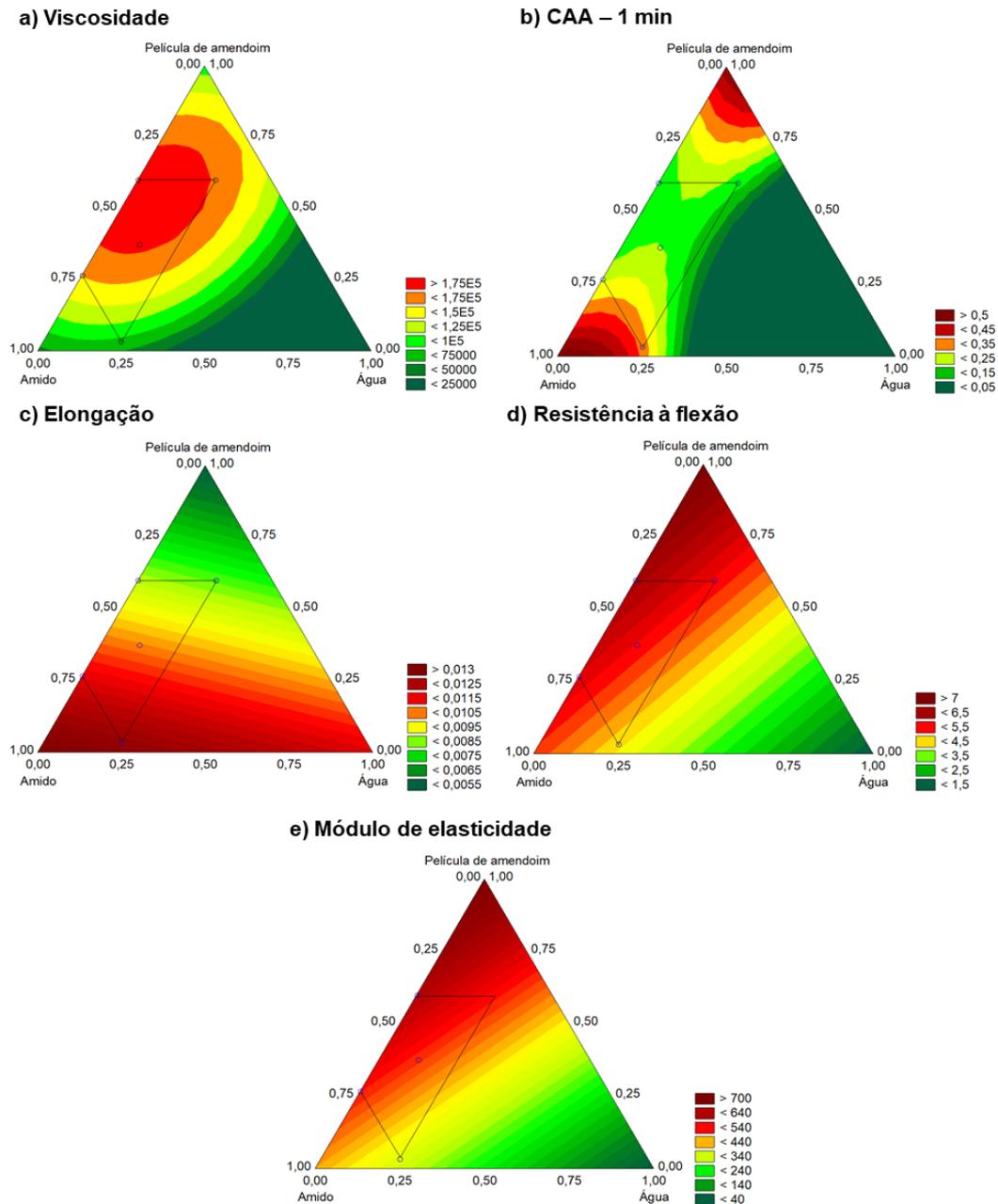
Nesta seção buscou-se comparar as superfícies de resposta para cada variável de resposta analisada, a fim de determinar a faixa de viscosidade que resultou em melhor combinação das propriedades das espumas. Devido ao planejamento ter sido desenvolvido utilizando quatro variáveis independentes e à complexidade das superfícies de resposta nessa situação, optou-se por apresentar as superfícies de respostas para três variáveis independentes por vez, a fim de favorecer o entendimento do leitor. Dessa forma, para cada variável de resposta, foram obtidas quatro superfícies de resposta, sendo que para cada uma delas, uma das variáveis independentes foi considerada constante para a construção dos gráficos em função das outras três variáveis independentes.

Na Figura 4.2 estão apresentadas as superfícies de resposta, em termos de pseudocomponentes, das cinco variáveis de resposta analisadas (viscosidade das massas de amido, capacidade de absorção de água das espumas, alongação, resistência à flexão, módulo de elasticidade), considerando a concentração de glicerol constante (0,01). Considerando somente a área analisada experimentalmente, a partir da Figura 4.2-a, observa-se que as formulações com viscosidade de $1,5 \times 10^5$ a $1,75 \times 10^5$ mPa.s, correspondem à região que resultou em espumas com menores valores de capacidade de absorção de água (Figura 4.2-b), maiores alongações na flexão (Figura 4.2-c), e resistência à flexão (Figura 4.2-d) e módulo de elasticidade intermediários (Figura 4.2-e).

A região correspondente a maiores viscosidades ($>1,75 \times 10^5$ mPa.s) também está relacionada à menor capacidade de absorção de água das espumas formadas. No entanto, esse aumento da viscosidade das formulações resultou em espumas com características menos flexíveis e mais quebradiças, ou seja, menores valores de alongação e maiores módulos de elasticidade. A redução da capacidade de absorção de água das espumas desenvolvidas a partir de formulações com maior viscosidade pode estar associada à formação de espumas com maior densidade, conforme mencionado por Soykeabkaew, Supaphol e Rujiravanit (2004). Esses autores citaram que o aumento na viscosidade da pasta resulta em um material menos expansível, com menor tamanho médio das células, parede das células mais espessas e maior densidade. Essa característica pode ser associada à maior resistência ao escoamento das moléculas devido ao aumento da viscosidade, resultando em um material mais compacto. A formação de uma estrutura com maior densidade pode auxiliar na redução da capacidade de absorção de água das espumas. Stoffel (2015) observou redução da capacidade de absorção de água de espumas com maior densidade, devido à menor quantidade de espaços vazios nessas espumas.

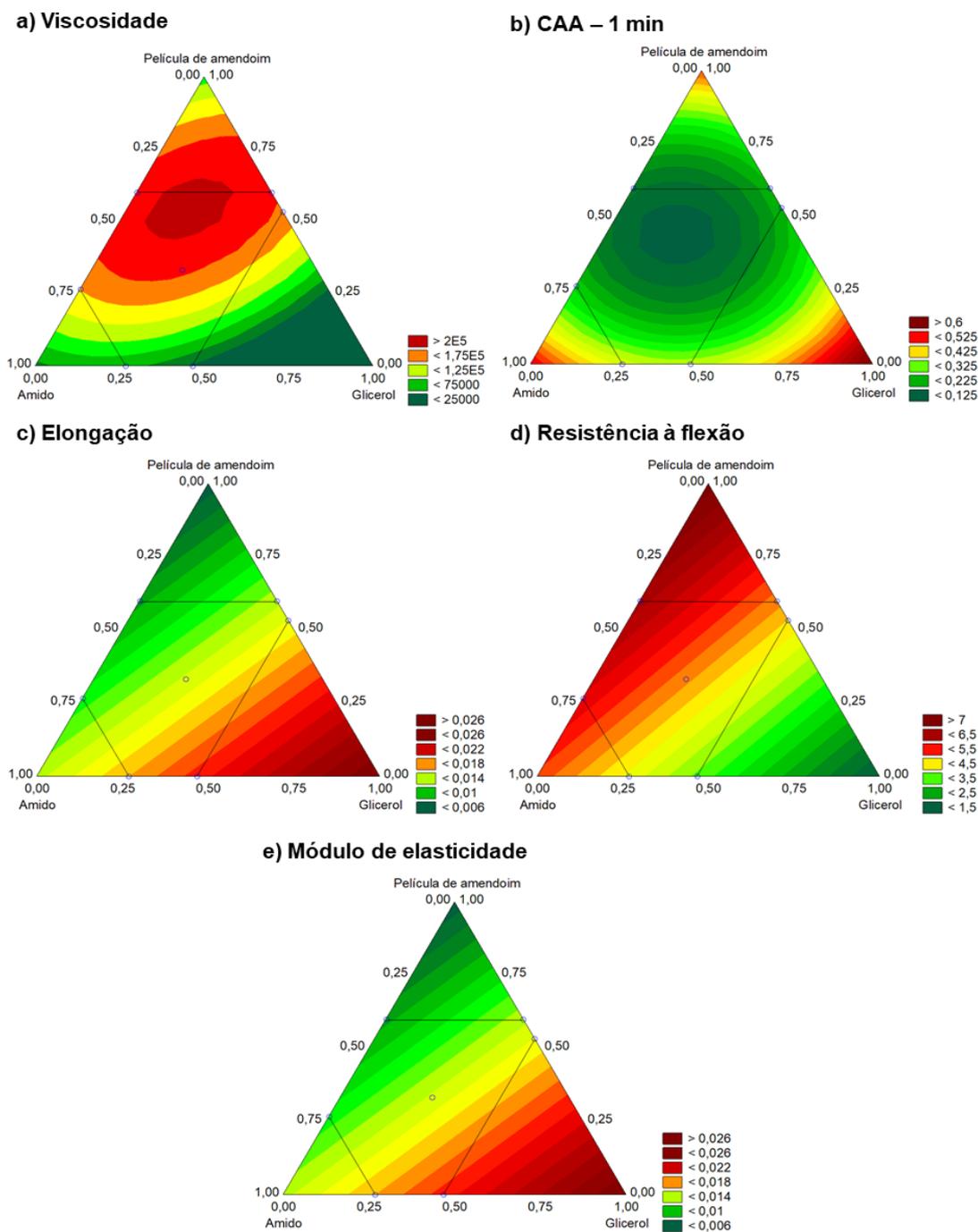
Mantendo a concentração de glicerol constante, foi observado que a região com viscosidades de $1,5 \times 10^5$ a maiores do que $1,75 \times 10^5$ mPa.s correspondem a pastas de amido com maiores concentrações de película de amendoim e diferentes combinações das concentrações de amido de mandioca e água (maiores concentrações de amido e menores concentrações de água e vice-versa), dentre as restrições definidas.

Figura 4.2 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de glicerol foi mantida constante (0,01): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Na Figura 4.3 estão apresentadas as superfícies de resposta, em termos de pseudocomponentes, das cinco variáveis de resposta analisadas (viscosidade das massas de amido, capacidade de absorção de água das espumas, elongação, resistência à flexão, módulo de elasticidade) na condição em que foi considerado a concentração de água constante (0,49).

Figura 4.3 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de água foi mantida constante (0,49): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.

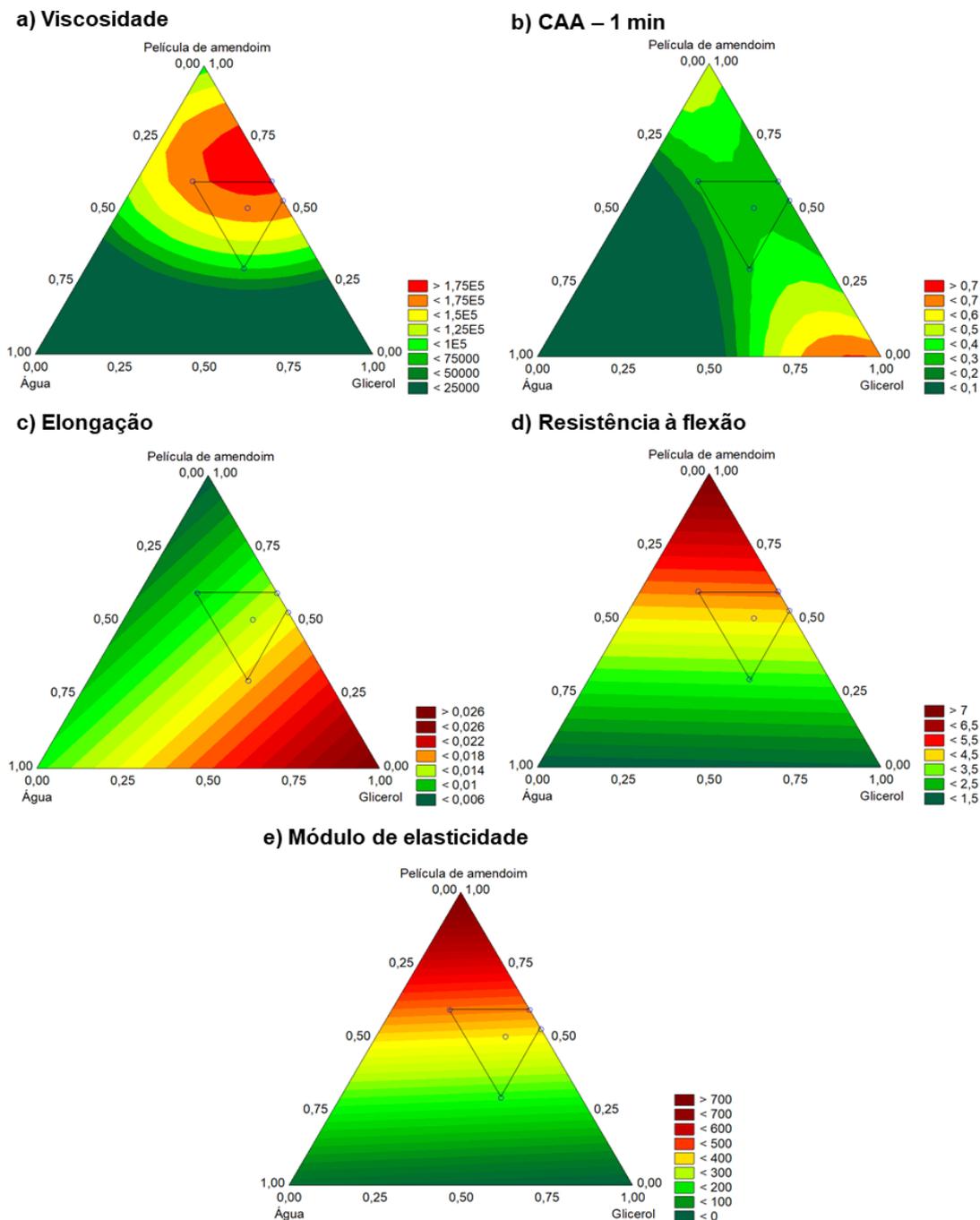


Foi observado que formulações com viscosidades maiores do que $1,25 \times 10^5$ mPa.s (Figura 4.3-a) estão associadas à formação de espumas com menor capacidade de absorção de água (Figura 4.3-b). A mesma região está relacionada a propriedades mecânicas intermediárias (Figura 4.3-c-e) dentre os

valores encontrados. As pastas de amido com viscosidades maiores do que $1,25 \times 10^5$ mPa.s foram obtidas a partir de formulações contendo maiores concentrações de película de amendoim e diferentes combinações de amido de mandioca e glicerol, dentre as restrições definidas.

Na Figura 4.4 estão apresentadas as superfícies de resposta, em termos de pseudocomponentes, das cinco variáveis de resposta analisadas (viscosidade das massas de amido, capacidade de absorção de água das espumas, alongação, resistência à flexão, módulo de elasticidade) na condição em que foi considerado a concentração de amido constante (0,34). Nessa condição, a região correspondente a viscosidades maiores do que $1,25 \times 10^5$ mPa.s (Figura 4.4-a) está associada à formação de espumas mais resistentes (Figura 4.4-d) e com menores valores de alongação (Figura 4.4-c), enquanto que não foi observada diferença na capacidade de absorção de água (Figura 4.4-b). As pastas de amido com viscosidades maiores do que $1,25 \times 10^5$ mPa.s foram obtidas a partir de formulações contendo maiores concentrações de película de amendoim e diferentes combinações de glicerol e água, para as restrições definidas.

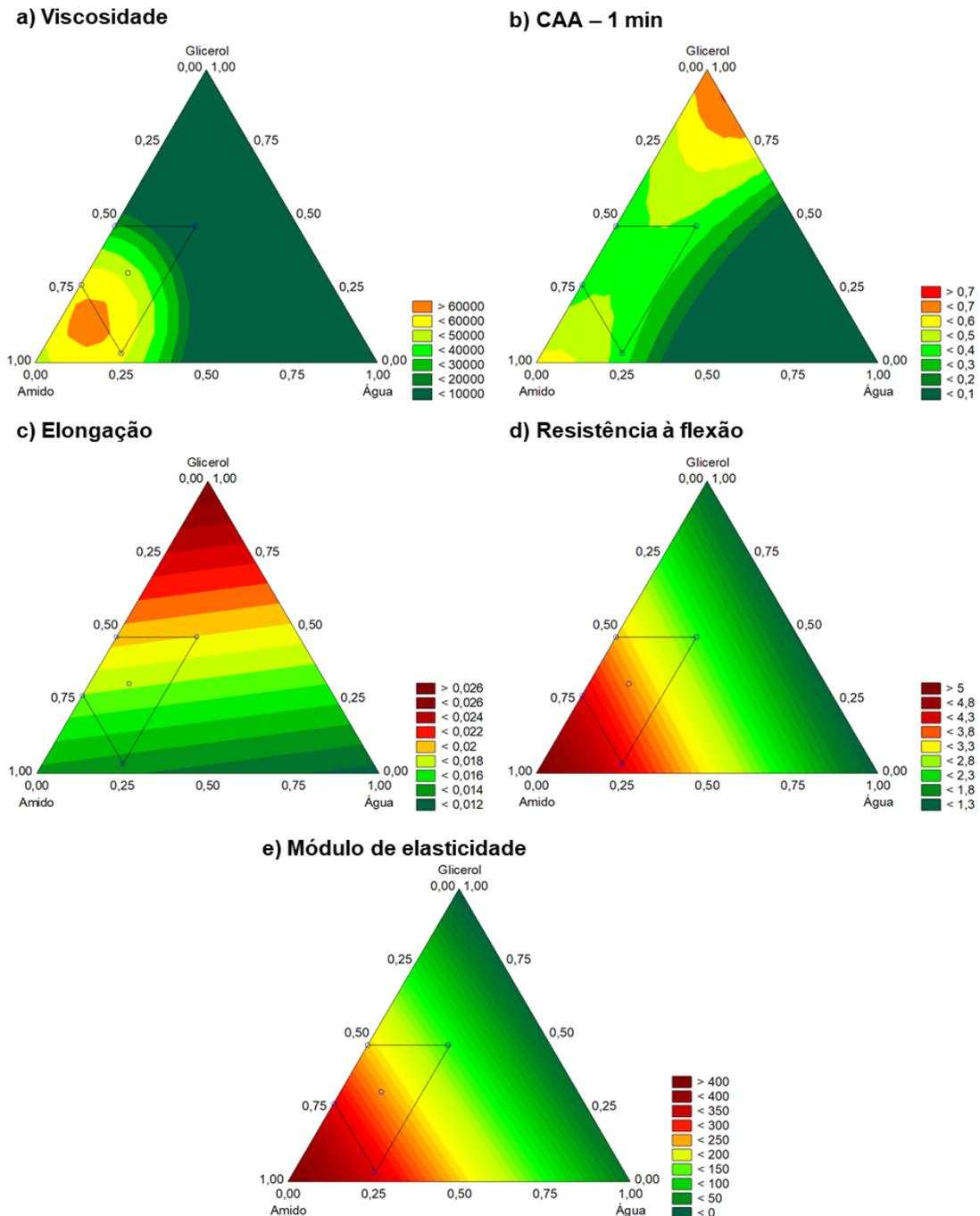
Figura 4.4 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de amido foi mantida constante (0,34): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Na Figura 4.5 estão apresentadas as superfícies de resposta, em termos de pseudocomponentes, das cinco variáveis de resposta analisadas (viscosidade das massas de amido, capacidade de absorção de água das espumas, elongação, resistência à flexão, e módulo de elasticidade).

resistência à flexão, módulo de elasticidade) na condição em que foi considerada a concentração de película de amendoim constante (0,01).

Figura 4.5 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, das variáveis de resposta, para a condição em que a concentração de película de amendoim foi mantida constante (0,01): a) Viscosidade das pastas de amido, b) Capacidade de absorção de água após 1 min de contato, c) Elongação na flexão, d) Resistência à flexão, e) Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Assim como observado nas demais superfícies de resposta, menores viscosidades das pastas de amido (Figura 4.5-a) resultaram em espumas com menor resistência (Figura 4.5-d) e módulo de elasticidade (Figura 4.5-e) e maior alongação (Figura 4.5-c). Nesse caso, assim como nas superfícies de resposta em que foi considerada a concentração de amido constante, não foi observado diferença na capacidade de absorção de água (Figura 4.5-b), mantendo a concentração de película de amendoim constante, dentre as restrições analisadas. Pastas de amido com maiores viscosidades foram obtidas com maiores concentrações de amido de mandioca, menores concentrações de glicerol e concentração intermediária de água.

A partir da análise das superfícies de resposta, comparando a viscosidade das pastas de amido com as propriedades das espumas resultantes, foi considerado para a próxima etapa do trabalho o desenvolvimento de formulações com viscosidade na faixa de 160.000 a 180.000 mPa.s. Embora foi observado que formulações com viscosidades acima de 200.000 mPa.s, podem resultar em espumas com capacidade de absorção de água ainda menores, ocorre a redução da alongação, tornando os materiais menos flexíveis e mais quebradiços. Além disso, devido à limitação do equipamento em medir com precisão viscosidades acima de 200.000 mPa.s, foi definida a faixa de viscosidade mencionada (160.000 a 180.000 mPa.s).

4.3 ETAPA III - PLANEJAMENTO DE MISTURAS PARA AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMIDO, PELÍCULA DE AMENDOIM E GLICEROL NAS FORMULAÇÕES PARA OBTENÇÃO DAS ESPUMAS

Nesta etapa estão apresentados os resultados obtidos a partir do planejamento de misturas de três componentes, a fim de avaliar o efeito da concentração de cada componente (amido de mandioca, película de amendoim e glicerol) nas propriedades mecânicas de flexão e na capacidade de absorção de água das espumas. As formulações foram desenvolvidas com viscosidade na faixa de 160.000 a 180.000 mPa.s para posterior obtenção das espumas. Além disso, estão apresentados os resultados de caracterizações mais detalhadas, relacionadas às propriedades térmicas e morfológicas, estrutura química, densidade aparente, teor de umidade, propriedades mecânicas a partir de ensaios de tração, isotermas de sorção de umidade, caráter hidrofílico a partir do ângulo de contato e análise qualitativa da degradação das espumas otimizada, em comparação à espuma controle (sem a presença da película de amendoim).

Estão apresentados ainda os resultados relacionados às propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas obtidas a partir de ensaios de tração de espumas desenvolvidas a partir da formulação controle e otimizada, ambas com e sem glicerol, com o objetivo de uma melhor compreensão das interações entre os componentes das formulações.

4.3.1 Resultados do planejamento experimental e análises estatísticas relacionadas

O planejamento experimental foi empregado a fim de encontrar algumas correlações entre os principais componentes (amido de mandioca, película de amendoim e glicerol) da formulação e as propriedades resultantes das espumas. Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores médios das variáveis de resposta analisadas, obtidos experimentalmente a partir dos 14 experimentos executados para o desenvolvimento de espumas à base de amido.

Tabela 4.4 - Resultados experimentais das variáveis dependentes (propriedades de flexão – resistência à flexão, alongação e módulo de elasticidade e capacidade de absorção de água (CAA) nos tempos de contato com a água de 1 e 30 min) para as espumas desenvolvidas a partir de diferentes formulações.

Experimentos	Proporção dos componentes em concentrações reais (% m/m)			% para a massa de sólidos (amido + película de amendoim)		Variáveis de resposta				
	Amido de mandioca	Película de amendoim	Glicerol	Película de amendoim	Glicerol	Resistência à flexão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	CAA 1 min (%)	CAA 30 min (%)
1	95,0	2,0	3,0	2,1	3,1	4,4 ± 0,9	1,2 ± 0,3	361 ± 68	22 ± 1	95 ± 12
2	56,0	40,0	4,0	41,7	4,2	2,9 ± 0,5	0,9 ± 0,1	322 ± 39	13 ± 1	51 ± 6
3	95,0	3,0	2,0	3,1	2,0	4 ± 1	1,3 ± 0,4	355 ± 70	24 ± 5	87 ± 10
4	58,0	40,0	2,0	40,8	2,0	4,0 ± 0,8	0,8 ± 0,1	520 ± 139	13 ± 2	56 ± 8
5	56,0	24,0	20,0	30,0	25,0	1,9 ± 0,4	2,8 ± 0,4	119 ± 25	11 ± 2	58 ± 5
6	56,0	32,0	12,0	36,4	13,6	2,3 ± 0,3	1,4 ± 0,2	187 ± 29	13 ± 1	60 ± 6
7	95,0	2,5	2,5	2,6	2,6	4 ± 1	1,2 ± 0,3	307 ± 74	25 ± 2	152 ± 40
8	86,5	2,0	11,5	2,3	13,0	4 ± 1	1,5 ± 0,2	282 ± 51	23 ± 3	126 ± 25
9	57,0	40,0	3,0	41,2	3,1	3,6 ± 0,6	1,1 ± 0,3	347 ± 66	14 ± 2	72 ± 19
10	76,5	21,5	2,0	21,9	2,0	4,1 ± 0,9	1,3 ± 0,3	315 ± 60	15 ± 1	75 ± 4
11	67,0	13,0	20,0	16,3	25,0	1,5 ± 0,3	2,8 ± 0,7	93 ± 25	15 ± 3	78 ± 9
12	73,0	18,5	8,5	20,2	9,3	4,8 ± 0,6	1,7 ± 0,4	320 ± 74	16 ± 1	68 ± 9
13	73,0	18,5	8,5	20,2	9,3	4,7 ± 0,4	1,5 ± 0,2	314 ± 45	20 ± 1	62 ± 9
14	73,0	18,5	8,5	20,2	9,3	4,2 ± 0,8	1,3 ± 0,3	331 ± 86	15 ± 2	71 ± 6

Média ± desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

Quanto às propriedades mecânicas, obtidas através de ensaios de flexão em três pontos, as espumas desenvolvidas a partir da formulação do ponto central global, a qual foi composta por concentrações intermediárias de película de amendoim e de glicerol, 20,2 e 9,3 % (m/m), respectivamente, em relação à massa de sólidos, apresentaram maior resistência à flexão. As formulações contendo maiores teores de amido de mandioca, também resultaram em espumas com maior resistência à flexão. As formulações 5 e 11, com maior concentração de glicerol (25 %, m/m em relação à massa de sólidos) combinado com 30 % e 16,3 % (m/m) de película de amendoim, resultaram em espumas com menor resistência à flexão, além de maior alongação (2,8 %) e menor módulo de elasticidade (119 e 93 MPa, respectivamente), enquanto que a formulação 4, contendo menor concentração de glicerol (2 %, m/m sob a massa de sólidos) combinado com maior concentração de película de amendoim (40,8 %, m/m, respectivamente), resultou em espumas com menor alongação (0,8 %) e maior módulo de elasticidade na flexão (520 MPa). A formulação 2, contendo 4,2 % (m/m) de glicerol e 41,7 % (m/m) de película de amendoim, em relação à massa de sólidos, também resultou em espumas com menor alongação na flexão (0,9 %). Esses resultados corroboram com o efeito plastificante do glicerol que, em determinadas concentrações, atua reduzindo as forças intermoleculares, ou seja, reduzindo as ligações de hidrogênio internas, e aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas e o espaçamento intermolecular (GALDEANO et al., 2009; LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; VIEIRA et al., 2011). Isso resulta em melhoria da flexibilidade e redução da fragilidade das espumas, que pode ser observado através do aumento da alongação aliado à redução do módulo de elasticidade.

A capacidade de absorção da água das espumas variou de 11 a 25 % após 1 min de contato com a água e, de 51 a 152 % após 30 min. As espumas que apresentaram maior capacidade de absorção de água em ambos os tempos analisados, foram desenvolvidas a partir das formulações 1, 3, 7 e 8, todas contendo menores concentrações tanto de película de amendoim (2,1 a 3,1 %, m/m, sob a massa de sólidos) quanto de glicerol (2,0 a 13,0 %, m/m, sob a massa de sólidos). As menores capacidades de absorção de água das espumas, no tempo de 1 min (aproximadamente 13 %), foram observadas para as formulações 2, 4, 5, 6 e 9 contendo maiores concentrações de película de amendoim (30 a 41,7 %, m/m, em relação à massa de sólidos), independente da concentração de glicerol, a qual

variou de 2 a 25 % (m/m, para a massa de sólidos). Para o tempo de 30 min, as espumas desenvolvidas a partir das formulações 2 e 4 resultaram em menores capacidades de absorção de água, 51 e 56 %, respectivamente. Esses resultados sugerem que a adição da película de amendoim, aliado à sua interação com os demais componentes das formulações, influencia na capacidade de absorção de água, sendo que a presença desse componente em maiores concentrações reduziu a hidrofobicidade das espumas formadas. A redução na absorção de água pelas espumas contendo película de amendoim pode estar relacionada ao efeito hidrofóbico devido à presença de lipídios e proteínas na composição desse resíduo agroindustrial, conforme descrito na seção 4.1.

Pesquisadores encontraram que a adição de lipídios combinados ou não com outros componentes, como óleo de palma, cera de abelha, caulim e fibras de cascas de milho; fibras de cana-de-açúcar e óleo essencial de orégano resultaram na redução da hidrofobicidade das espumas (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; KETKAEW et al., 2017; POLAT et al., 2013). A presença de proteínas na composição da película de amendoim também pode ter auxiliado na redução da hidrofobicidade das espumas. Sun, Sun e Xiong (2013) citaram que houve melhora na estabilidade à água de filmes à base de amido de ervilha com a adição de proteína de amendoim isolada, que pode estar associada ao aumento da exposição de grupos hidroxila do amido durante a gelatinização que interagem com grupos sulfidrilo livres (-SH) das proteínas. O processo de aquecimento pode alterar a estrutura tridimensional das proteínas e revelar grupos -SH livres e cadeias laterais hidrofóbicas (HAMMANN; SCHMID, 2014; LIU; TELLEZ-GARAY; CASTELL-PEREZ, 2004; SUN; SUN; XIONG, 2013). Além disso, a interação da película de amendoim com o amido de mandioca e o glicerol, pode ter reduzido a disponibilidade de grupos polares, tornando essas espumas menos suscetíveis à afinidade com a água.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os coeficientes dos modelos quadráticos ajustados para cada uma das variáveis de resposta analisada, bem como a análise de variância (ANOVA) desses modelos. Para todas as variáveis de resposta analisadas (resistência à flexão, alongação, módulo de elasticidade e capacidade de absorção de água nos tempos de 1 e 30 min), o modelo quadrático se ajustou aos dados experimentais, para as restrições definidas para cada componente do planejamento de misturas. Conforme a análise de variância, os modelos quadráticos

foram significativos ($p < 0,05$) e não apresentaram falta de ajuste significativa ($p > 0,05$). O coeficiente de determinação (R^2) encontrado variou de 0,8480 a 0,9718, o que sugere que os modelos ajustados são adequados para prever os parâmetros analisados, para as restrições consideradas.

Tabela 4.5 – Coeficientes de regressão das variáveis de resposta do planejamento de misturas de 3 componentes e análise de variância dos modelos.

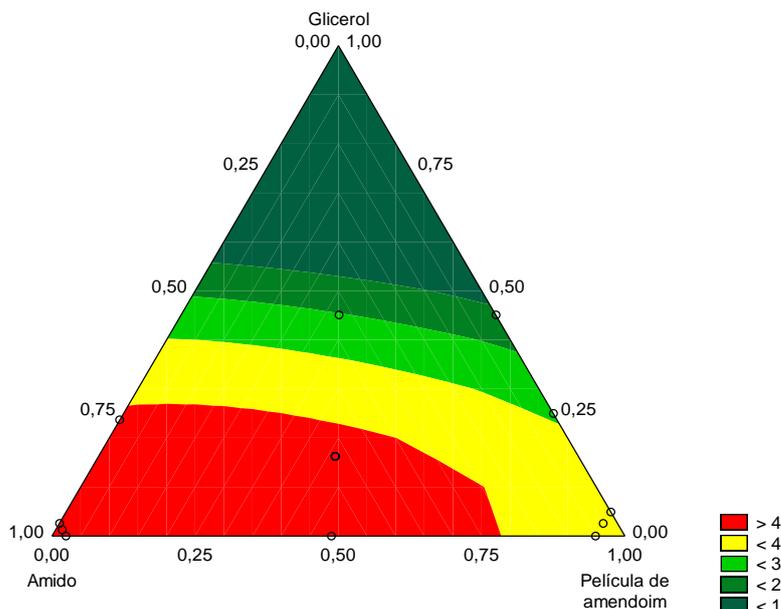
Coeficientes	Variáveis de resposta				
	Resistência à flexão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	CAA 1 min (%)	CAA 30 min (%)
β_1	3,82*	0,0127*	332,0*	0,2536*	0,8852*
β_3	-7,38	-0,0363	434,1	0,5301*	4,7935*
β_4	-89,85*	0,5325*	-9192,0*	-0,3208	-9,9999
β_{13}	17,54	0,0692*	-311,5	-0,9543*	-8,0661*
β_{14}	108,94*	-0,5663*	10290,0*	0,4810	16,6855
β_{34}	90,02	-0,4843*	11591,2*	-0,2934	2,4879
Valor-p (modelo)	0,0040	0,0000	0,0001	0,0000	0,0020
Falta de ajuste do modelo (valor-p)	0,2314	0,8876	0,1179	0,5514	0,2203
R^2	0,8480	0,9691	0,9718	0,9687	0,9308

β_1 = amido de mandioca, β_3 = película de amendoim, β_4 = glicerol, β_{13} = interação amido de mandioca x película de amendoim, β_{14} = interação amido de mandioca x glicerol, β_{34} = interação película de amendoim x glicerol; * $p < 0,05$.

Quanto à resistência à flexão (Tabela 4.5), os efeitos da concentração de amido de mandioca, glicerol e da interação entre amido de mandioca e glicerol foram significativos. A concentração de glicerol apresentou efeito negativo na resistência à flexão, ou seja, o aumento da concentração desse plastificante, dentro da faixa analisada, resulta em redução na resistência à flexão das espumas. Esse resultado corrobora com o efeito plastificante do glicerol, citado anteriormente.

A concentração de amido de mandioca e a interação entre amido de mandioca e glicerol apresentaram efeito significativo positivo, dentre as restrições analisadas, contribuindo para o aumento da resistência à flexão. A relação entre os parâmetros e as respostas pode ser observada na superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 4.6), a qual representa a influência dos três componentes na resistência à flexão.

Figura 4.6 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Resistência à flexão. A região analisada experimentalmente é delimitada pelos pontos apresentados.



Nota: Correspondência entre a escala da superfície de resposta em termos de pseudocomponentes e concentrações reais (Tabela 3.2):

Amido de mandioca: 0,00 – 0,98 → 0,56 – 0,95

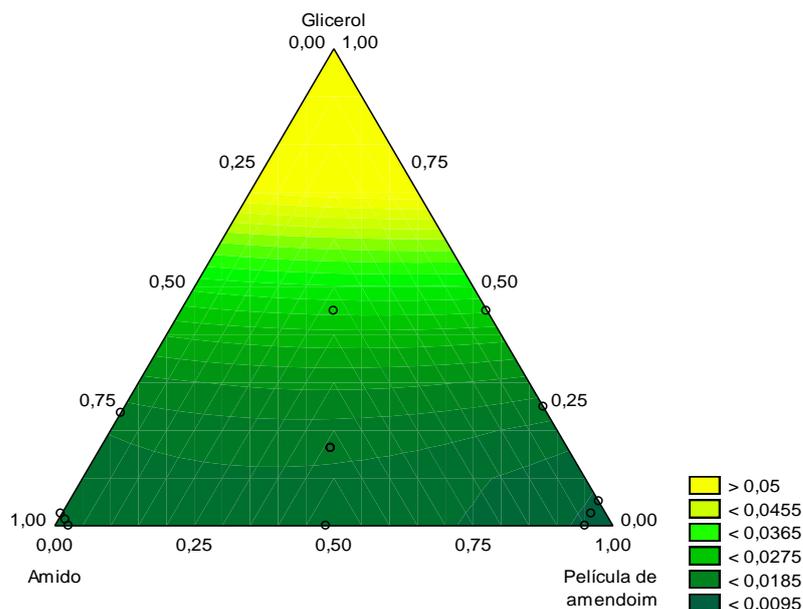
Película de amendoim: 0,00 – 0,95 → 0,02 – 0,40

Glicerol: 0,00 – 0,45 → 0,02 – 0,2

A partir da Figura 4.6, observa-se que as espumas com maiores resistências à flexão podem ser obtidas a partir de formulações em torno do ponto central global (42,5 % amido de mandioca, 41,3 % película de amendoim e 16,3 % glicerol, em pseudocomponentes; em concentrações reais, equivale a 83,5 % amido de mandioca, 18,5 % película de amendoim e 8,5 % glicerol), além de formulações com menores concentrações de glicerol e concentração intermediária a baixa de película de amendoim e, conseqüentemente concentração intermediária a alta de amido de mandioca. O aumento na resistência à flexão até determinada concentração de película de amendoim pode ser associado com as interações interfaciais entre esse componente e a matriz polimérica. Maiores concentrações de película de amendoim podem resultar em pontos de ruptura e falta de homogeneidade na matriz polimérica, resultando na redução da resistência mecânica (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004).

Na Figura 4.7 está apresentada a superfície de resposta para a elongação na flexão, onde foi observado, que, para os limites analisados, os maiores valores podem ser obtidos a partir de formulações com maiores concentrações de glicerol e concentrações intermediárias de amido de mandioca e de película de amendoim.

Figura 4.7 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: alongação. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Nota: Correspondência entre a escala da superfície de resposta em termos de pseudocomponentes e concentrações reais (Tabela 3.2):

Amido de mandioca: 0,00 – 0,98 → 0,56 – 0,95

Película de amendoim: 0,00 – 0,95 → 0,02 – 0,40

Glicerol: 0,00 – 0,45 → 0,02 – 0,2

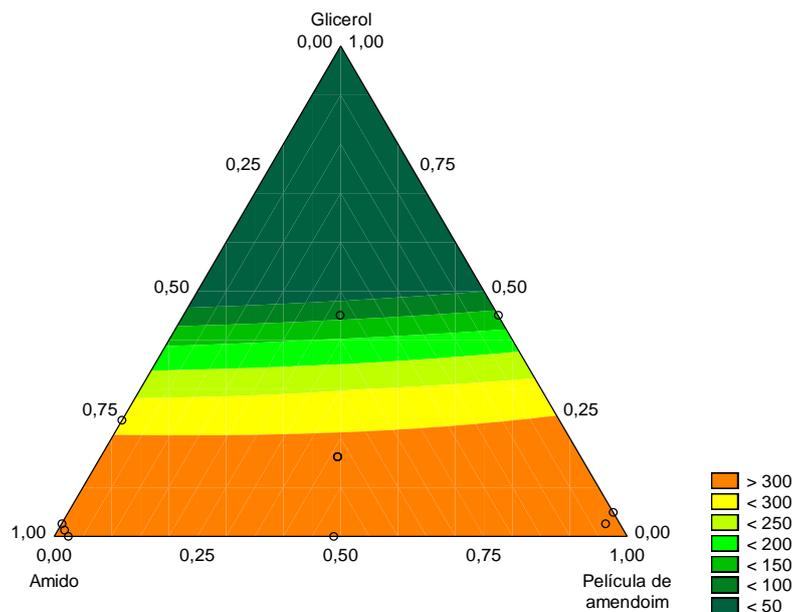
As concentrações de amido de mandioca e de glicerol e as interações entre amido de mandioca e película de amendoim, entre amido de mandioca e glicerol e entre película de amendoim e glicerol apresentaram influência significativa nessa propriedade (Tabela 4.5).

A concentração de amido de mandioca e de glicerol, e a interação entre amido de mandioca e película de amendoim apresentaram efeito positivo na alongação na flexão. O aumento da concentração de glicerol resultou em um aumento da alongação, na região analisada (Figura 4.7), o que pode ser relacionado ao efeito plastificante desse composto, corroborando com o resultado observado para a resistência à flexão. O efeito positivo do amido de mandioca e da interação entre o amido de mandioca e a película de amendoim pode ser resultado de uma possível transferência de tensão entre as fases, causada pela adesão, através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de amido e da película de amendoim. Sanhawong et al. (2017) observaram que a adição de fibras de algodão em bioespumas de amido provocou um aumento significativo da resistência à flexão e um leve aumento na alongação, comparado à espuma sem a presença do material de reforço.

O efeito antagônico das interações entre amido de mandioca e glicerol e entre película de amendoim e glicerol pode ser resultado da redução da mobilidade das cadeias de amido e das moléculas de glicerol e de película de amendoim na matriz com a interação entre esses componentes. Esse resultado está em concordância com o observado para a viscosidade, uma vez que a interação entre película de amendoim e glicerol indicou um aumento da viscosidade aparente da pasta de amido, corroborando com a redução da mobilidade das moléculas de glicerol e de película de amendoim com a interação entre esses componentes.

Na Figura 4.8 está apresentada a superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, para o módulo de elasticidade na flexão.

Figura 4.8 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Módulo de elasticidade. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Nota: Correspondência entre a escala da superfície de resposta em termos de pseudocomponentes e concentrações reais (Tabela 3.2):

Amido de mandioca: 0,00 – 0,98 → 0,56 – 0,95

Película de amendoim: 0,00 – 0,95 → 0,02 – 0,40

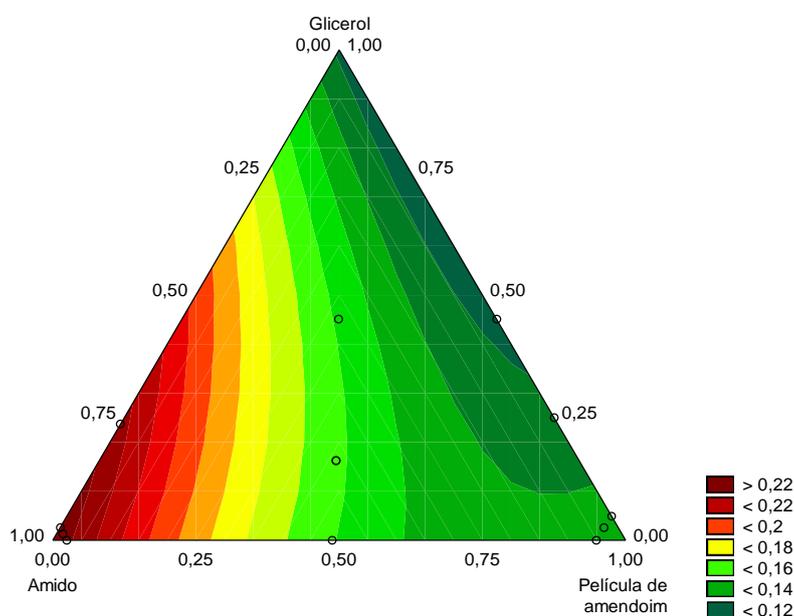
Glicerol: 0,00 – 0,45 → 0,02 – 0,2

Assim como o observado na superfície de resposta para a resistência à flexão, maiores módulos de elasticidade podem ser obtidos a partir de formulações com menores concentrações de glicerol e concentrações intermediárias de amido de mandioca e de película de amendoim. Para concentrações de glicerol menores do que o ponto central global (42,5 % amido de mandioca, 41,3 % película de

amendoim e 16,3 % glicerol, em pseudocomponentes; que em concentrações reais, equivale a 83,5 % amido de mandioca, 18,5 % película de amendoim e 8,5 % glicerol), observa-se que podem ser obtidas espumas com maior módulo de elasticidade independente da proporção de amido de mandioca e película de amendoim.

Na Figura 4.9 e na Figura 4.10 estão apresentadas as superfícies de resposta, em termos de pseudocomponentes, para a capacidade de absorção de água nos tempos de contato de 1 e 30 min, respectivamente.

Figura 4.9 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Capacidade de absorção de água (CAA) no tempo de 1 min. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Nota: Correspondência entre a escala da superfície de resposta em termos de pseudocomponentes e concentrações reais (Tabela 3.2):

Amido de mandioca: 0,00 – 0,98 → 0,56 – 0,95

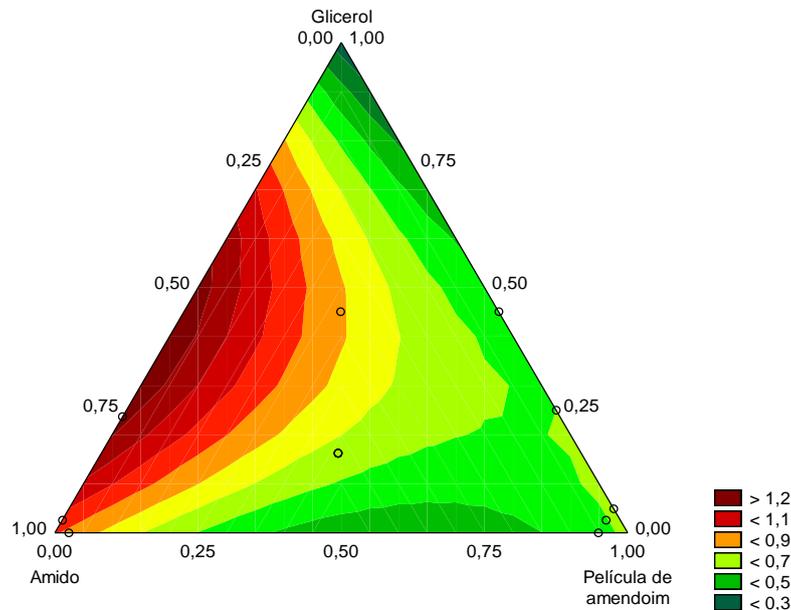
Película de amendoim: 0,00 – 0,95 → 0,02 – 0,40

Glicerol: 0,00 – 0,45 → 0,02 – 0,2

Para ambos os tempos analisados, a concentração de amido de mandioca e de película de amendoim e a interação entre esses dois componentes foram significativos para a capacidade de absorção de água. A concentração de amido de mandioca e de película de amendoim apresentaram efeito positivo, sugerindo que o aumento desses componentes, resulta em aumento da absorção de água pelas espumas (Figuras 4.9 e 4.10). Isso pode ser associado à hidrofiliabilidade intrínseca de cada um desses componentes, bem como à disponibilidade de grupos hidroxila,

devido às suas composições, para a formação de ligações de hidrogênio com as moléculas de água.

Figura 4.10 - Superfície de resposta, em termos de pseudocomponentes, da variável dependente: Capacidade de absorção de água no tempo de 30 min. A área demarcada entre os pontos indica a região analisada experimentalmente.



Nota: Correspondência entre a escala da superfície de resposta em termos de pseudocomponentes e concentrações reais (Tabela 3.2):

Amido de mandioca: 0,00 – 0,98 → 0,56 – 0,95

Película de amendoim: 0,00 – 0,95 → 0,02 – 0,40

Glicerol: 0,00 – 0,45 → 0,02 – 0,2

A interação entre amido de mandioca e película de amendoim apresentaram efeito antagônico, indicando que essa interação reduz a capacidade de absorção das espumas, na região analisada. Esse resultado está em concordância com os resultados observados para as propriedades mecânicas. A interação através de ligações de hidrogênio entre o amido e a película de amendoim pode resultar na redução de grupos polares disponíveis para realizar ligações com a água. Dessa forma, a interação entre esses componentes além de melhorar a flexibilidade das espumas pode ocasionar a redução da hidrofiliabilidade desses materiais.

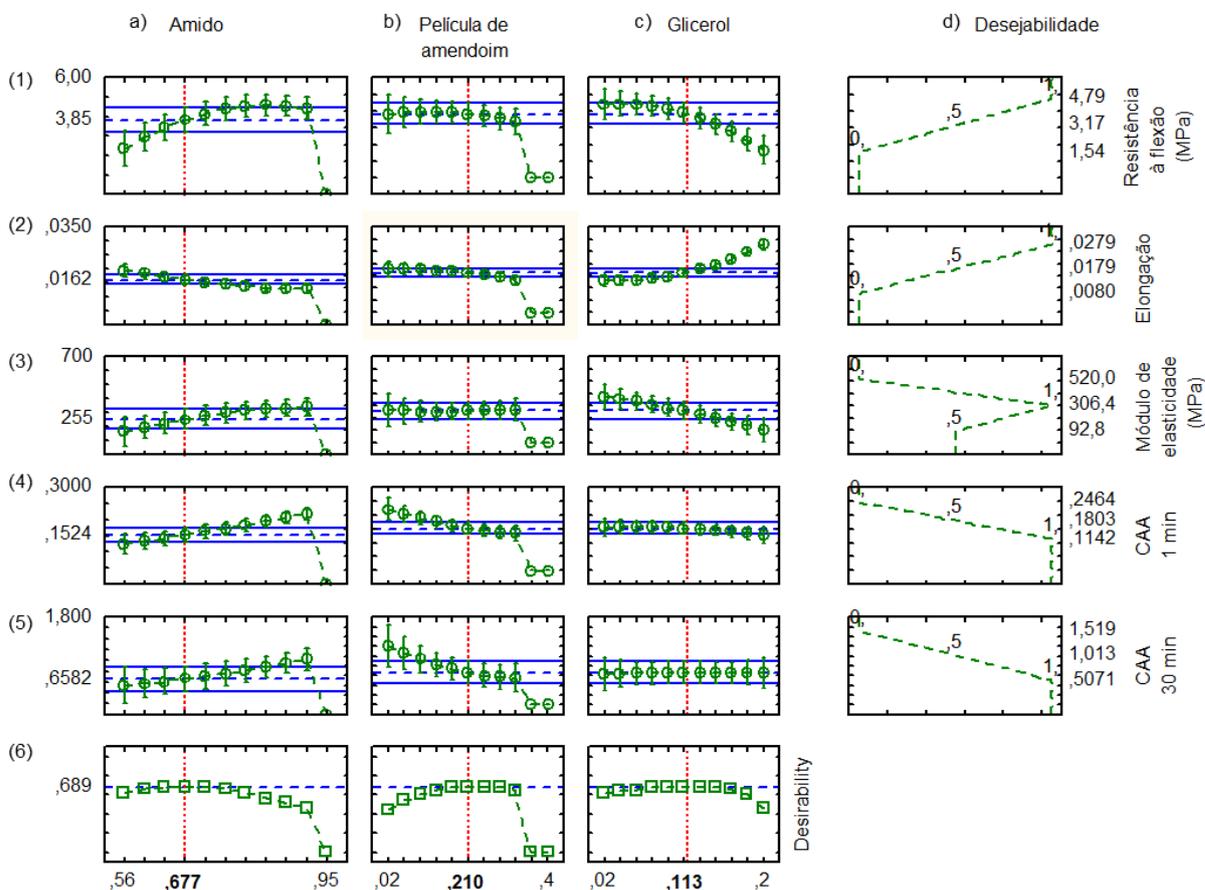
4.3.2 Estimativa das condições ótimas do planejamento pelo método de função desejabilidade

Na Figura 4.11 está apresentado o diagrama da função desejabilidade obtido, na qual gráficos relacionam as variáveis de resposta com as três variáveis

independentes (concentração de amido de mandioca, película de amendoim e glicerol) para a obtenção da função desejabilidade.

Os valores do eixo vertical exibidos na lateral direita, correspondem ao valor médio mínimo, intermediário e máximo observados experimentalmente nas respostas avaliadas (resistência à flexão, alongação, módulo de elasticidade e capacidade de absorção de água). As linhas horizontais azuis das cinco primeiras linhas de gráficos (1-5) correspondem aos valores ótimos de cada variável de resposta. A linha horizontal azul na última linha de gráficos (6) corresponde ao valor de desejabilidade global encontrado (máxima desejabilidade global). As linhas vermelhas verticais correspondem ao valor ótimo de cada variável independente obtida no ponto de máxima desejabilidade global. Os gráficos da última coluna (d) representam os perfis de desejabilidade das respostas conforme os critérios de otimização adotados, nos quais, 0 é o valor indesejável e 1 o máximo desejável para a otimização.

Figura 4.11 - Perfis dos valores preditos e da função desejabilidade das variáveis de resposta analisadas.



A partir dos resultados observados na Figura 4.11, a composição da formulação para o desenvolvimento de espumas com melhor combinação de propriedades de flexão e capacidade de absorção de água consiste de 0,677 de amido de mandioca, 0,21 de película de amendoim e 0,113 de glicerol, baseado no valor de desejabilidade de 0,689 (Figura 4.11, linha 6). Esses valores correspondem a, aproximadamente, 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol em relação à massa de sólidos (amido de mandioca + película de amendoim). As concentrações foram calculadas com base na massa de sólidos para uma melhor comparação com os dados encontrados na literatura.

A fim de validar os modelos propostos para cada variável de resposta analisada, espumas foram desenvolvidas a partir da formulação determinada pela função desejabilidade, para comparar os resultados preditos e os obtidos experimentalmente. Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores preditos e observados para as variáveis de resposta. São apresentados ainda os resultados obtidos para a amostra considerada controle, ou seja, a amostra desenvolvida a partir de uma formulação sem adição da película de amendoim e com 13 % (m/m) de glicerol, para fins comparativos.

Tabela 4.6 - Validação dos modelos: valores preditos e observados das respostas da espuma desenvolvida a partir da formulação determinada através da função desejabilidade.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Elongação na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	CAA 1 min (%)	CAA 30 min (%)
Valores preditos pelos modelos	3,9 ± 0,3	1,6 ± 0,1	255 ± 36	15 ± 1	66 ± 12
Valores experimentais*	3,9 ± 0,5 ^a	1,6 ± 0,3 ^b	276 ± 43 ^a	15 ± 3 ^b	67 ± 7 ^b
Erro absoluto	0,61	1,03	6,74	3,87	1,04
Controle**	4,2 ± 0,7 ^a	2,2 ± 0,5 ^a	252 ± 44 ^a	24 ± 2 ^a	245 ± 57 ^a

*valores experimentais das espumas desenvolvidas a partir da formulação determinada através da função desejabilidade.

**amostras desenvolvidas sem adição de película de amendoim e mesma quantidade de glicerol da formulação otimizada (13 %, m/m sob a massa de amido).

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$.

Os valores obtidos experimentalmente foram similares aos preditos pelos modelos ajustados, sugerindo que esses modelos foram satisfatórios. O erro absoluto variou de 0,61 a 6,74 confirmando que os modelos propostos foram adequados para prever as propriedades mecânicas de flexão (resistência, alongação e módulo de elasticidade) bem como a capacidade de absorção de água das espumas nos tempos de 1 e 30 min, dentre as restrições pré-definidas.

Ao comparar os resultados obtidos para a formulação otimizada com a amostra controle (sem adição de película de amendoim) verificou-se que a resistência à flexão e o módulo de elasticidade não apresentaram diferença significativa. No entanto, a espuma desenvolvida a partir da formulação otimizada apresentou menor alongação do que a controle.

A resistência à flexão e a alongação das espumas otimizadas foram maiores do que a observada por Chiarathanakrit; Riyajan; Kaewtatip (2018) para espumas de amido de mandioca com adição de 10 % de escama de peixe calcinada ou bruta, as quais apresentaram resistência à flexão de 1,04 e 1,54 MPa e alongação de 0,87 e 1,19 %, respectivamente. Kaisangsri; Kerdchoechuen; Laohakunjit (2014) observaram que a adição de 5 – 15 % de zeína ou glúten em espumas de amido de mandioca resultou em resistência à flexão na faixa de 1,5 – 3,8 MPa e 1,9 – 4,2 MPa, respectivamente. As espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada apresentaram alongação na flexão similar às espumas à base de amido de mandioca, 2,5 % (m/m) de borracha natural concentrada e 6 % (m/m) de fibras de algodão, as quais apresentaram valor de 1,7 % (SANHAWONG et al., 2017). No entanto, as espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada foram mais resistentes do que essas espumas citadas.

As amostras comerciais de EPS apresentaram resistência, alongação e módulo de elasticidade na flexão de $0,97 \pm 0,07$ MPa, > 5 % e 46 ± 6 MPa, respectivamente. Sendo assim, as espumas otimizadas apresentaram maior resistência e módulo de elasticidade e menor alongação na flexão do que as amostras comerciais testadas. Isso indica que as espumas otimizadas foram mais resistentes, mas menos flexíveis do que as amostras comerciais de EPS.

A capacidade de absorção de água da espuma otimizada, em ambos os tempos analisados, foi significativamente menor do que a da espuma controle. Esse resultado está em concordância com o descrito anteriormente, i.e., a presença da

película de amendoim contribuiu para a redução da hidrofiliabilidade das espumas. A redução na afinidade pela água pode ser associada com a composição dessa matéria-prima e suas interações com o amido de mandioca. Além da interação entre amido de mandioca e película de amendoim possivelmente reduzir a disponibilidade de grupos -OH para formar ligações com a água, a presença de $26,7 \pm 0,4$ % de lipídios, $18,1 \pm 0,1$ % de proteínas e $14,2 \pm 0,6$ % de lignina na película de amendoim adicionada podem ter auxiliado na redução da hidrofiliabilidade dos materiais.

Salgado et al. (2008) associaram a presença de proteínas com a redução da sensibilidade à água das espumas, além de mudar o efeito das fibras celulósicas, as quais quando adicionadas na proporção de 10 a 20 % aumentaram a absorção de água de espumas à base de amido. No entanto, na presença de proteínas de girassol nas espumas, não foram observados aumentos na absorção de água com a adição dessas fibras (SALGADO et al., 2008).

Ketkaew et al. (2018) observaram a CAA variando entre 257 e 324 % após 30 min de imersão em água para espumas de amido de mandioca, 10 % (m/m) de fibra de cana-de-açúcar e 0 – 8 % (m/m) de óleo essencial de orégano. Bergel, Luz e Santana (2017) encontraram mais de 100 % de absorção de água para espumas desenvolvidas a partir de diferentes fontes de amido (batata, milho e mandioca) com revestimento de quitosana após 30 min de imersão em água. Diante disso, a película de amendoim pode ser uma potencial matéria-prima para espumas à base de amido, resultando em uma importante melhoria, principalmente relacionada à capacidade de absorção de água.

Cabe destacar que a substituição do amido nativo por aproximadamente 24 % (m/m) de película de amendoim, além de resultar em espumas com melhor combinação de resultados, ainda reduz o custo dos materiais propostos, uma vez que se trata de um resíduo com baixo valor comercial. Nas próximas etapas do trabalho serão abordadas alternativas para tornar as espumas ainda menos hidrofílicas e estáveis em diferentes condições de umidade a serem expostas.

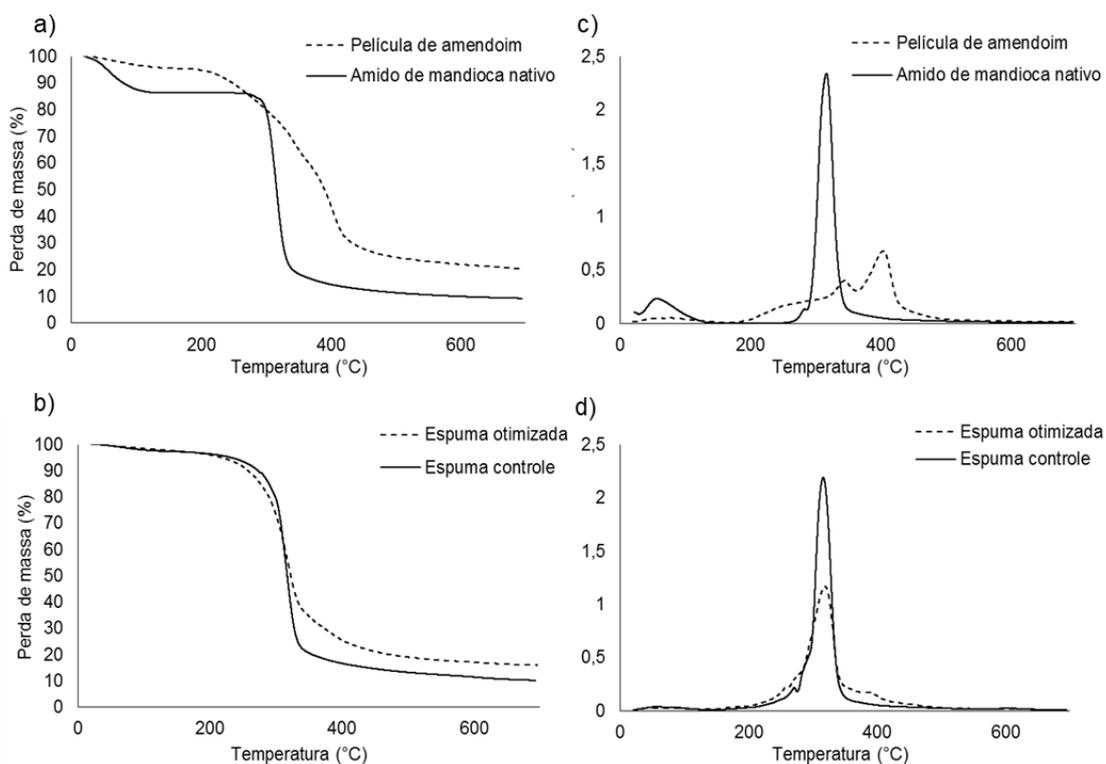
4.3.3 Influência da adição de película de amendoim nas espumas à base de amido de mandioca

A fim de melhor compreender o efeito da adição da película de amendoim, foram desenvolvidas espumas considerando a formulação otimizada (24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol) e a controle (sem película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol) para caracterizações mais detalhadas relacionadas às propriedades térmicas e morfológicas, estrutura química, densidade aparente, teor de umidade, propriedades mecânicas a partir de ensaios de tração, isothermas de sorção de umidade, caráter hidrofílico e análise qualitativa da degradação.

4.3.3.1 Propriedades térmicas

Na Figura 4.12 estão apresentados os perfis de TG (termogravimétrico) e DTG (termogravimétrico derivado) do amido de mandioca nativo, da película de amendoim e das espumas desenvolvidas a partir das formulações controle e otimizada e na Tabela 4.7 estão apresentados os seus respectivos parâmetros termogravimétricos.

Figura 4.12 – Perfil de a-b) TG e c-d) DTG do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.



As curvas de TG e DTG da película de amendoim revelaram três etapas de perda de massa, enquanto que a curva do amido mostrou duas etapas (Figura 4.12-a,c). A primeira perda de massa, tanto para a película de amendoim quanto para o amido de mandioca, ocorreu entre 50 e 120 °C e pode ser atribuída à dessorção de água ligada e evaporação de componentes voláteis. Esse evento é mais pronunciado na curva termogravimétrica do amido de mandioca, provavelmente devido ao seu maior teor de umidade inicial (12 %) comparado à película de amendoim (5,5 %). O segundo estágio de degradação da película de amendoim pode ser associado à degradação da fração de hemicelulose e inicia em aproximadamente 190 °C, enquanto que o terceiro estágio pode ser relacionado à degradação da celulose, a qual ocorre entre 290 e 360 °C (ROSA et al., 2009). A fração de lignina se degrada gradualmente em uma temperatura na faixa de 280 a 500 °C (ALVAREZ; VÁZQUEZ, 2004; ROSA et al., 2009).

Tabela 4.7 - Parâmetros termogravimétricos do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{max} ^a (°C)	PM (%) ^b	Massa residual (%)
Amido de mandioca	302	317	50	7,4
Película de amendoim	325	404	41	20,4
Espuma controle	298	315	54	11,2
Espuma otimizada	284	319	54	15,4

^aTemperatura de máxima degradação

^bPerda de massa na temperatura de máxima degradação

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.7, foi possível observar que a película de amendoim apresentou maior temperatura de máxima degradação (T_{max}), e maior temperatura inicial da degradação (T_{onset}) em comparação ao amido de mandioca. Após 600 °C, a perda de massa da película de amendoim foi 79,6 %, enquanto que do amido de mandioca foi de 90,7 %. A menor perda de massa da película de amendoim pode ser relacionado à fração de fibras lignocelulósicas (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014; RHIM; REDDY; LUO, 2015). Além disso, o menor teor de umidade e a presença de materiais inorgânicos na película de amendoim contribui para o maior teor de massa residual comparado ao amido de mandioca (LOMELÍ-RAMÍREZ et al., 2014).

As espumas controle e otimizada apresentaram uma única etapa de decomposição (Figura 4.12-b,d) com uma temperatura de decomposição máxima (T_{max}) de 315 e 319 °C, respectivamente. A T_{max} das espumas pode ser atribuída à decomposição da matriz de amido, tendo em vista que apresentaram valores similares ao dessa matéria-prima (317 °C). O estágio de degradação observado corresponde à degradação das unidades de anidroglicose (VILLAR et al., 2017). Sendo assim, a estabilidade térmica da espuma otimizada foi influenciada principalmente pelo amido, devido ao maior teor desse componente na formulação. A adição da película de amendoim resultou em menor perda de massa (84,6 %) da espuma otimizada comparado à espuma controle (88,8 %), conforme esperado a partir das propriedades térmicas da película de amendoim.

As propriedades térmicas do amido de mandioca, da película de amendoim e das espumas foram avaliadas também por DSC, a partir da qual foi determinado a temperatura e entalpia correspondente ao evento endotérmico, observado na primeira corrida de aquecimento. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Temperatura de pico (T_p) e entalpia (ΔH_p) correspondente ao evento endotérmico do amido de mandioca, da película de amendoim e das espumas controle e otimizada, determinados por DSC.

Amostra	T_p (°C)	ΔH_p (J/g)
Amido de mandioca	143	260
Película de amendoim	95	161
Controle	180	75
Otimizada	117	129

Os picos endotérmicos observados nas espumas e no amido de mandioca podem ser relacionados com a fusão da fase cristalina do amido, e ocorrem nas espumas devido à sua estrutura semicristalina (POLAT et al., 2013). A espuma otimizada apresentou redução da T_p (117 °C) e aumento da entalpia (129 J/g), em comparação à espuma controle ($T_p = 180$ °C, $\Delta H_p = 75$ J/g). A redução na T_p observada na espuma otimizada está em concordância com as propriedades térmicas da película de amendoim ($T_p = 95$ °C, $\Delta H_p = 161$ J/g) adicionada nessa formulação, a qual apresentou menor T_p do que o amido de mandioca ($T_p = 143$ °C,

$\Delta H_p = 260 \text{ J/g}$). Além disso, pode ser relacionada à redução das interações moleculares entre as cadeias de amido, devido à presença da película de amendoim e possível formação de interações entre esses dois componentes.

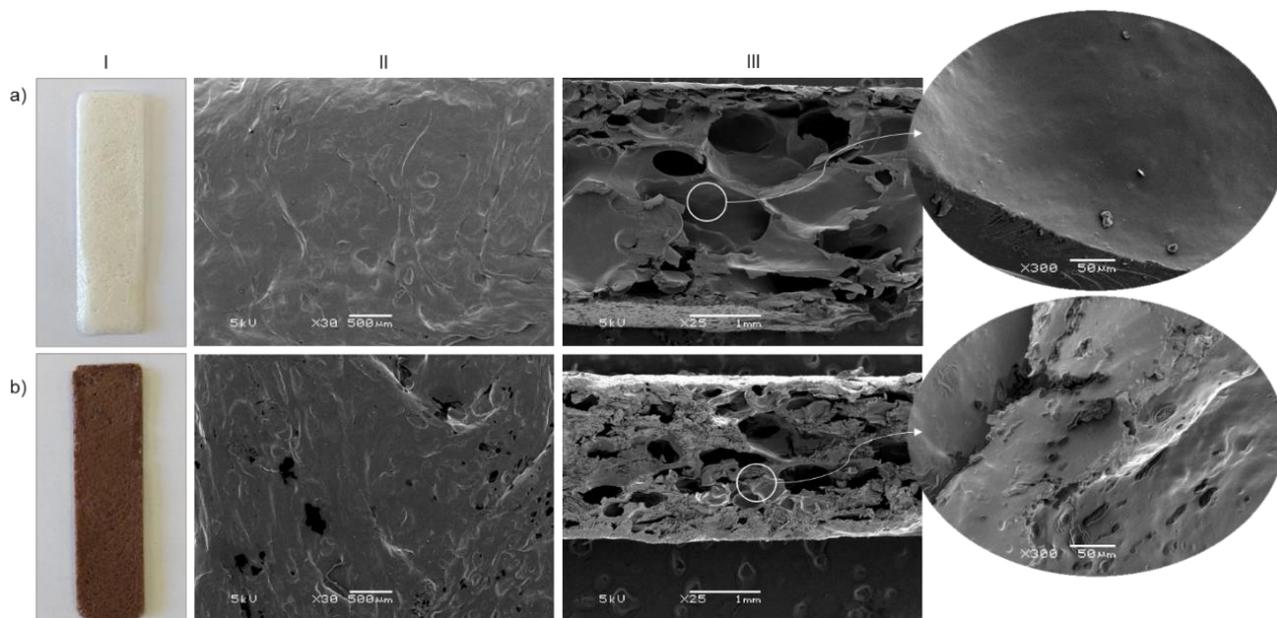
A espuma otimizada apresentou maior entalpia de fusão do que a espuma controle. O aumento da entalpia de fusão indica que mais energia foi necessária para quebrar ligações e alcançar o estado fundido, que pode ser relacionado às interações entre as moléculas de amido e de película de amendoim. Rahman et al. (2010) citaram que a entalpia de fusão aumenta quando interações intermoleculares estão presentes entre os componentes de uma blenda. Dessa forma, maior energia é necessária para romper as ligações e liberar as cadeias poliméricas dos arranjos formados (RAHMAN et al., 2010).

4.3.3.2 Morfologia

Na Figura 4.13 estão apresentadas as micrografias da superfície e da seção transversal das espumas controle e otimizada, além de imagens das amostras. A superfície das espumas controle (Figura 4.13-II) foi mais homogênea e mais suave do que a superfície da espuma otimizada.

A espuma otimizada apresentou a superfície com a presença de algumas cavidades ou buracos e rugosidade. Polat et al. (2013) também observaram a formação de buracos ou cavidades na superfície de espumas à base de amido de milho, fibras de casca de milho e cera de abelha. Esses autores relacionaram essa característica à presença de componentes que afetam adversamente a gelatinização do amido e a formação de uma rede na superfície dos materiais (POLAT et al., 2013). Sendo assim, o menor teor de amido da espuma otimizada pode ter evitado a formação de uma rede em algumas regiões, resultando nas cavidades observadas na superfície da espuma otimizada. A presença de buracos ou cavidades na superfície das espumas otimizadas pode ser também devido à insuficiente adesão entre o amido de mandioca e a película de amendoim. A ampla distribuição de tamanho de partículas da película de amendoim (Figura 4.1) e a presença de partículas de maiores tamanhos pode ter contribuído para esse comportamento. A presença de uma fração hidrofóbica (lipídios) na película de amendoim também pode ter resultado na adesão interfacial insuficiente entre a película de amendoim e as moléculas hidrofílicas do amido de mandioca.

Figura 4.13 – I- Imagens das amostras das espumas. II- MEV da superfície das espumas com um aumento de 30x. III-MEV da seção transversal das espumas em um aumento de 25x e 300x: a) espuma controle e b) espuma otimizada.



Quanto à seção transversal, as espumas apresentam diferentes estruturas celulares com a presença de vazios. Espumas plásticas possuem uma estrutura única que compreende uma matriz polimérica sólida e vazios contendo ar. De acordo com a conectividade dos vazios, as estruturas das espumas podem ser abertas ou fechadas. As espumas de células abertas são compostas de vazios celulares predominantemente interconectados, de modo que o ar pode passar livremente entre as células, enquanto as espumas de células fechadas consistem principalmente de células individuais não interconectadas onde o ar é aprisionado (SHIM, 2013).

As espumas otimizada e controle apresentaram uma camada próxima à superfície mais densa que engloba células pequenas e o interior com células maiores (Figura 4.13-III), conhecida como estrutura tipo sanduiche, conforme observado em espumas desenvolvidas a partir de diferentes matérias-primas (MELLO; MALI, 2014; KASEMSIRI et al., 2016; PORNUSUKSOMBOON et al., 2016; SANHAWONG et al., 2017). Na superfície, o amido gelatiniza rapidamente assim que entra em contato com o molde aquecido, dificultando a expansão da massa de amido nessa região. No interior, são observados maior evaporação e saída da água levando à formação de células maiores e algumas células rompidas, observadas como vazios (SALGADO et al., 2008; SANHAWONG et al., 2017).

A adição da película de amendoim resultou na formação de espumas com uma estrutura mais densa e vazios de menores tamanhos. Além disso, a presença da película de amendoim e a conseqüente redução da quantidade de amido de mandioca no compósito resultou em pontos com defeitos na formação da rede, conforme observado pela presença de cavidades ou buracos também na parede das células (Figura 4.13-III). Essas cavidades são similares às observadas na superfície da espuma otimizada. As espumas contendo película de amendoim exibiram uma região próxima à superfície mais densa do que as espumas sem esse componente. Essa característica, aliada à composição da película de amendoim e do menor teor de amido presente na espuma otimizada, pode ter auxiliado na redução da hidrofobicidade desses materiais. Sanhawong et al. (2017) observaram a formação de uma estrutura mais densa com paredes mais espessas com a adição de fibras de algodão em espumas à base de amido de mandioca.

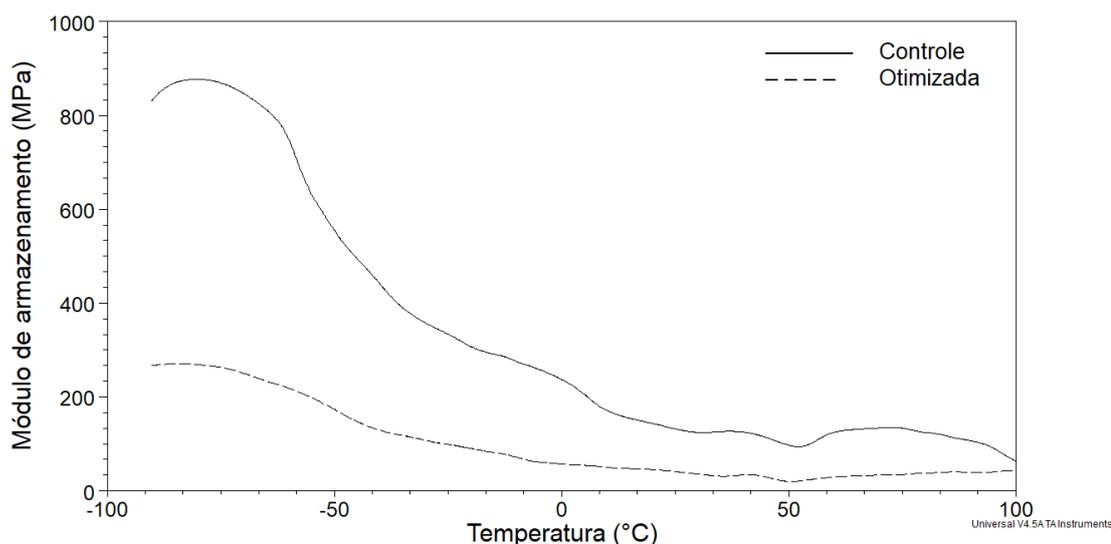
Cabe destacar ainda que não foi possível observar orientação das fibras a partir da micrografia da seção transversal da espuma otimizada, sugerindo que as partículas de película de amendoim foram englobadas pela matriz de amido gelatinizado. Isso pode ocorrer devido à natureza do processo de preparo das pastas à base de amido seguido pela moldagem por compressão, utilizado para o desenvolvimento das espumas, onde as fibras e o amido são completamente misturados, sendo imobilizadas na matriz de amido gelatinizado e assim, tornando-se parte da parede das células (CABANILLAS et al., 2019). Comportamento similar foi observado por Kaisangsri et al. (2014) para espumas de amido de mandioca e fibras *kraft*. Cruz-Tirado et al. (2019b) também observaram falta de orientação das fibras em espumas de amido de batata doce contendo cascas de aspargos ou bagaço de cana-de-açúcar.

4.3.3.3 Análise térmica dinâmico-mecânica

O módulo de armazenamento é uma medida da rigidez de um compósito polimérico e, geralmente, reduz com o aumento da temperatura (SOYKEABKAEW et al., 2012). Na Figura 4.14 estão apresentados os módulos de armazenamento das espumas controle e otimizada. Observa-se que a espuma otimizada apresentou menor módulo de armazenamento do que a amostra controle. No entanto, a queda do módulo de armazenamento com a temperatura foi notadamente menor para a

espuma contendo película de amendoim. Isso representa melhora nas propriedades termo-mecânicas dos compósitos com a adição do resíduo agroindustrial, contendo dentre outros componentes, fibras lignocelulósicas.

Figura 4.14 - Módulo de armazenamento das espumas desenvolvidas a partir das formulações controle e otimizada

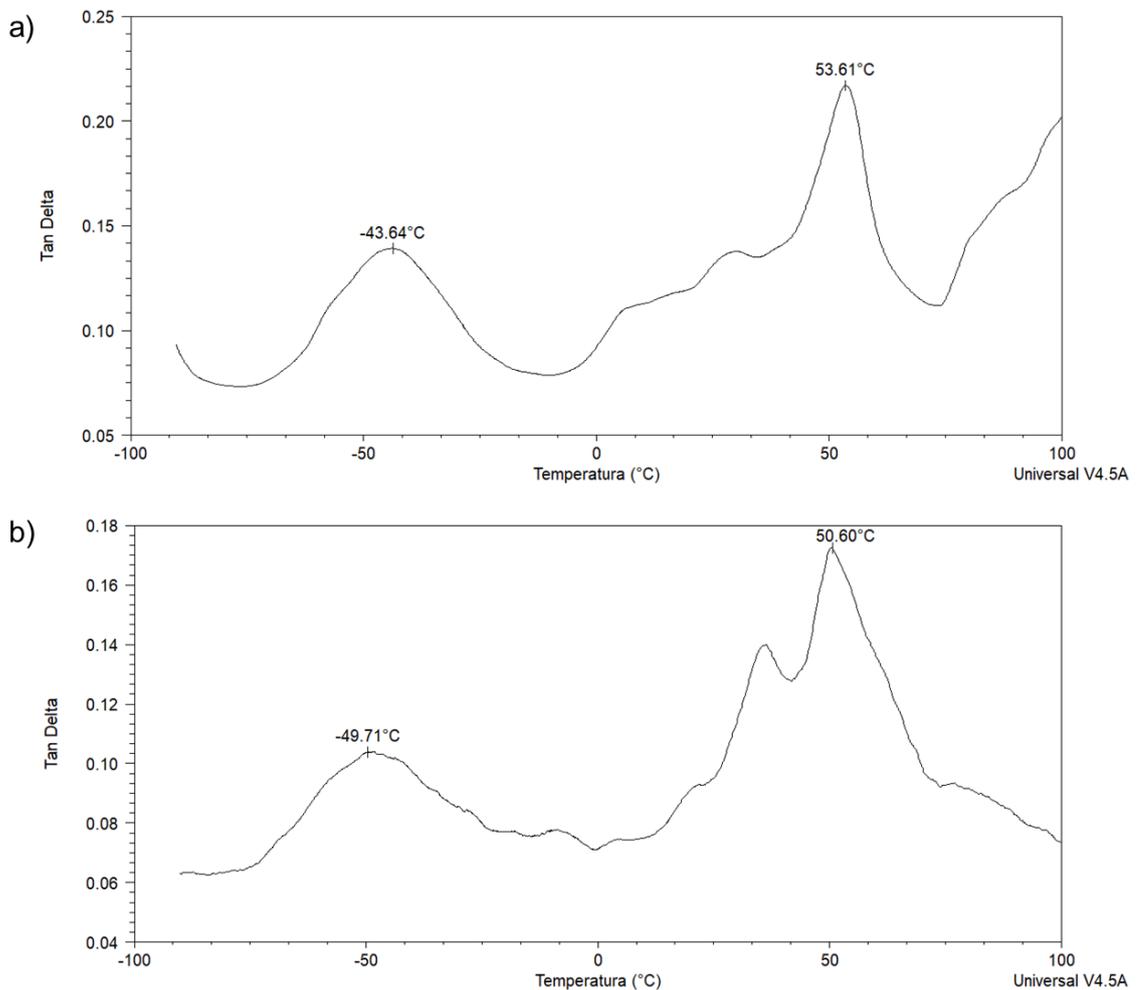


Uma vez que as espumas contendo película de amendoim apresentaram menor módulo de armazenamento, infere-se que a presença desse componente favoreceu o movimento das cadeias poliméricas, devido à formação de uma estrutura menos rígida. Esse resultado pode também ser relacionado à morfologia das espumas, devido à presença de buracos ou cavidades observadas na parede das células da espuma otimizada, contribuindo para a redução do módulo de armazenamento. Considera-se que o módulo de armazenamento é diretamente proporcional à adesão entre as fibras e a matriz (RANA; GUPTA; SRIVASTAVA, 2017). Diversos pesquisadores têm relatado que a adição de fibras lignocelulósicas ou celulósicas na matriz de amido impõe limites à mobilidade das cadeias poliméricas, aumentando o módulo de armazenamento (ALI et al., 2019; EDHIREJ et al., 2018; GHANBARI et al., 2018a). No entanto, neste estudo foi observado o efeito contrário com a adição da película de amendoim. Esse efeito pode estar associado, principalmente, com a fração de lipídios presentes na película de amendoim, promovendo uma fraca adesão entre o amido e a película de amendoim, além da

presença de partículas de maiores tamanhos, resultando em pontos de ruptura, conforme mencionado na seção 4.3.3.2.

Testes dinâmicos são considerados mais sensíveis para a determinação da transição vítrea de materiais poliméricos. A temperatura de transição vítrea (T_g) pode ser determinada através dos picos nos gráficos do fator de perda ($\tan \delta$) (GHANBARI et al., 2018b). Na Figura 4.15 estão apresentados os gráficos do fator de perda em função da temperatura, com indicação das temperaturas de transição vítrea das espumas.

Figura 4.15 - Gráfico de *tan delta* em função da temperatura das espumas: a) controle e b) otimizada.



Foi possível observar dois picos principais nas espumas, sendo o primeiro pico em menores temperaturas (aproximadamente -50 °C), o qual corresponde à transição vítrea da fase rica em glicerol, relaxação β , enquanto que o pico na região

de aproximadamente 50 °C corresponde à transição vítrea da fase rica em amido, relaxação α (SOYKEABKAEW et al., 2012).

A adição da película de amendoim resultou na redução das temperaturas de transição em ambas as fases, β e α , de -43,64 e 53,61 °C para -49,71 e 50,45 °C, respectivamente, em comparação à espuma controle. Essa redução sugere que a presença da película de amendoim auxiliou na movimentação molecular das cadeias de amido. A presença da película de amendoim pode ter reduzido as interações entre as cadeias de amido (amilose-amilose, amilose-amilopectina, amilopectina-amilopectina) devido à formação de interações entre os grupos hidroxila das cadeias de amido e os compostos polares da película de amendoim, auxiliando no aumento da mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, na redução da temperatura de transição vítrea.

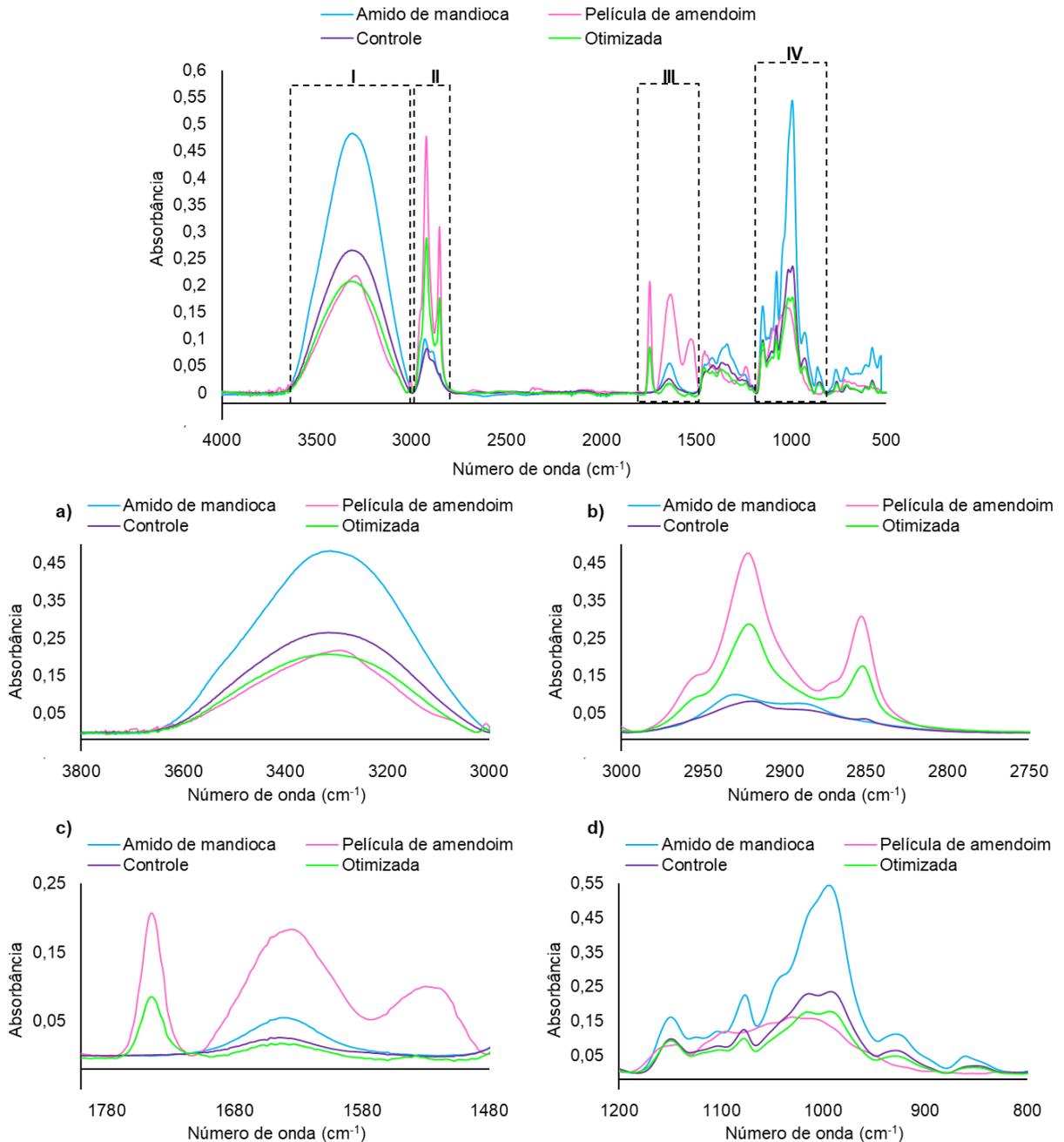
4.3.3.4 Estrutura química

Na Figura 4.16 estão apresentados os espectros de FTIR da película de amendoim e do amido de mandioca nativo utilizados para o desenvolvimento das espumas, bem como das espumas controle (sem adição da película de amendoim e com 13 % (m/m) de glicerol) e otimizada (24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol). Geralmente, as interações químicas de polímeros misturados com aditivos são investigadas por alterações nas bandas espectrais características de grupos funcionais devido a interações através de ligações de hidrogênio (KASEMSIRI et al., 2016).

As principais alterações observadas nos espectros das espumas foram relacionadas à banda característica de grupos hidroxila (-OH) livres e ligados através de ligações de hidrogênio intra e intermolecularmente (3000 – 3800 cm^{-1} , Figura 4.16-a). Nessa região foi observada uma distinção na transmitância das bandas nos espectros das espumas. Conforme mencionado por Abral et al. (2019), o aumento da intensidade dessa banda está relacionado ao aumento da hidrofiliabilidade do compósito. Sendo assim, a presença de uma banda com menor intensidade na espuma otimizada, em comparação à espuma controle, indica que a adição da película de amendoim reduziu a hidrofiliabilidade das espumas. Essa redução pode ser devido à ocorrência de interações com a matriz polimérica, minimizando a possibilidade do amido estabelecer ligações com a umidade do ambiente. Isso indica

que a película de amendoim pode atuar estabelecendo ligações intermoleculares entre os monômeros dos grânulos de amido e, conseqüentemente, resulta em um compósito com menor disponibilidade de grupos -OH.

Figura 4.16 - FTIR do amido de mandioca nativo, da película de amendoim e das espumas controle e otimizada: a) região de 3800 – 3000 cm^{-1} corresponde área I do espectro; b) região de 3000 - 2750 cm^{-1} corresponde área II do espectro; c) região de 1780 - 1480 cm^{-1} corresponde área III do espectro; d) região de 1200 - 800 cm^{-1} corresponde área IV do espectro.



No espectro da película de amendoim também pode ser observado uma na região de 3000 – 3600 cm^{-1} com menor intensidade do que no espectro do amido de

mandioca. Desta forma, a redução da hidrofiliçidade sugerida pode ser devido ao menor teor de amido presente na espuma otimizada, a qual foi desenvolvida com a substituição de 24 % de amido de mandioca por película de amendoim. Salgado et al. (2008) correlacionaram a redução de umidade de espumas à base de amido de mandioca com a adição de fibras celulósicas e proteínas de girassol devido à redução do teor de amido nessas formulações.

Na Figura 4.16-b ($3000 - 2750 \text{ cm}^{-1}$) foram observadas bandas em $2922 - 2924 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento assimétrico -C-H de grupos CH_2 (ROMERO-BASTIDA et al., 2016; SURESH; KARTHIKEYAN; JAYAMOORTHY, 2016). Nessa região, os espectros da película de amendoim e da espuma otimizada apresentaram bandas mais pronunciadas em $2924, 2854 \text{ cm}^{-1}$ que podem ser associados ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH_2 , respectivamente, presentes em lípidios e proteínas (SURESH; KARTHIKEYAN; JAYAMOORTHY, 2016).

Nos espectros da película de amendoim e da espuma otimizada, a banda observada em aproximadamente 1745 cm^{-1} (Figura 4.16-c) pode ser devido ao estiramento C=O de grupos acetato da celulose e hemicelulose presentes na película de amendoim (KAEWTATIP; THONGMEE, 2012). Nessa mesma região, há uma banda entre $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, observada em todos os espectros com diferentes intensidades. Tendo em vista que nessa banda pode ocorrer a sobreposição de sinais, foi realizada a análise de deconvolução espectral para melhor resolução, a fim de estimar o número e a posição desses sinais. Na Tabela 4.9 estão apresentados os resultados obtidos da análise.

A partir da análise realizada dessa região ($1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) foi observado que o amido de mandioca e as amostras controle apresentam apenas uma contribuição, em aproximadamente 1640 cm^{-1} , que pode ser associada à flexão angular de grupos -OH das moléculas de água que interagem com a matriz (CRUZ-TIRADO et al., 2020; GUTIÉRREZ et al., 2019). Para a película de amendoim e para a espuma otimizada foram observados sinais em aproximadamente 1620 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Esses sinais podem ser associados ao estiramento C=O (região amida I) das proteínas e à flexão de grupos -OH, respectivamente. Foi observado o deslocamento desses sinais para maior número de onda na espuma otimizada, em relação à matéria-prima (película de amendoim), assim como em relação à amostra

controle. Isso indica a ocorrência de interações através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de película de amendoim e os grupos -OH do amido (LIU et al., 2013). No espectro da película de amendoim foi observado ainda uma banda em 1523 cm^{-1} , banda de absorção característica de amida II (WANG; YANG; ZHU, 2019). Essa banda não foi observada no espectro da espuma otimizada, provavelmente devido à concentração de película de amendoim utilizada para o desenvolvimento da formulação.

Tabela 4.9 - Número de onda (cm^{-1}) da deconvolução das bandas de FTIR na região de $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ dos espectros do amido de mandioca, película de amendoim e das espumas controle e otimizada.

Número de onda (cm^{-1})			
Amido de mandioca	Película de amendoim	Espuma controle	Espuma otimizada
-	1523,0	-	-
-	1620,7	-	1629,5
1641,5	1651,0	1644,6	1655,4

Salgado et al. (2008) destacaram que a presença de proteínas contribuiu para a redução da afinidade pela água de espumas de amido de mandioca. A presença de lipídios na espuma otimizada também pode contribuir para a diminuição da disponibilidade de grupos -OH para formar ligações com a água. Debiagi et al. (2014) observaram redução na sensibilidade à umidade de espumas de bagaço de mandioca e poli(álcool vinílico) revestidas com óleo essencial de orégano. Kaisangsri et al. (2014) encontraram que a adição de glúten, zeína, fibras kraft ou óleo de palma reduziram a sensibilidade à umidade de espumas à base de amido. A partir dos resultados encontrados neste estudo e dados da literatura, a menor disposição de amido na matriz polimérica aliada à presença de lipídios e proteínas na película de amendoim podem auxiliar na redução da disponibilidade de grupos -OH na espuma otimizada.

Na Figura 4.16-d são observadas bandas localizadas em $1165 - 990\text{ cm}^{-1}$ nos espectros do amido de mandioca e das espumas, os quais são típicos de sacarídeos (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018). As bandas observadas em 1077 e 1148 cm^{-1} podem ser associadas ao estiramento C-O do grupo C-O-H (POLAT et al.,

2013; ROMERO-BASTIDA et al., 2016). As bandas observadas em 990 – 994 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O do grupo C-O-C do anel de anidroglicose (POLAT et al., 2013).

4.3.3.5 Densidade aparente, teor de umidade e propriedades mecânicas de tração

Na Tabela 4.10 estão apresentados a densidade aparente, teor de umidade e propriedades de tração das espumas controle e otimizada. A densidade aparente da espuma otimizada foi maior do que da espuma controle. CRUZ-TIRADO et al. (2019b) observaram o aumento da densidade de espumas à base de batata doce com a adição de bagaço de cana-de-açúcar ou cascas de aspargos. Esses autores encontraram densidade de 0,16 g/cm^3 para a espuma controle (sem a presença de fibras) e 0,3 g/cm^3 para a espuma com adição de 40 % de cascas de aspargos (CRUZ-TIRADO et al., 2019b). A adição de um componente contendo fibras em sua composição na matriz de amido, no caso deste estudo a película de amendoim, pode interferir na capacidade de expansão do amido durante o processo de expansão térmica (CRUZ-TIRADO et al., 2019b). Esse fato resulta em espumas com maior densidade, uma vez que há uma relação inversa entre a capacidade de expansão do amido e a densidade do material formado (CRUZ-TIRADO et al., 2019b; KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014).

Tabela 4.10 - Densidade aparente, teor de umidade e propriedades de tração das espumas controle e otimizada.

Amostra	Densidade aparente (g/cm^3) ¹	Teor de umidade (%) ¹	Resistência à tração (MPa) ²	Elongação na tração (%) ²	Módulo de Young (MPa) ²
Controle	0,21 ± 0,01 ^b	9,7 ± 0,1 ^a	1,1 ± 0,1 ^a	4,9 ± 1,0 ^a	26 ± 3 ^a
Otimizada	0,27 ± 0,07 ^a	9,0 ± 0,1 ^b	1,0 ± 0,3 ^a	3,9 ± 0,8 ^b	25 ± 7 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$.

⁽¹⁾Média ± desvio padrão para três replicatas

⁽²⁾Média ± desvio padrão para dez replicatas

O aumento da densidade aparente da espuma otimizada, em comparação à amostra controle, está em conformidade com a estrutura e menor presença de vazios observados pelas micrografias da seção transversal dessas amostras (seção

4.3.3.2). As espumas obtidas neste trabalho apresentaram densidade aparente similar a espumas desenvolvidas a partir de amido de mandioca e 5 – 15 % de fibras *kraft* ($0,22 - 0,36 \text{ g/cm}^3$) (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014). Além disso, a densidade aparente obtida foi menor do que para as espumas à base de amido de mandioca e 0 a 20 % (m/m) de bagaço de malte ($0,415 - 0,450 \text{ g/cm}^3$) e de espumas à base de amido de mandioca, 10 a 20 % de proteínas de girassol e 10 a 20 % de fibras celulósicas ($0,456 - 0,587 \text{ g/cm}^3$) (MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008).

Em relação às propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de tração, a espuma otimizada apresentou redução na elongação comparado às espumas controle. Por outro lado, as espumas não apresentaram diferença significativa na resistência à tração e no módulo de Young com a adição da película de amendoim. Cruz-Tirado et al. (2019b) observaram que a adição de cascas de aspargos em espumas à base de batata doce não impactou na resistência à tração das bandejas, mesmo com o aumento da densidade desses materiais. As propriedades de tração das espumas exibiram um comportamento similar ao observado para as propriedades de flexão, conforme apresentado na seção 4.3.2.

A redução da elongação na tração pode ser devido à presença de cavidades ou buracos na parede das células da espuma otimizada conforme observado a partir das micrografias da seção transversal (seção 4.3.3.2). Esses buracos ou cavidades podem resultar em pontos de fragilidade onde ocorre a ruptura dos materiais. Outra possibilidade pode ser o menor teor de umidade da espuma otimizada ($9,0 \pm 0,1 \%$) em comparação à espuma controle ($9,7 \pm 0,1 \%$) após o armazenamento em umidade relativa de $52 \pm 5 \%$. A água pode atuar como um plastificante, reduzindo as ligações de hidrogênio internas entre as cadeias poliméricas e aumentando a sua mobilidade (DE CARVALHO et al., 2018; PALMA-RODRÍGUEZ et al., 2016; SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004a). Nesse contexto, a redução da elongação da espuma otimizada pode ser também relacionada ao seu menor teor de umidade, resultando em menor plastificação das cadeias poliméricas.

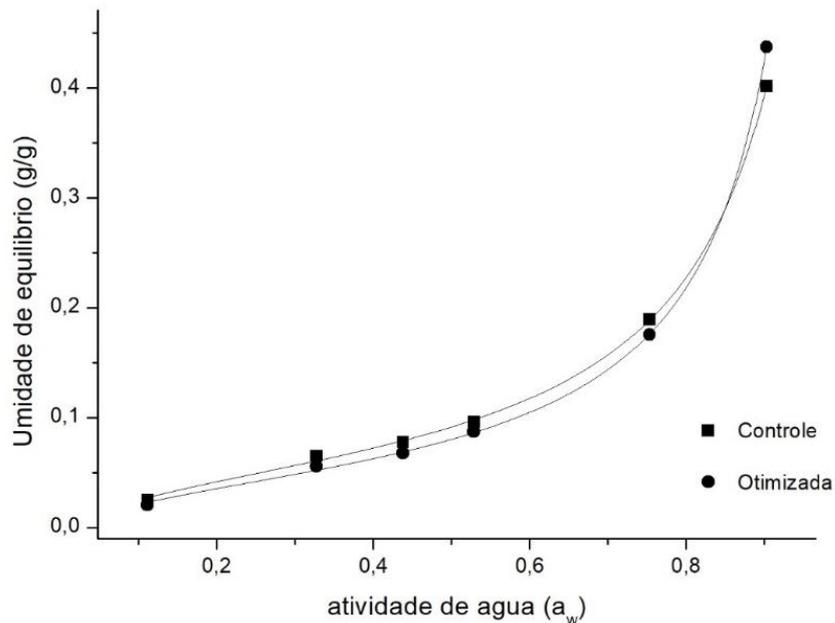
As espumas desenvolvidas neste estudo apresentaram menor resistência e maior elongação na tração do que as espumas desenvolvidas a partir de amido de mandioca e bagaço de malte após acondicionamento em umidade relativa de 58 % (MELLO; MALI, 2014). A resistência à tração e a elongação encontradas por Mello;

Mali (2014) variaram de $12,66 \pm 2,43 - 10,37 \pm 3,47$ MPa e $1,36 \pm 0,31 - 1,40 \pm 0,31$ %, respectivamente para espumas contendo 5 – 20 % de bagaço de malte. A resistência à tração e alongação das espumas controle e otimizada foram maiores do que para espumas à base de amido de mandioca e 0 – 20 % de fibras de cascas de abacaxi, $0,76 \pm 0,14 - 0,63 \pm 0,11$ MPa e $1,23 \pm 0,30 - 1,16 \pm 0,25$ %, respectivamente (CABANILLAS et al., 2019). As espumas controle e otimizada apresentaram valores similares de resistência à tração em comparação às espumas à base de amido de milho reticulado com glicol e adição de fibras de casca de milho, caulim ou cera de abelha, ou pela combinação desses componentes (POLAT et al., 2013). Porém, essas espumas obtidas por Polat et al. (2013) apresentaram menor alongação na tração do que as espumas controle e otimizada desenvolvidas no presente estudo.

4.3.3.6 Isotermas de sorção de umidade

A partir dos resultados das isotermas de sorção de umidade apresentados na Figura 4.17 observou-se que as isotermas apresentaram comportamento semelhante, com formato sigmoide do Tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer et al. (1940). Esse tipo de isoterma apresenta um comportamento assintótico quando a atividade de água se aproxima de 1. Em condições de baixas e intermediárias atividades de água (denominada de região de sorção multicamada), o teor de umidade aumentou praticamente de forma linear com a a_w , enquanto que em maiores níveis de a_w (região de condensação capilar) o teor de umidade aumentou rapidamente. Em condições de baixa atividade de água ocorre sorção física nos sítios de ligação fortemente ativos do substrato, tais como grupos -OH presentes na superfície dos materiais (ROMERO-BASTIDA et al., 2016). Na região de a_w intermediário ocorre sorção no sítio menos ativos (ROMERO-BASTIDA et al., 2016). Tsiapouris e Linke (2000) mencionaram que esse tipo de isoterma caracteriza o comportamento de sorção de diversos materiais porosos. Esse tipo de isoterma é característico também de materiais à base de amido (MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014).

Figura 4.17 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das espumas controle e otimizada, a 25 °C.



Pela análise das isotermas ainda é possível observar que para atividades de água de até 0,7532, a espuma controle apresentou maior umidade de equilíbrio em comparação com a espuma otimizada. No entanto, para maior atividade de água (0,9026), a espuma otimizada apresentou maior umidade de equilíbrio. A água pode atuar como plastificante, reduzindo as ligações de hidrogênio internas entre as cadeias poliméricas enquanto aumenta o espaço molecular e isso, provavelmente, proporciona mais sítios ativos pela exposição de grupos hidrofílicos na superfície da película de amendoim, nos quais as moléculas de água podem ser adsorvidas. Dessa forma, em condições de a_w maiores do que 0,9, a presença da película de amendoim não preveniu a adsorção de água nas espumas à base de amido. Comportamento similar foi observado em espumas à base de amido de mandioca quando utilizado 5 % (m/m) de nanoargilas modificadas e para espumas à base de amido de mandioca e 5 – 20 % (m/m) de bagaço de malte (MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014).

A partir dos dados experimentais foram determinados os parâmetros do modelo de GAB e os valores de R^2 . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.11. Os resultados de R^2 permitem afirmar que o modelo se ajustou adequadamente aos dados experimentais.

Tabela 4.11 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, a 25°C, das espumas controle e otimizada, e respectivos valores de R².

Parâmetros	Controle	Otimizada
X_m (g/g)	0,056 ± 0,002	0,047 ± 0,001
C	6,4 ± 1	6 ± 1
K	0,958 ± 0,005	0,990 ± 0,003
R ²	0,9994	0,9997

X_m = umidade de monocamada (g/g sólidos secos).

C = constante de Guggenheim relacionada ao calor de sorção da primeira camada.

K = constante relacionada às propriedades das moléculas nas multicamadas.

Média ± desvio padrão para três replicatas.

Através do ajuste do modelo de GAB foram obtidos resultados relacionados à umidade de monocamada (X_m), um indicador da disponibilidade de sítios polares para estabelecer ligações com a água (CHUNG; PFOST, 1967). A formulação otimizada apresentou menor valor de X_m do que a espuma controle, sugerindo que a espuma otimizada apresentou menor número de sítios ativos onde as moléculas de água podem interagir com as cadeias de amido, reduzindo a adsorção nessas espumas.

Debiagi et al. (2014) observaram uma redução significativa na umidade de monocamada quando óleo essencial de orégano foi utilizado para revestimento de espumas à base de bagaço de mandioca e poli(álcool vinílico), quando comparado com as espumas sem revestimento ($8,25 \pm 0,7$ para $3,90 \pm 0,27$ g/100 g). As espumas controle e otimizada desenvolvidas neste trabalho apresentaram maior umidade de monocamada do que as espumas desenvolvidas a partir de amido de mandioca, fibras de cana-de-açúcar e 0 – 8,5 % de óleo essencial de orégano ($0,0371 - 0,0271$ g/g) (KETKAEW et al., 2017).

Os valores de monocamada obtidos foram menores do que para bandejas de amido termoplástico e poli(ácido láctico) revestidas com uma solução contendo 1 – 3 g de cera de abelha ($5,63 - 5,65$ g de água/100 g) (REIS et al., 2018). As espumas à base de amido termoplástico e poli(ácido láctico) não revestidas apresentaram valor de monocamada de 6,26 g de água/100 g (REIS et al., 2018).

Em relação aos parâmetros C e K , não foram observadas alterações para a espuma otimizada em comparação à controle. Esses parâmetros não foram afetados pela composição das espumas, conforme também observado por Debiagi et al.

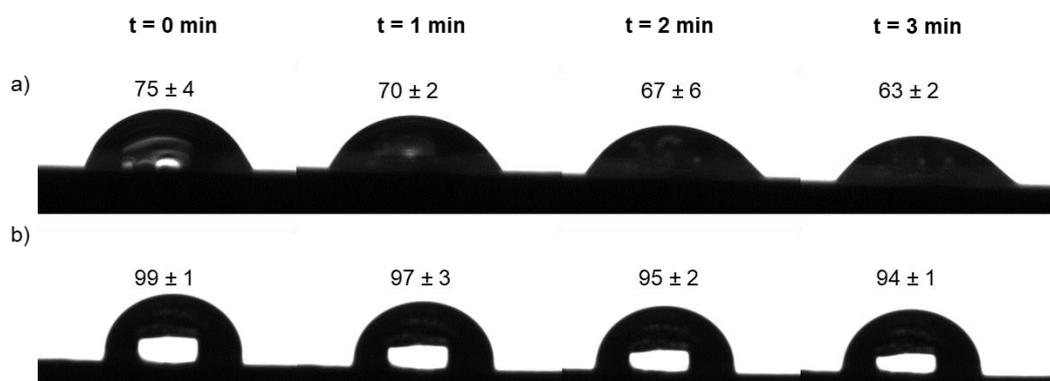
(2014). Segundo Blahovec (2004), quando os parâmetros do modelo de GAB são $0 < K \leq 1$ e $C > 2$, a isoterma é do Tipo II de acordo com a classificação de Brunauer, o que está em conformidade com o comportamento de sorção observado para as espumas desenvolvidas neste estudo.

A partir dos resultados obtidos, pode-se inferir que, embora a adição da película de amendoim tenha reduzido a hidrofiliabilidade das espumas, ainda são necessárias melhorias a fim de torná-las mais estáveis quando expostas em condições de alta umidade.

4.3.3.7 Caráter hidrofílico

Na Figura 4.18 estão apresentados as imagens e os valores médios dos ângulos de contato para diferentes tempos de contato da gota de água deionizada com a amostra.

Figura 4.18 - Fotografias e média dos ângulos de contato obtidos após diferentes tempos de contato entre a gota de água deionizada e a amostra: a) controle e b) otimizada.



O ângulo de contato das espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada foi maior do que da espuma controle, nos diferentes tempos de contato avaliados, indicando a redução da hidrofiliabilidade das espumas contendo a película de amendoim. Pode-se observar ainda, que ocorreu uma redução mais acentuada no ângulo de contato, com o tempo de contato da gota de água deionizada com a amostra, para a espuma controle. Esse comportamento pode ser associado à hidrofiliabilidade do amido.

A redução na hidrofiliabilidade das espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada, contendo película de amendoim, pode estar associada à

menor disposição de amido na matriz polimérica, além da presença de $26,7 \pm 0,4$ de lipídios e $18,1 \pm 0,1$ % de proteínas na composição da película de amendoim, que podem fornecer características menos hidrofílicas aos materiais. Salgado et al. (2008) observaram que a presença de proteínas nas formulações reduziu a sensibilidade à água de espumas e mudou o efeito das fibras, uma vez que, quando foi adicionado de 10 a 20 % de fibras celulósicas, houve aumento na absorção de água de espumas à base de amido de mandioca, enquanto que na presença de proteínas de girassol não foi observado aumento nessa propriedade com a adição de fibras.

A adição de 6 % (m/m) de fibras de algodão em espumas à base de amido de mandioca resultou em alterações no ângulo de contato com a água, o qual aumentou de 70 ± 3 para $77 \pm 2^\circ$, enquanto que, quando foram utilizados 6 % de fibras de algodão combinado com 2,5 % (v/m) de borracha natural concentrada, o ângulo de contato com a água aumentou para $96 \pm 3^\circ$ (SANHAWONG et al., 2017). Os valores encontrados para a formulação otimizada desenvolvida neste trabalho foram similares aos citados para as espumas contendo borracha natural concentrada e fibras de algodão. Isso indica que o emprego de uma matéria-prima, como resíduos agroindustriais, com composição contendo uma combinação de frações de lipídios, proteínas e fibras lignocelulósicas pode auxiliar na redução da hidrofiliabilidade das espumas. Conforme observado nos resultados obtidos para a capacidade de absorção de água, a interação através de ligações de hidrogênio entre o amido e a película de amendoim pode resultar na redução de grupos polares disponíveis para realizar ligações com a água.

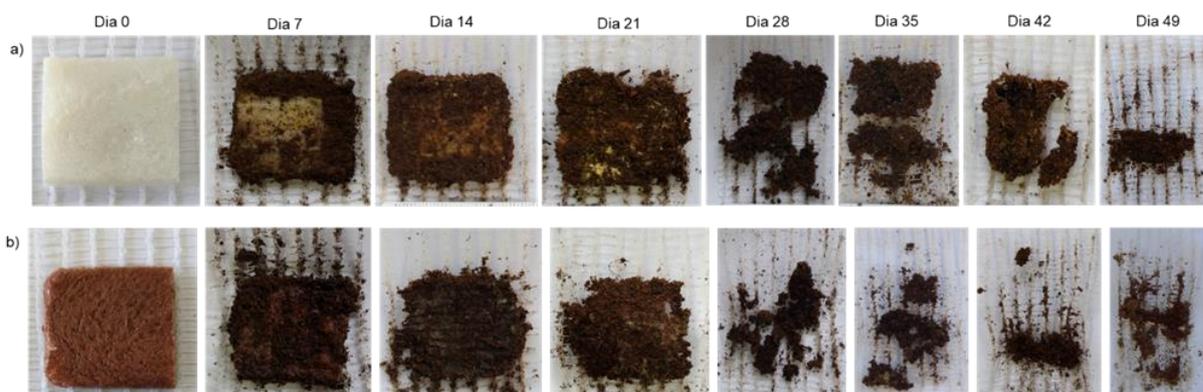
4.3.3.8 Análise qualitativa da degradação das espumas

As amostras das formulações controle e otimizada foram enterradas em solo, a fim de avaliar qualitativamente o comportamento da degradação das espumas. Na Figura 4.19, estão apresentadas as fotografias de cada amostra ao longo do tempo analisado, o qual totalizou 7 semanas.

A partir das imagens obtidas, pode-se observar que as espumas contendo película de amendoim (espuma otimizada) apresentaram desintegração mais rápida. Após 21 dias foi possível observar a desintegração das amostras e após 28 dias não foi mais possível detectar a diferença entre amostra e solo. Em relação à amostra

controle, após 28 dias, ficou visível o início de desintegração das amostras, no entanto a degradação total da amostra foi observada após 49 dias. A degradação mais rápida das amostras contendo película de amendoim pode ser devido à fração fibrosa dessa matéria-prima. De acordo com Cinelli et al. (2006) a presença de fibras naturais nos compósitos pode acelerar a degradação dos materiais finais.

Figura 4.19 - Imagens dos ensaios de degradação das espumas desenvolvidas a partir das formulações: a) controle e b) otimizada.



A presença de $18,1 \pm 0,1$ % de proteínas na película de amendoim também pode ter auxiliado na degradação mais rápida da espuma otimizada. Ferreira; Molina; Pelissari (2020) observaram que espumas de amido de mandioca contendo bagaço de malte apresentaram degradação mais rápida do que as espumas sem esse resíduo e do que espumas de amido de mandioca contendo casca de milho. Esse comportamento foi relacionado à alta presença de proteínas do bagaço de malte ($21,81 \pm 1,08$), tendo em vista que esses componentes são fonte de carbono e são substratos para a hidrólise enzimática (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020).

Vercelheze et al. (2013a) avaliaram a biodegradação de bandejas à base de amido de mandioca e diferentes componentes, como fibras de cana-de-açúcar e nanoargilas, em solo, em condições ambiente externas. Foi observado que, após 90 dias, as amostras foram desintegradas a ponto de não ser possível analisá-las. Após 90 dias, as amostras à base de amido de mandioca e as amostras contendo 20 % (m/m) de fibras de cana-de-açúcar apresentaram perda de massa de mais de 80 % (85,5 e 82,7 %, respectivamente), enquanto que a presença de 5 % de nanoargilas reduziu a degradação das amostras para 75 % e 78 %.

Ketkaew et al. (2017) avaliaram a biodegradação de espumas à base de amido de mandioca, 10 % (m/m) de fibras de cana-de-açúcar e diferentes concentrações de óleo de orégano (0 – 8 %, m/m) em solo (uma mistura de 50 % areia e 50 % de terra) e observaram redução na perda de massa com a presença de óleo essencial de orégano, sendo que, após 30 dias, a perda de massa das amostras foi de 57,09 a 28,8 %.

Os resultados obtidos nesta tese mostram a rápida degradação das espumas desenvolvidas, especialmente a espuma contendo película de amendoim, quando dispostas em solo, sob determinadas condições de umidade e presença de microrganismos, confirmando que as espumas desenvolvidas a partir das formulações controle e otimizada mantêm as características biodegradáveis dos seus componentes individuais.

4.3.4 Influência da adição de glicerol nas espumas à base de amido de mandioca

A fim de melhor compreender o efeito da adição do glicerol, foram desenvolvidas espumas considerando a formulação contendo 24 % (m/m) de película de amendoim (24PA-0GLI) e a formulação somente de amido de mandioca (C-0GLI), ambas sem a presença de glicerol, que foram comparados com as espumas otimizada (24PA-13GLI) e controle (C-13GLI), as quais contém 13 % (m/m) de glicerol adicionado nas formulações. As formulações foram definidas com base nos resultados obtidos a partir do planejamento de misturas de três componentes, apresentados na seção 4.3.2. As espumas obtidas foram caracterizadas mais detalhadamente quanto às propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas.

Em relação às propriedades térmicas, na Tabela 4.12 estão apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), determinadas a partir de análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), e as temperaturas (T_p) e entalpias (ΔH_p) correspondentes ao evento endotérmico, determinados por DSC, das espumas com e sem glicerol.

Quando foi adicionado glicerol, tanto nas espumas sem, quanto na presença da película de amendoim, foi observada uma redução na temperatura de transição vítrea da fase rica em amido (relaxação α), além do aparecimento da T_g correspondente à relaxação β , fase rica em glicerol. A redução na T_g pode ser

relacionada ao efeito plastificante que o glicerol pode exercer nesses materiais, auxiliando na movimentação molecular. Plastificantes são incorporados na matriz de amido para melhorar a flexibilidade e a processabilidade, aumentando o espaçamento entre as cadeias moleculares e a sua mobilidade, geralmente através da redução das ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (CHENG, 2019; ESMAEILI; PIRCHERAGHI; BAGHERI, 2017; SOUZA et al., 2012). A partir da adição de plastificantes, o amido apresenta termoplasticidade, tornando possível o seu processamento (CHENG, 2019).

Tabela 4.12 – Propriedades térmicas das espumas: controle sem glicerol (C – 0GLI), controle com 13 % de glicerol (C – 13GLI), com 24 % (m/m) de película de amendoim e sem glicerol (24PA - 0GLI) e otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA – 13GLI).

Amostra	$T_{g,\beta}$ (°C) ¹	$T_{g,\alpha}$ (°C) ¹	T_{onset} (°C) ²	T_p (°C) ²	ΔH_p (J/g) ²
C – 0GLI	-	59	165	178	122
Controle (C -13GLI)	-44	54	143	180	75
24PA – 0GLI	-	68	122	140	141
Otimizada (24PA-13GLI)	-47	49	73	117	129

$T_{g,\beta}$ = Temperatura de transição vítrea da fase β , rica em glicerol.

$T_{g,\alpha}$ = Temperatura de transição vítrea da fase α , rica em amido.

T_{onset} = Temperatura inicial de degradação.

T_p = Temperatura de pico correspondente ao evento endotérmico.

ΔH_p = entalpia correspondente ao evento endotérmico.

⁽¹⁾Propriedades térmicas determinadas por DMA (análise dinâmico-mecânica)

⁽²⁾Propriedades térmicas determinadas por DSC (calorimetria diferencial de varredura).

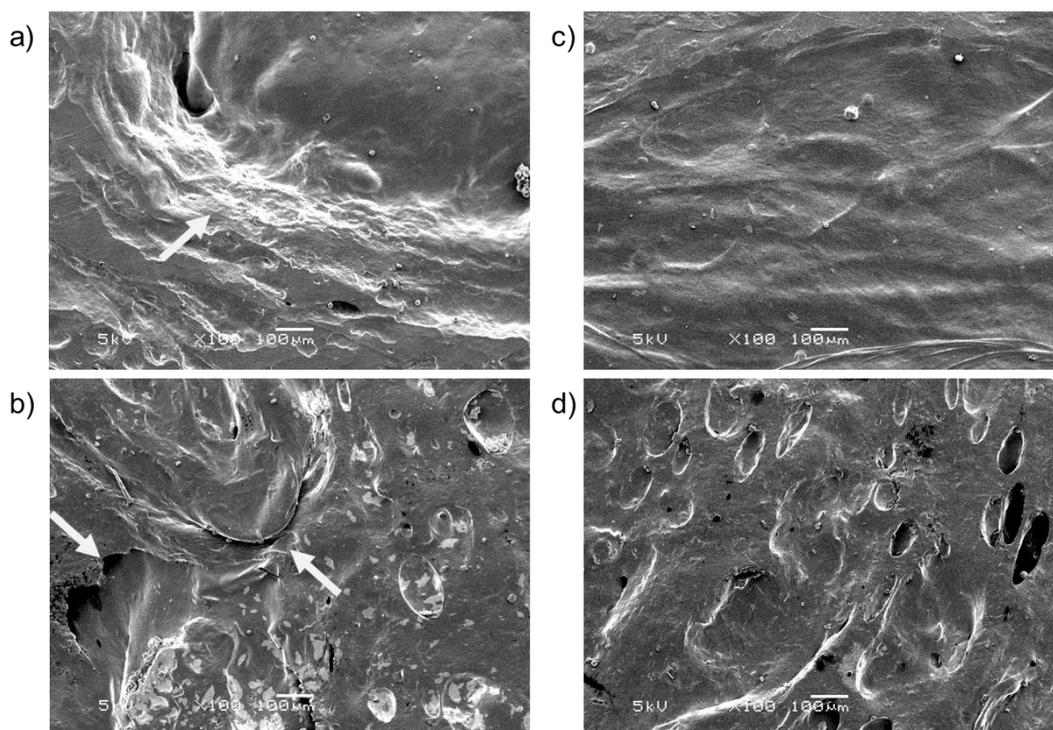
Em relação à entalpia (ΔH_p) correspondente ao evento endotérmico observado por DSC, foi observada uma redução dessa propriedade com a adição do glicerol em ambas as formulações comparadas. Observou-se também redução na T_p com a adição do glicerol nas espumas com a presença da película de amendoim. A redução da entalpia de fusão com a adição de glicerol, sugere que menor energia é necessária para a fusão, facilitando o processamento de materiais plastificados.

A ruptura da cristalinidade do amido ocorre em duas etapas: plastificação e gelatinização. A etapa de plastificação envolve a difusão do plastificante na região amorfa dos grânulos de amido. Durante essa etapa, a região amorfa do amido ganha um certo grau de liberdade e atividade molecular. Na etapa de gelatinização, o ganho de mobilidade inicia a transição irreversível da conformação helicoidal e a ruptura da estrutura cristalina. Durante essa etapa, as ligações de hidrogênio amido-

amido devem ser interrompidas e a ligação de hidrogênio amido-plastificante é formada. À medida que a capacidade de ligação do hidrogênio aumenta, ocorre a redução dos valores de T_{onset} e T_p e menos captação de energia térmica e, por isso, o valor de ΔH também diminui. A redução do valor de ΔH ocorre devido à interação da ligação de hidrogênio amido-plastificante, causando uma maior mobilidade durante o aquecimento e aumentando a energia cinética (ISMAIL et al., 2016).

Na Figura 4.20 estão apresentadas as micrografias da superfície das espumas com e sem glicerol.

Figura 4.20 - Morfologia da superfície das espumas com um aumento de 100x e voltagem de aceleração de 5 kV: a) espuma controle sem glicerol (C-0GLI), b) espuma com 24 % (m/m) de película de amendoim sem glicerol (24PA-0GLI), c) espuma controle com 13 % de glicerol (C-13GLI) e d) espuma otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA-13GLI).

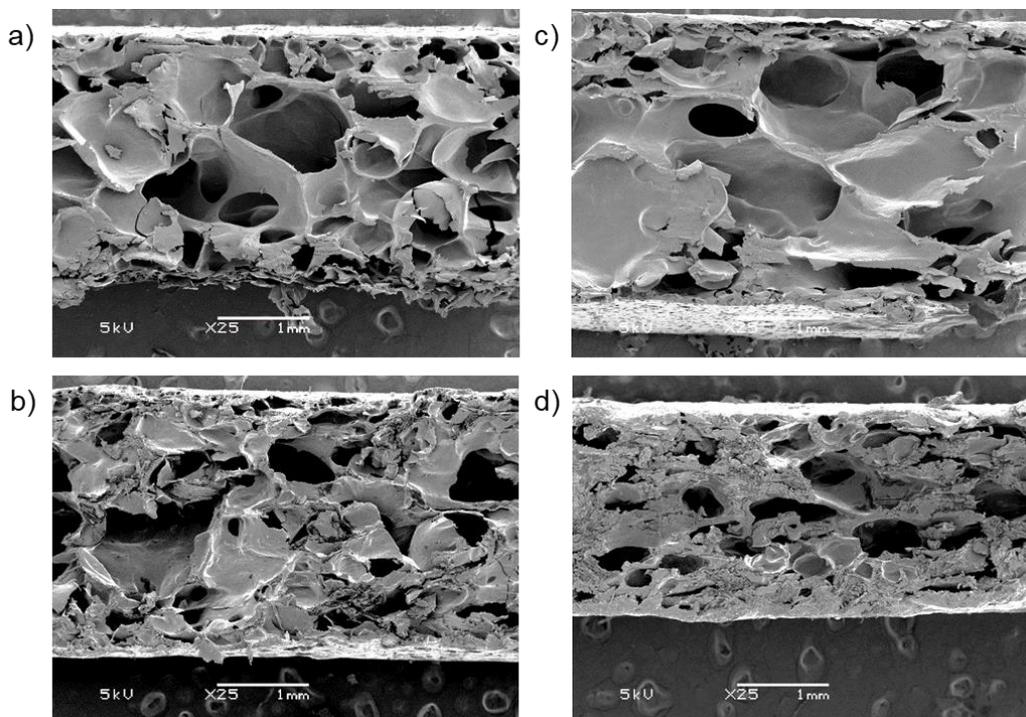


As espumas sem glicerol não foram bem formadas, apresentando imperfeições, como ondulações na superfície, conforme pode ser observado pelas regiões indicadas pelas setas na Figura 4.20-a e Figura 4.20-b. As espumas com adição de glicerol apresentaram a superfície mais homogênea, sem a presença dessas ondulações, conforme pode ser mais claramente observado na Figura 4.20-c e Figura 4.20-d. A diferença na formação das espumas foi claramente observada também durante o desenvolvimento dos materiais. Estudos relatam que a adição de

glicerol para o desenvolvimento de materiais à base de amido resulta na formação de superfícies mais homogêneas e com menor presença de fissuras e imperfeições (FARAHNAKY; SABERI; MAJZOBI, 2013; SREEKUMAR; LEBLANC; SAITER, 2013).

Em relação à seção transversal, Figura 4.21, alterações mais perceptíveis foram observadas na amostra controle. A adição de glicerol nessas espumas, resultou na formação de células mais fechadas e com presença de vazios de menores tamanhos. Stoffel (2015) observou que o aumento da concentração de glicerol (de 2,5 para 7,5 %, m/m) resultou em espumas à base de amido de mandioca com uma estrutura interna com células de maiores tamanhos. Além disso, as espumas sem adição de glicerol apresentaram paredes das células mais finas, enquanto as espumas com a adição desse componente apresentaram paredes das células mais espessas.

Figura 4.21 - Morfologia da seção transversal das espumas com um aumento de 25x e voltagem de aceleração de 5 kV: a) espuma controle sem glicerol (C-0GLI), b) espuma com 24 % (m/m) de película de amendoim sem glicerol (24PA-0GLI), c) espuma controle com 13 % de glicerol (C-13GLI) e d) espuma otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA-13GLI).



O efeito da adição do glicerol foi avaliado também através das propriedades mecânicas de flexão das espumas, conforme apresentando na Tabela 4.13. Na

espuma sem a presença da película de amendoim, foi observado a redução da resistência à flexão e do módulo de elasticidade, com a adição do glicerol.

Em relação às espumas contendo película de amendoim, a adição do glicerol resultou no aumento da alongação na flexão, enquanto a resistência e o módulo de elasticidade não apresentaram alterações significativas. Esse comportamento pode ser relacionado ao efeito plastificante que o glicerol pode exercer, auxiliando na movimentação molecular das cadeias poliméricas.

Tabela 4.13 - Propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de flexão das espumas: controle sem glicerol (C – 0GLI), controle com 13 % de glicerol (C – 13GLI), com 24 % (m/m) de película de amendoim e sem glicerol (24PA - 0GLI) e otimizada com 24 % (m/m) de película de amendoim e com 13 % de glicerol (24PA – 13GLI).

Formulação	Resistência à flexão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
C – 0GLI	5,8 ± 1,4 ^a	1,8 ± 0,6 ^a	370 ± 56 ^a
Controle (C -13GLI)	4,2 ± 0,7 ^b	2,2 ± 0,5 ^a	252 ± 44 ^b
24PA – 0GLI	3,3 ± 0,9 ^a	1,2 ± 0,6 ^b	310 ± 42 ^a
Otimizada (24PA-13GLI)	3,9 ± 0,5 ^a	1,6 ± 0,3 ^a	276 ± 43 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna, para cada par de comparação (entre C-0GLI e C-13GLI e; entre 24PA-0GLI e 24PA-13GLI) indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$.

Média ± desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

O efeito observado com a adição do glicerol em ambas as formulações está em concordância com os resultados observados para as propriedades mecânicas de flexão, a partir do planejamento experimental de misturas de 3 componentes, detalhado na seção 4.3.1. A partir da análise dos resultados obtidos nesse planejamento experimental, foi observado que o glicerol apresentou efeito significativo positivo para a alongação e negativo para o módulo de elasticidade e para a resistência na flexão.

4.4 ETAPA IV – MODIFICAÇÃO DO AMIDO DE MANDIOCA E APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS

Nesta etapa serão apresentados, primeiramente, os resultados da caracterização do amido de mandioca modificado por acetilação referente ao perfil e índice de cristalinidade, grau de inchamento e solubilidade, morfologia, estrutura química e propriedades térmicas.

Posteriormente, serão apresentados os resultados das espumas desenvolvidas com a adição desses amidos modificados na formulação otimizada, determinada na seção 4.3.2. Foram utilizadas misturas de amido de mandioca nativo e modificado em diferentes proporções (100/0, 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 %, m/m). Para essas espumas, serão apresentados os resultados referentes às propriedades morfológicas e mecânicas obtidas a partir de ensaios de flexão, densidade aparente, capacidade de absorção de água e análise qualitativa da degradação. Os ensaios de degradação serão apresentados para duas formulações, sendo cada uma contendo amido modificado com GS diferente. Para esses ensaios foi selecionada a formulação desenvolvida a partir de 30 % (m/m) de amido acetilado com GS de 0,5 e de 1,5.

4.4.1 Grau de substituição e teor de grupos acetila

O grau de substituição e o teor de grupos acetila dos amidos modificados foram determinados a fim de ratificar a obtenção de amido de mandioca esterificado com os dois graus de substituição desejados (0,5 e 1,5). Na Tabela 4.14 estão apresentados os resultados obtidos a partir das condições 1 e 2 de modificação, conforme detalhadas na seção 3.8.

Tabela 4.14 - Grau de substituição e teor de grupos acetila do amido de mandioca esterificação nas condições de reação 1 e 2.

Condição de reação	Grau de substituição	Teor de grupos acetila (%)
Condição 1 (GS = 0,5)	0,6 ± 0,1	13,9 ± 1,4
Condição 2 (GS = 1,5)	1,5 ± 0,2	28,1 ± 2,4

Condição 1: T = 120 °C; t = 0,5 h; volume de anidrido acético (mL/g amido) = 5; massa de ácido tartárico (g/g amido) = 0,7; Condição 2: T = 120 °C; t = 1 h; volume de anidrido acético (mL/g amido) = 5; massa de ácido tartárico (g/g amido) = 1,0.

Média ± desvio padrão para três replicatas.

Para a obtenção de amido de mandioca acetilado com $GS = 1,5$, o tempo de reação foi de 1 h e a relação de catalisador foi de 1,0 g/g de amido nativo, enquanto que para a obtenção do amido acetilado com $GS = 0,5$, o tempo de reação foi de 0,5 h e a relação de catalisador foi de 0,7 g/g de amido nativo. As demais condições de temperatura e relação de anidrido acético foram mantidas constantes para ambas as reações.

O aumento do grau de substituição com o aumento do tempo pode ser relacionado ao efeito favorável do tempo na difusão e na adsorção dos grupos acetila nas moléculas de amido (PAULOS et al., 2016). No entanto, cabe destacar que, esse aumento não é linear, sendo mais rápido inicialmente, uma vez que, com a ocorrência da reação de acetilação, os sítios reativos do amido diminuem devido às mudanças estruturais do amido (XU; MILADINOV; HANNA, 2004; PAULOS et al., 2016). Tupa et al. (2015) observaram que o aumento do teor de catalisador levou ao aumento do nível de substituição de amido de milho. Contudo, maiores quantidades de catalisador não levaram a um aumento significativo do grau de substituição e a completa substituição do amido de milho não foi alcançada, devido ao impedimento de acesso do agente acilante a uma fração de grupos -OH que não são facilmente acessíveis para a reação.

Pode-se considerar que os amidos de mandioca acetilados foram obtidos com menores consumo de energia e de reagentes em comparação com os resultados obtidos por Tupa et al. (2015) para a modificação de amido de milho pela mesma metodologia. Esses autores obtiveram amido de milho acetilado com grau de substituição de aproximadamente 0,5, aplicando condições de tempo de reação de 3 h, temperaturas de 130 °C e 140 °C, relação de catalisador de 0,9 - 1,20 g de ácido tártarico/g de amido e relação de acilante de 6,5 - 13,5 g de anidrido acético/g de amido.

As diferentes condições necessárias para obtenção de amido acetilado com mesmo grau de substituição podem ser devido à diferente origem botânica dos amidos, uma vez que os autores utilizaram amido de milho e neste estudo foi utilizado amido de mandioca. Além disso, Tupa et al. (2015) utilizaram amido de milho com umidade inicial de 0,6 %, enquanto que o amido de mandioca nativo utilizado neste estudo para as reações de modificação não passou por etapa de secagem, apresentando um teor de umidade de $12,9 \pm 0,1$. A introdução de água no

sistema de reação através da umidade inicial do amido resulta em maiores níveis de substituição, uma vez que a umidade do amido pode facilitar a penetração do agente acilante nos grânulos devido ao inchamento, permitindo o encontro com grupos -OH menos acessíveis (TUPA et al., 2015).

Amido de milho com grau de substituição de aproximadamente 1,6 foi obtido por Han et al. (2013) utilizando ácido p-toluenossulfônico como catalisador e uma solução aquosa de anidrido acético e ácido acético, tempo de reação de 150 min e temperatura de 60 °C. Amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 1,2 foi obtido por De Oliveira et al. (2018) empregando também uma mistura de anidrido acético e ácido acético e ácido sulfúrico como catalisador, tempo de reação de 2 h e temperatura de 60 °C. Amido de inhame acetilado com graus de substituição de 0,84 e 1,62 foi obtido a partir da reação do amido com anidrido acético (relação amido:anidrido acético de 1:4), solução aquosa 50 % (m/m) de NaOH como catalisador e temperatura de 90 °C, nos tempos de reação de 1 e 3 h, respectivamente (PAULOS et al., 2016).

A partir dos resultados observados na literatura, conclui-se que foi possível obter amido de mandioca acetilado em diferentes graus de substituição, no presente estudo, em menores tempos de reação, além do uso de um ácido orgânico biodegradável como catalisador.

4.4.2 Perfil e índice de cristalinidade

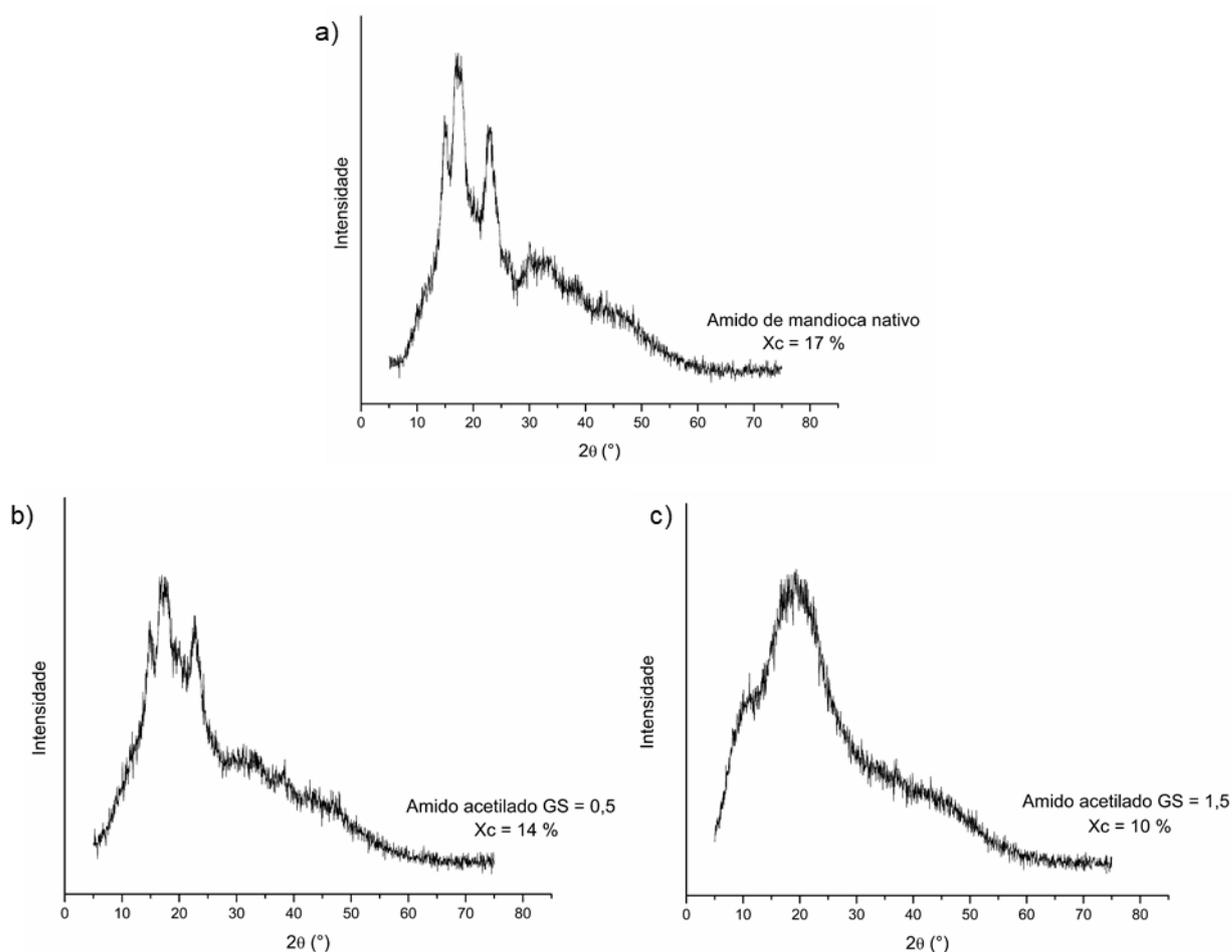
Na Figura 4.22 está apresentado o perfil de cristalinidade e índice de cristalinidade do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados com graus de substituição de 0,5 e 1,5.

O amido de mandioca nativo (Figura 4.22-a) apresentou estrutura semicristalina com a presença de picos em $2\theta = 15,3$; $17,8$; e $22,9^\circ$. Esses picos são semelhantes aos encontrados para cristalinidade do tipo-A ($2\theta = 15$, 18 e 23°) e tipo-B ($2\theta = 15$ e 22°), sendo que a combinação dessas estruturas é característico de amidos com cristalinidade do tipo-C, típico do amido de mandioca (BERTOLINI, 2010; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Foi possível observar que não houve alteração no padrão de difração do amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 0,5 (Figura 4.22-b), em termos de número e posição dos picos em comparação ao difratograma do amido de

mandioca nativo. Isso indica que a morfologia dos cristais não foi afetada pela acetilação nessa condição, embora tenha ocorrido redução na intensidade dos picos e no índice de cristalinidade do amido, o qual reduziu de 17 para 14 % quando o amido acetilado apresentou grau de substituição de 0,5. As pequenas mudanças observadas na cristalinidade de amidos com baixos graus de substituição sugere que os grupos acetila são concentrados primeiramente na região amorfa, o que pode explicar a ausência de maiores mudanças na estrutura cristalina granular do amidos com poucos grupos acetila substituídos (BARTZ et al., 2015; HUANG et al., 2007).

Figura 4.22 – Perfil e índice de cristalinidade: a) amido de mandioca nativo, b) amido de mandioca acetilados com grau de substituição de: 0,5 e c) amido de mandioca acetilados com grau de substituição de 1,5.



A redução na cristalinidade do amido de mandioca acetilado com o aumento do grau de substituição pode ser claramente observada no difratograma do amido acetilado com $GS = 1,5$ (Figura 4.22-c), o qual apresentou padrão de difração predominantemente amorfo e índice de cristalinidade de 10 %. A cristalinidade do

amido é atribuída à formação de estruturas helicoidais duplas através de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila das cadeias de amilopectina (SOUZA; ANDRADE, 2000). Uma vez que a esterificação resulta em menor formação de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, devido à substituição parcial dos grupos -OH do amido por grupos acetila, isso resulta na destruição parcial da estrutura cristalina ordenada original (ZHANG et al., 2009).

4.4.3 Grau de inchamento e solubilidade

A absorção de água e o conseqüente inchamento dos grânulos de amido contribuem para a separação de fases de amilose-amilopectina e perda da cristalinidade, promovendo a lixiviação da amilose do espaço intergranular. Quando as moléculas de amido são aquecidas, em excesso de umidade, a estrutura semicristalina é quebrada e as moléculas de água se associam através de ligações de hidrogênio aos grupos hidroxila expostos das moléculas de amilose e amilopectina. Essa associação causa o inchamento, aumentando o tamanho dos grânulos, e a solubilidade (SINGH et al., 2003). Na Tabela 4.15 estão apresentados os resultados referentes à solubilidade e ao grau de inchamento do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados com GS de 0,5 e 1,5.

Tabela 4.15 - Grau de inchamento e solubilidade do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca modificados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.

Amostra	Solubilidade (%)	Grau de inchamento (g/g)
Amido de mandioca nativo	19 ± 1,0 ^a	5,3 ± 0,1 ^a
Amido acetilado GS = 0,5	11,0 ± 0,1 ^b	4,9 ± 0,2 ^a
Amido acetilado GS = 1,5	9,2 ± 0,6 ^b	3,3 ± 0,2 ^b

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa; $p < 0,05$. Média ± desvio padrão para três replicatas.

A modificação do amido de mandioca resultou na redução da solubilidade e do grau de inchamento, sendo que o aumento do grau de substituição resultou na redução do grau de inchamento. Em relação à solubilidade, não houve diferença significativa entre os amidos de mandioca com diferentes graus de substituição. Halal et al. (2015) observaram comportamento similar para amidos de cevada acetilados.

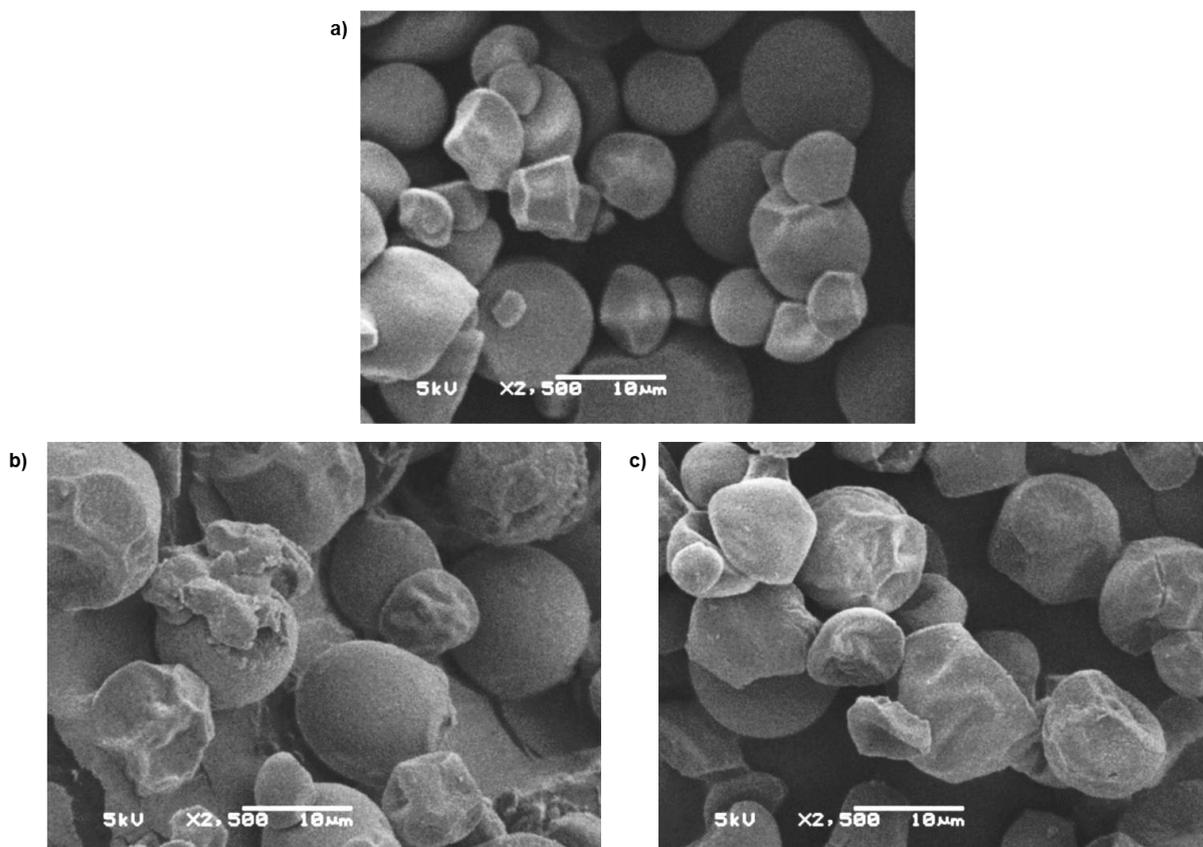
A introdução de grupos acetila, os quais são considerados mais hidrofóbicos, nos amidos modificados pode dificultar as interações com a água, reduzindo a absorção e a capacidade de retenção de água do amido (COLUSSI et al., 2014; HALAL et al., 2015). A redução na solubilidade dos amidos de mandioca acetilados pode estar associada à menor lixiviação das moléculas de amilose durante a hidratação e o aquecimento, resultante de uma maior interação entre as cadeias de amilose e de amilopectina, impedindo a saída de moléculas do grânulo (COLUSSI et al., 2014). Colussi et al. (2014) também observaram redução na solubilidade e grau de inchamento de amidos de arroz acetilados, contendo diferentes teores de amilose (32, 20 e 8 %).

4.4.4 Morfologia dos grânulos de amido de mandioca nativo e acetilados

Na Figura 4.23 estão apresentadas as micrografias dos grânulos de amido de mandioca nativo e dos amidos acetilados com graus de substituição de 0,5 e 1,5. A partir dessas imagens é possível observar mudanças na morfologia, integridade e aspecto superficial dos grânulos nos diferentes graus de modificação.

O amido de mandioca nativo apresentou grânulos com superfície mais suave e formato arredondado. Alguns grânulos dos amidos de mandioca acetilados apresentaram rugosidade e deformações na superfície, sendo observada a formação de concavidades, as quais foram mais visíveis no amido de mandioca com GS igual a 1,5. O amido de mandioca acetilado com GS igual a 1,5 apresentou ainda alterações no formato de alguns grânulos. A alteração da rugosidade da superfície dos grânulos de amido, assim como a deformação de alguns grânulos, após a acetilação foi mencionada por Tupa et al. (2013) para amido de milho. Sha et al. (2012) mencionaram que a superfície de grânulos de amido acetilado foi menos suave do que do amido nativo. O aumento na intensidade da acetilação danifica as ligações de hidrogênio intermoleculares e promove a ruptura de alguns grânulos de amido (SHA et al., 2012).

Figura 4.23 - Micrografias obtidas por MEV do a) amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição b) GS = 0,5 e c) GS = 1,5. Ampliação: 2.500x. Voltagem de aceleração de 5 kV.



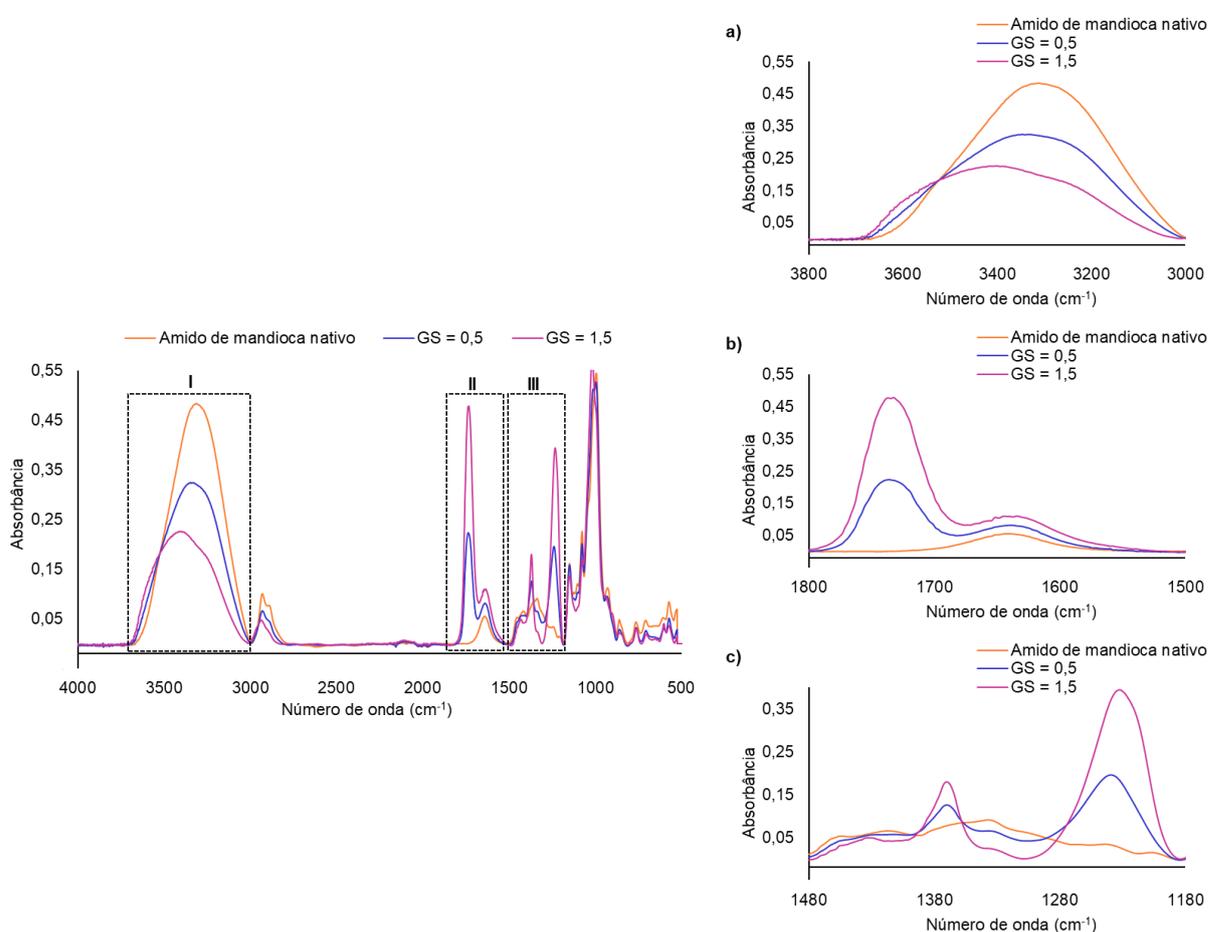
4.4.5 Estrutura química

Na Figura 4.24 estão apresentados os espectros obtidos por FTIR do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados com graus de substituição de 0,5 e 1,5 a fim de observar as mudanças na estrutura química das moléculas de amido de mandioca após a acetilação. Os amidos de mandioca acetilados apresentaram redução na intensidade da banda de $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.24-a), a qual é relacionada a grupos -OH ligados inter e intramolecularmente. Essa redução dos grupos -OH sugere que alguns desses grupos foram convertidos em grupos acetila, reduzindo a disponibilidade de grupos -OH para formar ligações de hidrogênio e a hidrofiliabilidade dos amidos acetilados.

Os amidos acetilados apresentaram uma banda em aproximadamente 1740 cm^{-1} (Figura 4.24-b), a qual é associada ao estiramento do grupo carbonila C=O do éster, em 1370 cm^{-1} associada a -C-H do grupo acetila e em 1235 cm^{-1} (Figura 4.24-c) correspondente ao estiramento -C-O do grupo acetila, fornecendo

evidências da ocorrência da acetilação (HALAL et al., 2015; HAN et al., 2013). Foi observado o aumento da intensidade das bandas em 1740, 1370 e 1235 cm^{-1} com o aumento do grau de substituição. Comportamento similar foi observado por Han et al. (2013) nos espectros de amido de milho acetilado com altos graus de substituição. As bandas localizadas em 1165 - 990 cm^{-1} são típicas de sacarídeos (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018).

Figura 4.24 - Espectros de FTIR do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5: a) região de 3800 – 3000 cm^{-1} , corresponde área I do espectro; b) região de 1800 - 1500 cm^{-1} , corresponde área II do espectro; c) região de 1480 - 1180 cm^{-1} , corresponde área III do espectro.



De acordo com diversos autores, a cristalinidade do amido pode ser avaliada por FTIR a partir da análise de mudanças que ocorrem nos domínios semicristalinos e amorfos dentro dos grânulos de amido (HALAL et al., 2015). As bandas na região de 1100 – 900 cm^{-1} são sensíveis a mudanças na estrutura cristalina do amido, particularmente as bandas em 995, 1022 e 1047 cm^{-1} (MARTÍNEZ et al., 2019).

A absorvância na banda em 995 cm^{-1} é relacionada à interação amido-água e sua intensidade é produzida pelas vibrações de flexão do grupo C-O-H, enquanto que as bandas em 1022 e 1047 cm^{-1} são características das estruturas amorfas e cristalinas do amido, respectivamente (MARTÍNEZ et al., 2019; VAN SOEST et al., 1995). Sendo assim, a razão $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ tem sido utilizada para expressar o domínio cristalino ordenado em relação aos domínios amorfos do amido, e a razão $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ reflete a organização helicoidal (alinhamento das hélices) dentro da lamela cristalina (AMBIGAIPALAN et al., 2011; MARTÍNEZ et al., 2019).

A fim de investigar a cristalinidade dos amidos modificados, foi realizada a deconvolução (Figura 4.24, Apêndice I) dos espectros dos amidos nativo e modificados por acetilação, na região de $1200 - 800\text{ cm}^{-1}$, para uma melhor resolução das bandas específicas. As razões entre as bandas $1048\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ e $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ foram determinadas, conforme apresentado na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Relações das intensidades entre as bandas 995 , 1022 e 1048 cm^{-1} obtidas por FTIR das amostras de amido de mandioca nativo e amido modificado com graus de substituição (GS) de 0,5 e 1,5.

Amostra	$R_{995/1022}$	$R_{1048/1022}$
Amido de mandioca nativo	$1,59 \pm 0,08^a$	$0,60 \pm 0,05^a$
Amido modificado GS = 0,5	$1,12 \pm 0,03^b$	$0,49 \pm 0,04^b$
Amido modificado GS = 1,5	$0,46 \pm 0,01^c$	$0,23 \pm 0,00^c$

*Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$. Média \pm desvio padrão para três replicatas.

A partir dos resultados obtidos, foi observado que ambas as relações ($R_{995/1022}$ e $R_{1048/1022}$) reduziram com a acetilação do amido. Esse resultado indica que ocorre perda da cristalinidade e desorganização das estruturas helicoidais nos amidos acetilados. Mei et al. (2015) encontraram a redução da relação das absorvâncias de $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ após a esterificação de amido de mandioca com ácido cítrico, indicando que a substituição do citrato alterou o empacotamento das cadeias e gerou uma região mais amorfa. Halal et al. (2015) também observaram a perda da cristalinidade a partir da redução da razão $1047\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ com o aumento do grau de acetilação de amido de cevada.

Os resultados obtidos com base na análise das relações $R_{995/1022}$ e $R_{1048/1022}$ estão em concordância com a redução no índice de cristalinidade com a acetilação, observada a partir dos resultados de DRX (seção 4.4.2).

4.4.6 Propriedades térmicas dos amidos nativo e acetilados

Na Tabela 4.17 estão apresentadas a temperatura e a entalpia de gelatinização do amido de mandioca nativo e dos amidos acetilados com grau de substituição de 0,5 e de 1,5. Geralmente, as temperaturas de gelatinização do amido refletem a perfeição dos cristalitos nos grânulos de amido e a entalpia de gelatinização sugere tanto o nível de cristalinidade, quanto o nível de ordenamento das duplas-hélices da amilopectina. A gelatinização do amido é um processo que envolve o desenrolamento da duplas-hélices e a fusão dos cristalitos da região cristalina do amido (HAN et al., 2013).

Tabela 4.17 - Temperatura e entalpia de gelatinização e temperatura e entalpia (T_g , ΔH_g) correspondente ao evento endotérmico (T_p , ΔH_p), determinados por DSC, do amido de mandioca nativo e dos amidos de mandioca acetilados em dois graus de substituição: 0,5 e 1,5.

Amostra	T_g (°C)	ΔH_g (J/g)	T_p (°C)	ΔH_p (J/g)
Amido de mandioca nativo	68	1,91	143	260
Amido acetilado GS = 0,5	61	1,05	159	200
Amido acetilado GS = 1,5	51	0,98	172	155

Quanto à temperatura e entalpia de gelatinização foi possível observar a redução nessas propriedades com o aumento do grau de substituição. Esse resultado está em concordância com o observado na literatura. Perez e Agama-Acevedo (2017) citaram que a modificação do amido resulta em alterações nas propriedades de gelatinização, diminuindo a temperatura e a entalpia, comparado ao amido nativo. Entalpia é o calor latente absorvido pela fusão dos cristalitos nos grânulos, a qual depende de diversos fatores, tais como cristalinidade, ligações intermoleculares, taxa de aquecimento da suspensão do amido, entre outros (ZHANG et al., 2013).

A redução da temperatura e da entalpia de gelatinização pode ser relacionada à redução da cristalinidade dos amidos modificados, conforme observado a partir dos resultados de DRX e FTIR ($R_{995/1022}$ e $R_{1048/1022}$). O valor da entalpia reflete a perda da estrutura ordenada das duplas-hélices, bem como mudanças na cristalinidade do amido (BIDUSKI et al., 2017; ZHANG et al., 2013). Altas temperaturas de gelatinização são relatadas para amidos com alto grau de cristalinidade, o qual fornece estabilidade estrutural aos grânulos e maior resistência à gelatinização, enquanto que amidos com maiores teores de amilose possuem mais regiões amorfas e perdem cristalinidade em menores temperaturas de gelatinização (OLIVEIRA, 2011; SINGH et al., 2003).

A introdução de grupos volumosos ao longo das cadeias de amido aumenta a flexibilidade estrutural e isso também contribui para a redução da temperatura de gelatinização do amido modificado (HALAL et al., 2015). A redução nas propriedades de gelatinização foi observada por diversos autores para amidos acetilados provenientes de diversas fontes, como amido de cevada (HALAL et al., 2015), amido de milho com altos graus de substituição (HAN et al., 2013) e amido de mandioca (MBOUGUENG et al., 2012). Mbougueng et al. (2012) observaram redução na temperatura de gelatinização do amido de mandioca nativo de 87 °C para aproximadamente 60 °C após a acetilação.

As propriedades térmicas relacionadas ao evento endotérmico que podem ser correspondentes à fusão do amido apresentaram comportamento diferente do observado na gelatinização. A modificação do amido de mandioca resultou no aumento da T_p e na redução da ΔH_p . O aumento da T_p pode ser associado à conformação das moléculas devido à presença de grupos acetila, aumentando a estabilidade térmica do amido acetilado, enquanto a redução na entalpia pode estar relacionada à redução do grau de cristalinidade desse tipo de amido. A acetilação do amido resulta na ruptura dos grânulos de amido, redução da cristalinidade do amido e da entalpia de gelatinização e aumento da estabilidade térmica (GUARÁS; LUDUEÑA; ALVAREZ, 2017; OLAYINKA; ADEBOWALE; OLU-OWOLABI, 2013).

4.4.7 Propriedades das espumas desenvolvidas utilizando diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado

Nesta seção serão apresentados os resultados das propriedades morfológicas e mecânicas determinadas a partir de ensaios de flexão, densidade aparente e capacidade de absorção de água das espumas utilizando diferentes proporções de amido de mandioca nativo e modificado por acetilação na formulação otimizada (24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol, em relação à massa de sólidos). Será apresentado a análise qualitativa da degradação de duas formulações dessas espumas, contendo 30 % de amido modificado com diferentes graus de substituição (0,5 e 1,5).

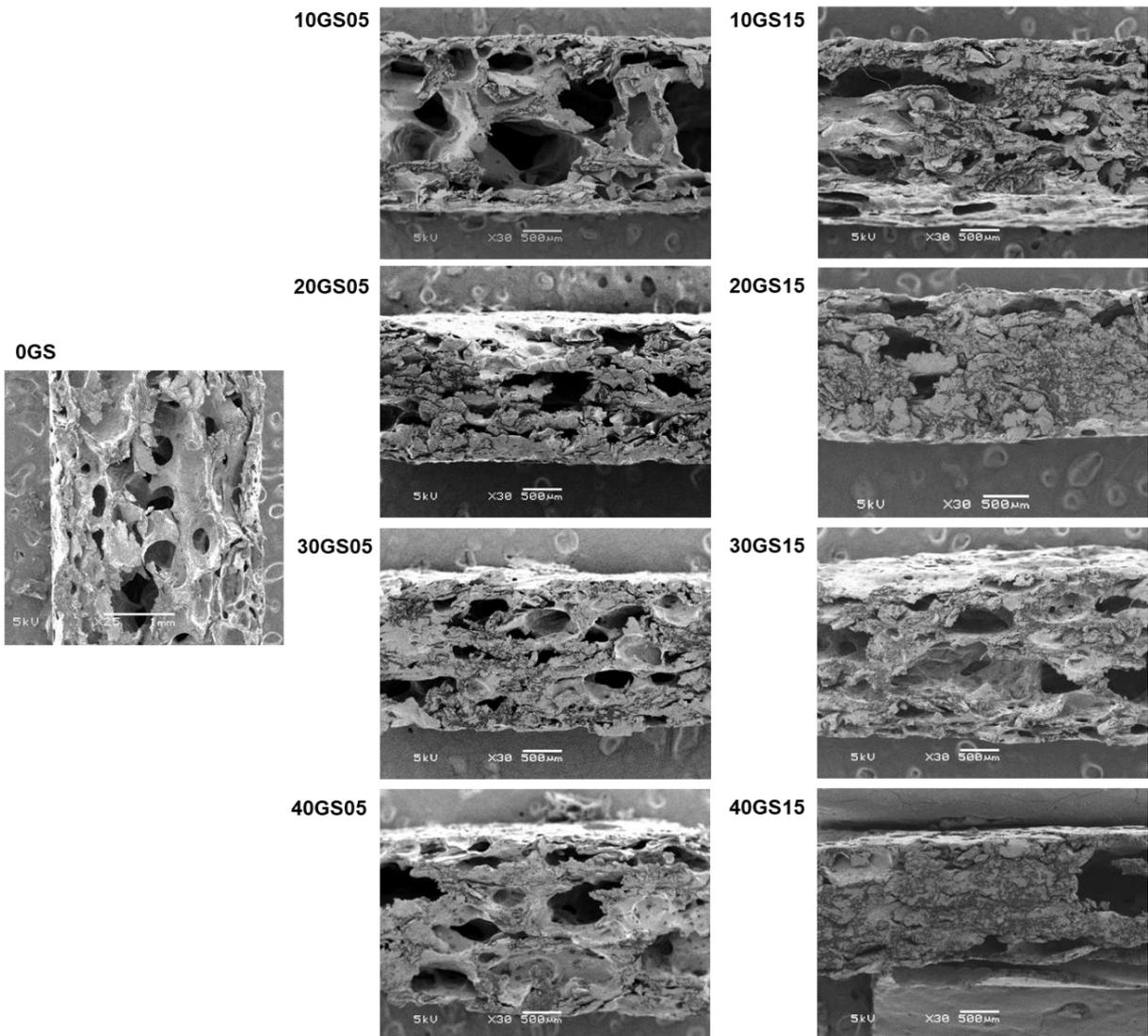
As formulações foram codificadas de forma que o primeiro número indica o percentual de amido nativo substituído pelo amido modificado na formulação e os números após a sigla GS indicam o grau de substituição do amido empregado, sendo 05 para o amido com GS igual a 0,5 e 15 para o amido com GS igual a 1,5. A espuma 0GS corresponde à espuma otimizada (sem a presença de amido modificado), conforme seção 4.3.2.

Na Figura 4.25 estão apresentadas as imagens da seção transversal das espumas desenvolvidas com diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado nos dois graus de substituição.

Foi possível observar que a presença do amido acetilado, assim como o grau de substituição do amido acetilado, influenciou na expansão para a formação das espumas. As espumas desenvolvidas com amido de mandioca acetilado com GS igual a 1,5 apresentaram menor expansão em comparação às espumas com amido acetilado com GS igual a 0,5. Esse resultado pode ser devido ao menor grau de inchamento do amido de mandioca acetilado com maior grau de substituição.

As espumas contendo diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado, além de 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol, não apresentaram uma expansão uniforme, com a presença de alguns vazios maiores próximo à superfície, que podem influenciar principalmente nas propriedades mecânicas desses materiais.

Figura 4.25 - Seção transversal, obtida por MEV, das espumas com diferentes concentrações de amido de mandioca acetilado (0 a 40 %), além de 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol, sob a massa de sólidos.



Nota: o primeiro número indica o percentual de amido nativo substituído pelo amido modificado na formulação e os números após a sigla GS indicam o grau de substituição do amido empregado, sendo 05 para o amido com GS igual a 0,5 e 15 para o amido com GS igual a 1,5.

Na Tabela 4.18 estão apresentados os resultados referentes à densidade aparente e às propriedades mecânicas, determinadas a partir de ensaios de flexão, das espumas desenvolvidas com diferentes combinações de amido de mandioca nativo e acetilado com graus de substituição de 0,5 e 1,5, além de 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol.

A adição do amido de mandioca acetilado, tanto com grau de substituição de 0,5 quanto de 1,5, resultou em um aumento da densidade aparente das espumas. O aumento na densidade aparente das espumas contendo amido acetilado pode ser

associado ao menor grau de inchamento observado para esse tipo de amido. A redução da solubilidade e do grau de inchamento em água dos amidos acetilados levou à formação de menos espaços vazios no interior das espumas, conforme observado a partir da morfologia da seção transversal (Figura 4.25), resultando em maiores valores de densidade aparente. O amido acetilado pode não ter suportado o crescimento das células durante a nucleação e crescimento das bolhas, resultando em bolhas menos resistentes ao colapso devido à evaporação da água durante o processo de expansão térmica.

Tabela 4.18 – Densidade aparente e propriedades mecânicas de flexão das espumas com 0 a 40 % (m/m, sob a massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 0,5 e 1,5, adicionado na formulação, além de 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol, sob a massa de sólidos.

Formulação	Densidade aparente (g/cm ³)	Resistência à flexão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
Espumas com amido acetilado GS = 0,5				
0GS	0,22 ± 0,04 ^b	3,9 ± 0,5 ^b	1,6 ± 0,3 ^a	276 ± 43 ^c
10GS05	0,34 ± 0,07 ^{ab}	3,8 ± 0,9 ^b	1,3 ± 0,3 ^{ab}	287 ± 69 ^{bc}
20GS05	0,39 ± 0,03 ^{ab}	4,5 ± 0,7 ^{ab}	1,2 ± 0,3 ^b	366 ± 54 ^{abc}
30GS05	0,42 ± 0,03 ^a	5,0 ± 0,3 ^a	1,2 ± 0,2 ^b	412 ± 83 ^a
40GS05	0,43 ± 0,11 ^a	3,6 ± 0,7 ^b	0,9 ± 0,2 ^b	401 ± 113 ^{ab}
Espumas com amido acetilado GS = 1,5				
0GS	0,22 ± 0,04 ^b	3,9 ± 0,5 ^{ab}	1,6 ± 0,3 ^a	276 ± 43 ^b
10GS15	0,34 ± 0,08 ^{ab}	3,7 ± 0,6 ^{ab}	1,3 ± 0,2 ^b	312 ± 58 ^b
20GS15	0,35 ± 0,10 ^{ab}	3,5 ± 0,8 ^b	1,2 ± 0,2 ^b	278 ± 69 ^b
30GS15	0,46 ± 0,03 ^a	5 ± 1 ^a	1,1 ± 0,3 ^{bc}	487 ± 92 ^a
40GS15	0,39 ± 0,03 ^a	3,8 ± 0,6 ^{ab}	0,8 ± 0,1 ^c	487 ± 97 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias para amido com mesmo grau de substituição; $p < 0,05$. Média ± desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

Nota: o primeiro número indica o percentual de amido nativo substituído pelo amido modificado na formulação e os números após a sigla GS indicam o grau de substituição do amido empregado, sendo 05 para o amido com GS igual a 0,5 e 15 para o amido com GS igual a 1,5.

As espumas contendo 30 % de amido de mandioca acetilado, em ambos os graus de substituição, apresentaram aumento significativo na resistência à flexão. Esse aumento na resistência pode ser relacionado à morfologia dessas espumas (Figura 4.25), as quais apresentaram uma região próxima à superfície mais densa

do que as demais e com os espaços vazios mais distribuídos no interior da espuma. Essa característica pode ter auxiliado para o aumento da resistência dessas espumas. As espumas contendo 20 e 40 % (m/m) de amido de mandioca acetilado apresentaram algumas irregularidades na forma de espaços vazios maiores próximo à superfície que podem gerar pontos que sofrem ruptura facilmente, influenciando na variação das propriedades mecânicas, principalmente, da resistência à flexão.

O uso do amido acetilado resultou na redução da flexibilidade das espumas, conforme observado pela redução da elongação (Tabela 4.18), em ambos os graus de substituição. Esse resultado pode ser relacionado ao aumento da densidade aparente, uma vez que espumas com maior densidade aparente possuem tendência de serem mais rígidas e menos flexíveis. A redução na elongação pode ser relacionada também à restrição do movimento das cadeias de amido quando grupos funcionais maiores (acetila) foram ligados no anel de glicopiranosose (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Além disso, a adição do amido de mandioca acetilado resultou em aumento do módulo de elasticidade, principalmente observado para as espumas contendo 30 e 40 % de amido acetilado, em ambos os graus de substituição. O aumento do módulo de elasticidade aliado à redução da elongação, sugere que essas espumas foram menos flexíveis e mais quebradiças. Bergel et al. (2018) observaram comportamento similar em espumas à base de amido de batata com adição de amido acetilado (GS = 2,60), sendo que espumas com 20 % de amido acetilado apresentaram resistência ao impacto similar à espuma de amido de batata termoplástico, enquanto que a adição de 26,67 % de amido acetilado reduziu a resistência ao impacto das espumas. Esse resultado foi relacionado à formação de uma camada externa fina e frágil nas espumas contendo maiores teores de amido acetilado.

Quanto à capacidade de absorção de água das espumas, Tabela 4.19, foi observado alteração significativa apenas nas espumas contendo amido de mandioca acetilado com GS = 0,5 após o tempo de 30 min de contato com água.

Embora o aumento do grau de substituição diminua a hidrofiliabilidade do amido, as espumas desenvolvidas utilizando amido acetilado com GS = 1,5 foram de difícil formação, devido à menor solubilidade e menor grau de inchamento do amido de

mandioca acetilado, o que resultou em imperfeições na superfície dos materiais obtidos. Esse fato pode ter influenciado na absorção de água por essas espumas.

Tabela 4.19 – Capacidade de absorção de água (CAA) das espumas com 0 a 40 % (m/m, em relação à massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de 0,5 e 1,5, adicionado na formulação com 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol.

Formulação	CAA (1 min)	CAA (30 min)	Formulação	CAA (1 min)	CAA (30 min)
0GS	15 ± 3 ^a	67 ± 7 ^a	0GS	15 ± 3 ^a	67 ± 7 ^a
10GS05	14 ± 2 ^a	57 ± 5 ^{ab}	10GS15	14 ± 2 ^a	54 ± 9 ^a
20GS05	14 ± 2 ^a	52 ± 3 ^b	20GS15	13 ± 1 ^a	56 ± 7 ^a
30GS05	13 ± 1 ^a	55 ± 8 ^b	30GS15	11 ± 2 ^a	55 ± 6 ^a
40GS05	11 ± 1 ^a	54 ± 7 ^b	40GS15	10 ± 1 ^a	55 ± 8 ^a

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$. Média ± desvio padrão para, pelo menos, três replicatas.

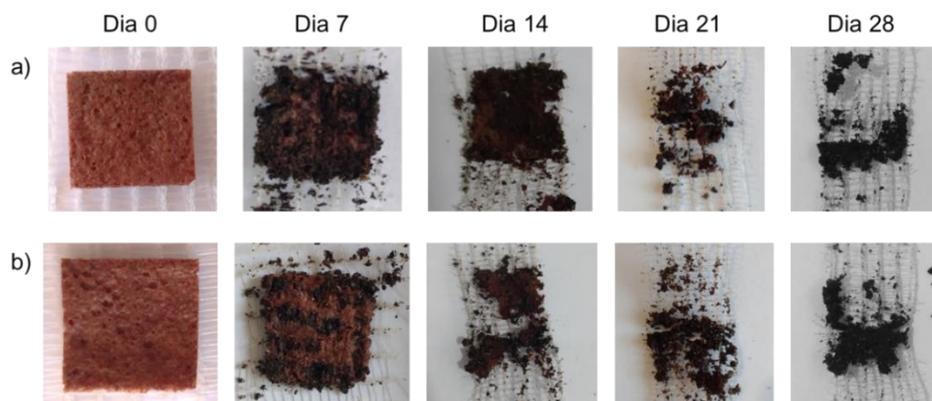
Nota: o primeiro número indica o percentual de amido nativo substituído pelo amido modificado na formulação e os números após a sigla GS indicam o grau de substituição do amido empregado, sendo 05 para o amido com GS igual a 0,5 e 15 para o amido com GS igual a 1,5.

A redução na absorção de água observada no tempo de 30 min para as espumas contendo amido de mandioca acetilado com $GS = 0,5$, embora significativa, pode ser considerada pequena. Isso pode ser relacionado ao fato de ter sido utilizada uma mistura de amido acetilado e nativo, o qual possui natureza altamente hidrofílica, predominando o comportamento dessa matriz. Embora o amido acetilado apresente característica menos hidrofílica, materiais contendo esse tipo de amido apresentam interações na superfície com água, conforme mencionado por Xu, Dzenis e Hanna (2005). Diante disso, estudos têm sido desenvolvidos a fim de buscar alternativas para a redução da hidrofílicidade e, principalmente, para que as espumas sejam estáveis quando expostas sob diferentes condições de umidade.

Por fim, a degradação das espumas contendo 30 % (m/m) de amido modificado foi avaliada, qualitativamente, a fim de verificar como o uso desse tipo de amido para o desenvolvimento das espumas influencia na desintegração dos materiais. Foi escolhida a formulação contendo 30 % (m/m) de amido modificado, para ambos graus de substituição, tendo em vista ser a máxima quantidade de amido modificado, dentre as quantidades testadas, que permitiu a formação de espumas mais homogêneas. Essa formulação também apresentou maior reprodutibilidade dos experimentos do que no desenvolvimento de espumas contendo 40 % (m/m) de amido modificado, as quais foram difíceis de formar. Na

Figura 4.26 estão apresentadas as imagens das espumas durante o ensaio de degradação.

Figura 4.26 - Degradação das espumas 30 % (m/m, sob a massa total de amido) de amido de mandioca acetilado com grau de substituição de: a) 0,5 e b) 1,5, adicionado na formulação com 24 % de película de amendoim e 13 % de glicerol.



A partir das imagens foi possível observar que não houve diferença no tempo de degradação para as amostras, independente do grau de substituição do amido de mandioca modificado utilizado para o desenvolvimento das espumas. O início da desintegração das amostras foi observado após 14 dias em contato com solo, sendo que após 21 dias não foi mais possível distinguir amostra e solo.

Com base nos resultados obtidos, é possível inferir que o uso de 30 % (m/m) de amido acetilado com grau de substituição de 0,5 e 1,5 nas espumas contendo 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol influenciou na degradação dos materiais. Para a espuma desenvolvida a partir dessa mesma formulação (24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol), empregando amido de mandioca nativo, não foi possível diferenciar amostra e solo após 28 dias, conforme apresentado na seção 4.3.3.8. A degradação mais rápida das espumas contendo amido acetilado pode ser relacionado à presença de grupos acetila. Colussi et al. (2017) observaram que filmes contendo amido de arroz acetilado apresentaram maior taxa de liberação de CO₂ em comparação aos filmes desenvolvidos a partir de amido de arroz nativo. A maior biodegradação dos filmes de amido de arroz acetilado foi relacionada à presença de grupos acetila, que podem reduzir as interações inter e intramoleculares promovidas pelas ligações de hidrogênio. Isso permite a entrada e manutenção da água e facilita da ação dos microrganismos do solo (COLUSSI et al., 2017).

Conforme observado, o uso da mistura de amido nativo e amido modificado por acetilação, com graus de substituição de 0,5 e 1,5, não resultou em significativas melhorias na hidrofiliabilidade das espumas. Destaca-se ainda que o uso do amido acetilado, principalmente com maior grau de substituição (1,5), resultou em dificuldades para a formação das espumas. É importante considerar também o consumo de energia necessária, devido ao tempo e aquecimento para a ocorrência da reação, a grande quantidade de reagentes para a realização da modificação do amido e ainda a dificuldade em se obter maiores quantidades do amido acetilado em uma batelada, em escala laboratorial. Diante disso a modificação do amido de mandioca por acetilação, a partir da metodologia utilizada neste estudo, embora tenha sido eficaz, pode ser considerada como uma alternativa não vantajosa para o posterior desenvolvimento das espumas propostas.

Sendo assim, na seguinte etapa deste estudo, foi avaliado o desenvolvimento e a aplicação de revestimentos à base de cera de abelha na hidrofiliabilidade das espumas controle e otimizada desenvolvidas.

4.5 ETAPA V – APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE CERA NAS ESPUMAS

Nesta etapa serão apresentados os resultados, primeiramente, para a seleção do solvente que resultou em espumas revestidas com menor capacidade de absorção de água, maior homogeneidade do revestimento na superfície da espuma e melhor processabilidade durante a preparação da solução para o revestimento. Para essa primeira parte, serão apresentados os resultados obtidos após a aplicação do revestimento, desenvolvido utilizando diferentes solventes (acetato de etila, acetona, etanol e hexano), apenas para a formulação controle (sem adição da película de amendoim).

Após a definição do solvente a ser utilizado, serão apresentados os resultados das espumas revestidas em relação às propriedades colorimétricas, capacidade de absorção de água para diferentes tempos de contato (1, 10, 20, 30 e 60 min), morfologia da superfície dos materiais, estrutura química, isothermas de sorção de umidade, propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios de flexão após acondicionamento em diferentes condições de umidade relativa (52 e 90 %), ângulo de contato e análise qualitativa da degradação. Serão apresentados os resultados das espumas controle e otimizada revestidas em comparação aos resultados dessas mesmas espumas sem a aplicação do revestimento.

4.5.1 Definição do solvente utilizado para o desenvolvimento das soluções de revestimento

Primeiramente, foram avaliados o uso de diferentes solventes (acetato de etila, acetona, etanol e hexano) para o desenvolvimento das soluções contendo cera de abelha e posterior revestimento das espumas desenvolvidas a partir da formulação controle. As soluções para revestimento foram preparadas com concentração de 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente, definido a partir de testes preliminares. Na Tabela 4.20 estão apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de capacidade de absorção de água para o tempo de 30 min das amostras controle revestidas com solução de cera de abelha e diferentes solventes.

Tabela 4.20 - Capacidade de absorção de água, no tempo de 30 min, das espumas revestidas a partir de uma solução com 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente (acetona, acetato de etila, etanol ou hexano).

Solvente utilizado	CAA (30 min)
Sem revestimento	245 ± 57 ^a
Acetato de etila	44 ± 4 ^a
Acetona	7 ± 2 ^c
Etanol	20 ± 6 ^b
Hexano	11 ± 3 ^c

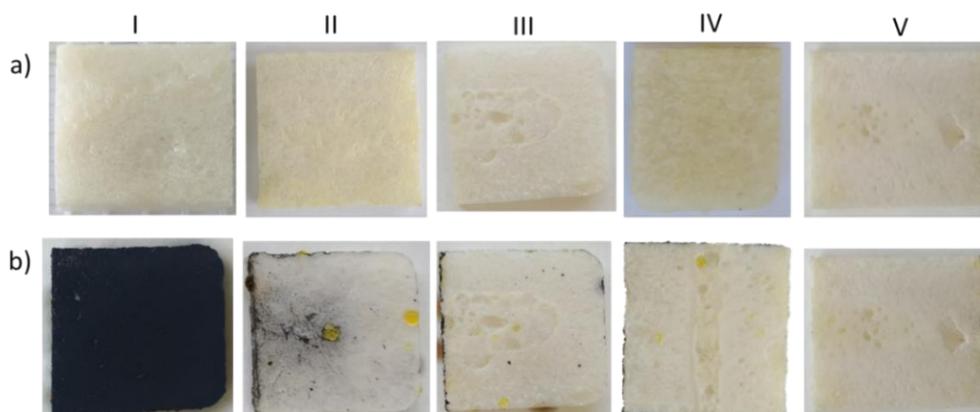
Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias, $p < 0,05$. Média ± desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

Amostra controle sem revestimento: CAA (30 min) = 245 ± 57 %.

As espumas revestidas apresentaram significativa redução na capacidade de absorção de água, para o tempo de 30 min, em comparação à amostra controle sem revestimento (CAA_{30 min} = 245 ± 57 %). Os menores valores de CAA foram obtidos para as espumas controle revestidas a partir de soluções contendo acetona e hexano como solventes. Essa redução na CAA permitiu que as espumas permanecessem estáveis após o contato com a água pelo tempo de 30 min. Ao comparar os dois solventes (acetona e hexano), o hexano apresentou os melhores resultados associados à reprodutibilidade e uniformidade do revestimento.

Na Figura 4.27 estão apresentadas as imagens das espumas revestidas a partir das soluções com diferentes solventes e das espumas revestidas após testes qualitativos de imersão das amostras em solução de iodo.

Figura 4.27 - Imagem das amostras controle: a) revestidas com diferentes solventes e b) após a imersão em solução de iodo. A solução de revestimento foi composta por 20 g de cera de abelha/100 mL de solvente: I – controle (sem revestimento), II – acetato de etila, III – acetona, IV – etanol e V – hexano.



Testes qualitativos utilizando a solução de iodo foram realizados, uma vez que o iodo reage imediatamente com o amido, alterando sua coloração para azul, conforme pode ser observado na espuma controle sem revestimento (Figura 4.27b-I). As amostras revestidas com solução contendo acetato de etila como solvente resultaram em cobertura incompleta da espuma, conforme pode ser observado pelas regiões de coloração mais escura nas espumas (Figura 4.27b-II). A insuficiente cobertura dessas amostras resultou em maiores valores de CAA em comparação ao uso de hexano e acetona como solventes. Embora os valores de CAA sejam menores em relação à amostra não revestida, essas espumas utilizando acetato de etila como solvente não permaneceram estáveis após o tempo de 30 min de contato com a água.

As amostras revestidas com solução contendo acetona apresentaram regiões não uniformes, onde ocorreu o acúmulo de cera e formação de bolhas, provavelmente associado à evaporação desse solvente (Figura 4.27a-III). Além disso o baixo ponto de ebulição da acetona (56,5 °C) dificultou o preparo das soluções, tendo em vista que foi necessário o uso de maior temperatura para a completa fusão da cera de abelha.

O etanol não foi considerado um solvente adequado, tendo em vista que não houve uma boa compatibilidade com a cera de abelha. Imediatamente após cessar a agitação magnética, mesmo sob aquecimento, ocorreu a formação de gotículas de óleo na solução o que resultou em dificuldades de reprodutibilidade além de dificuldades na aplicação do revestimento. Essa não compatibilidade entre os dois componentes pode ter influenciado ainda na formação da camada espessa com aspecto rugoso de revestimento na superfície da espuma, uma vez que foram claramente observadas regiões em que houve o acúmulo de cera na superfície dos materiais. Mesmo que esse revestimento não tenha sido uniforme na amostra, o acúmulo de cera observado pode ter contribuído para a redução da CAA.

As espumas revestidas a partir da solução contendo hexano como solvente apresentaram um revestimento uniforme, cobrindo toda a superfície da espuma (Figura 4.27b-V). A preparação da solução de revestimento contendo hexano apresentou ainda uma boa reprodutibilidade, em comparação aos demais solventes analisados, o que facilita o processamento. A compatibilidade entre o hexano e a

cera de abelha ocorre provavelmente devido à baixa polaridade desses compostos orgânicos, conforme observado na Tabela 2.7.

Cabe destacar ainda que foram realizados testes utilizando uma mistura de cera de abelha e óleo essencial de laranja. O óleo essencial de laranja foi testado, tendo em vista a presença do componente D-limoneno em sua composição, o qual tem sido amplamente avaliado como um biossolvente. No entanto, após o revestimento a espuma apresentou um forte odor característico de laranja e coloração amarelo forte. Além disso, o revestimento não apresentou uniformidade e os valores de capacidade de absorção de água foram mais elevados ($50 \pm 2\%$) do que para os outros solventes avaliados.

Foi avaliado também o uso da mistura de ácido esteárico e cera de abelha. A solução obtida após a fusão desses dois componentes foi adequada para a aplicação do revestimento, no entanto o revestimento nas amostras não ficou uniforme, além de apresentar um desprendimento da amostra após a secagem.

Então, com base nos resultados encontrados, foi selecionado o hexano como solvente para a preparação dos revestimentos e para as posteriores caracterizações. Essas caracterizações são principalmente relacionadas à avaliação da alteração da hidrofobicidade e análise qualitativa da degradação das espumas após a aplicação desses revestimentos.

4.5.2 Propriedades das espumas de amido revestidas com solução à base de cera de abelha

Após a definição pela utilização do hexano como solvente no preparo das soluções para revestimento, as espumas controle e otimizadas foram revestidas com solução contendo 20 g de cera de abelha/100 mL de hexano e, posteriormente, foram caracterizadas em relação à análise colorimétrica, capacidade de absorção de água, morfologia, estrutura química, isotermas de sorção de umidade, propriedades mecânicas após acondicionamento em diferentes umidades relativas (52 e 90 %), ângulo de contato e análise qualitativa da degradação. Os resultados obtidos são apresentados em comparação às mesmas espumas (controle e otimizada) sem a presença do revestimento.

Na Tabela 4.21 estão apresentados os parâmetros de cor das espumas controle e otimizada com e sem revestimento, a fim de avaliar se houve alteração na coloração das amostras com a aplicação do revestimento à base de cera de abelha.

Tabela 4.21 - Parâmetros de cor das espumas controle e otimizada, com e sem revestimento à base de cera de abelha.

	L*	a*	b*	ΔE	C_{ab}^*	$h_{ab} (^{\circ})$	Imagem das amostras
Controle sem revestimento	79 \pm 2 ^a	0,7 \pm 0,3 ^b	10,7 \pm 0,7 ^b	17 \pm 2 ^b	10,7 \pm 0,7 ^b	87 \pm 1 ^a	
Controle com revestimento	80 \pm 2 ^a	0,7 \pm 0,2 ^b	10,7 \pm 0,6 ^b	17 \pm 2 ^b	10,7 \pm 0,6 ^b	86 \pm 1 ^a	
Otimizada sem revestimento	44 \pm 1 ^b	11,9 \pm 0,6 ^a	14,9 \pm 0,4 ^a	54 \pm 1 ^a	19,0 \pm 0,4 ^a	51 \pm 2 ^b	
Otimizada com revestimento	44 \pm 2 ^b	11,2 \pm 0,4 ^a	15,3 \pm 0,7 ^a	54 \pm 2 ^a	19,0 \pm 0,7 ^a	54 \pm 1 ^b	

*Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias do parâmetro avaliado, $p < 0,05$. Média \pm desvio padrão para dez replicatas.

A aplicação do revestimento não resultou em influência significativa nos parâmetros de cor das espumas, ao passo que a formulação utilizada para o desenvolvimento da espuma otimizada resultou em maior influência nesses parâmetros. Isso pode ser relacionado principalmente à coloração intrínseca da película de amendoim utilizada nas espumas otimizadas. A luminosidade (L^*) das espumas reduziu com a adição da película de amendoim e as coordenadas de cromaticidade a^* e b^* aumentaram. Foi observado também o aumento na intensidade da cor das espumas otimizadas, a partir do parâmetro C_{ab}^* e aumento na diferença total de cor, em relação às amostras controle. A partir das imagens das amostras, inseridas juntamente na Tabela 4.21, é possível observar as principais alterações de cor da espuma otimizada, em comparação à amostra controle.

Quanto à capacidade de absorção de água foi analisado o efeito do revestimento à base de cera de abelha para diferentes tempos de contato com água destilada (1, 10, 20, 30 e 60 min), conforme apresentado na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Capacidade de absorção de água das espumas controle e otimizada, sem e com revestimentos à base de cera de abelha, nos tempos de 1 a 60 min.

Tempo (min)	Capacidade de absorção de água (CAA, %)			
	Controle	Controle com revestimento	Otimizada	Otimizada com revestimento
1	24 ± 2 ^{cA}	0,4 ± 0,1 ^{dC}	15 ± 3 ^{dB}	0,5 ± 0,1 ^{cC}
10	102 ± 27 ^{bcA}	4 ± 1 ^{cC}	48 ± 7 ^{cB}	2,2 ± 0,6 ^{cC}
20	157 ± 10 ^{bcA}	7 ± 3 ^{bC}	62 ± 7 ^{bB}	5 ± 1 ^{bC}
30	245 ± 57 ^{bA}	11 ± 3 ^{bC}	67 ± 7 ^{bB}	8 ± 2 ^{aC}
60	519 ± 172 ^{aA}	17 ± 3 ^{aC}	88 ± 13 ^{aB}	11 ± 3 ^{aC}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias para a mesma formulação; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias para o mesmo tempo avaliado; $p < 0,05$. Média ± desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

A partir dos resultados obtidos foi possível observar a redução da absorção de água das espumas revestidas a partir da solução contendo cera de abelha. Essa redução foi observada tanto para as espumas desenvolvidas a partir da formulação otimizada, quanto para as espumas desenvolvidas a partir da formulação controle, contendo revestimento. Após o tempo de 60 min, a espuma controle sem revestimento apresentou um alto de valor de absorção de água de 519 ± 172 %, enquanto que, após o revestimento, a absorção de água por essas amostras reduziu para 17 ± 3 %. As espumas controle sem revestimento apresentaram ainda acentuada deformação após o tempo de 60 min, o que dificultou a retirada da amostra da água e a determinação da sua massa. Cabe destacar que ambas as espumas revestidas (controle e otimizada) não apresentaram deformações dimensionais e nem alterações no aspecto após os tempos de contato com a água analisados.

A capacidade de absorção de água das espumas controle e otimizada revestidas com solução contendo cera de abelha não apresentaram diferença significativa para os tempos avaliados. Isso indica que para esses testes foi o revestimento à base de cera de abelha que proporcionou maior influência na redução da absorção de água do que a formulação da espuma.

As espumas revestidas obtidas neste estudo apresentaram menor capacidade de absorção de água do que espumas desenvolvidas recentemente a partir de diferentes formulações. Hassan, Tucker e Le guen (2020) desenvolveram espumas contendo cera de carnaúba na formulação (5,2 g/146 g de amido), celulose (48,8 g/146 g de amido) e amido de batata reticulado com diferentes concentrações de ácido cítrico (1, 3 e 5 %, m/m), as quais apresentaram absorção de água após 10 min de 73,2, 62,9 e 62,6 %, respectivamente. Espumas à base de amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar (10 %, m/m) e diferentes concentrações de óleo essencial de orégano (2, 4, 6 e 8 %, m/m) apresentaram capacidade de absorção de água após 30 min na faixa de 257 a 324 % (KETKAEW et al., 2017). Espumas de amido de milho reticulado com glicol, caulim, fibras de casca de milho e cera de abelha (cada um dos componentes adicionados na proporção de 10 %, m/m, sob a massa de amido) apresentaram capacidade de absorção de água de aproximadamente 10 %, após 1 min de contato com água destilada (POLAT et al., 2013).

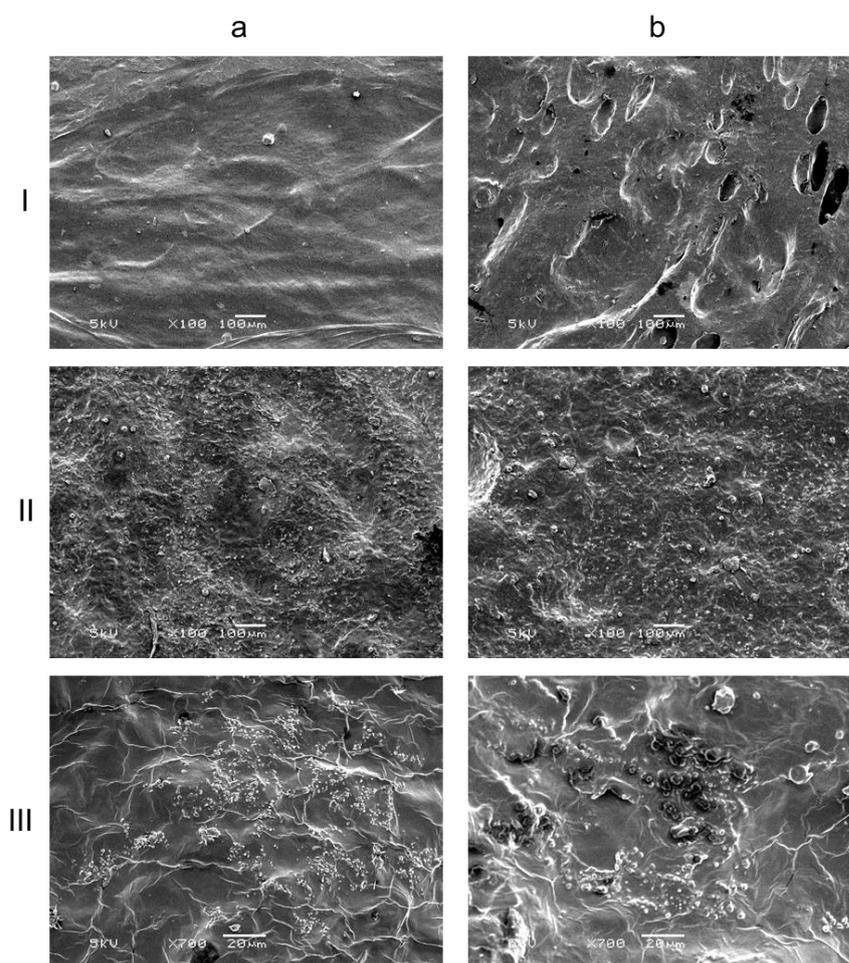
Espumas à base de amido de batata revestidas com soluções de PLA em concentrações de 2, 4 e 6 % (m/v, em 50 mL de clorofórmio) apresentaram absorção de água de 113, 79 e 56 %, após 40 min (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2018). Espumas de diferentes amidos (batata, mandioca e milho) revestidas com solução de quitosana apresentaram média de absorção de água de 140 % após 40 min de contato com água (BERGEL; DA LUZ; SANTANA, 2017).

A partir do exposto, destaca-se a eficácia do revestimento à base de cera de abelha nas espumas para a redução da capacidade de absorção de água, sendo que os valores obtidos nesse estudo foram menores do que os encontrados na literatura. Além disso, é importante mencionar que as espumas revestidas nessa condição permaneceram estáveis após 60 min de contato com água destilada.

Na Figura 4.28 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV da superfície das espumas controle e otimizada revestidas a partir da solução contendo cera de abelha. Ao analisar a superfície de ambas as espumas, com um aumento de 100x (Figura 4.28-II), não foi possível notar diferenças nas superfícies das amostras, mesmo que tenham sido desenvolvidas a partir de diferentes formulações (controle e otimizada). Esse fato está em concordância com os resultados obtidos em relação à capacidade de absorção de água das espumas revestidas. A superfície da espuma

otimizada com revestimento (Figura 4.28-II,b), quando observada nesse aumento, foi mais uniforme do que a espuma otimizada sem a presença do revestimento (Figura 4.28-I,b). Esse comportamento foi similar ao observado por Reis et al. (2018) para espumas de amido de mandioca e PLA revestidas a partir de emulsões à base de cera de abelha, que resultou na obtenção de materiais com a superfície mais uniforme.

Figura 4.28 - Morfologia da superfície das espumas: a) controle e b) otimizada. I – MEV da superfície das espumas sem revestimento com um aumento de 100x. II e III – MEV da superfície das espumas com revestimento à base de cera de abelha, aumento de 100x e 700x, respectivamente. Voltagem de aceleração: 5 kV.

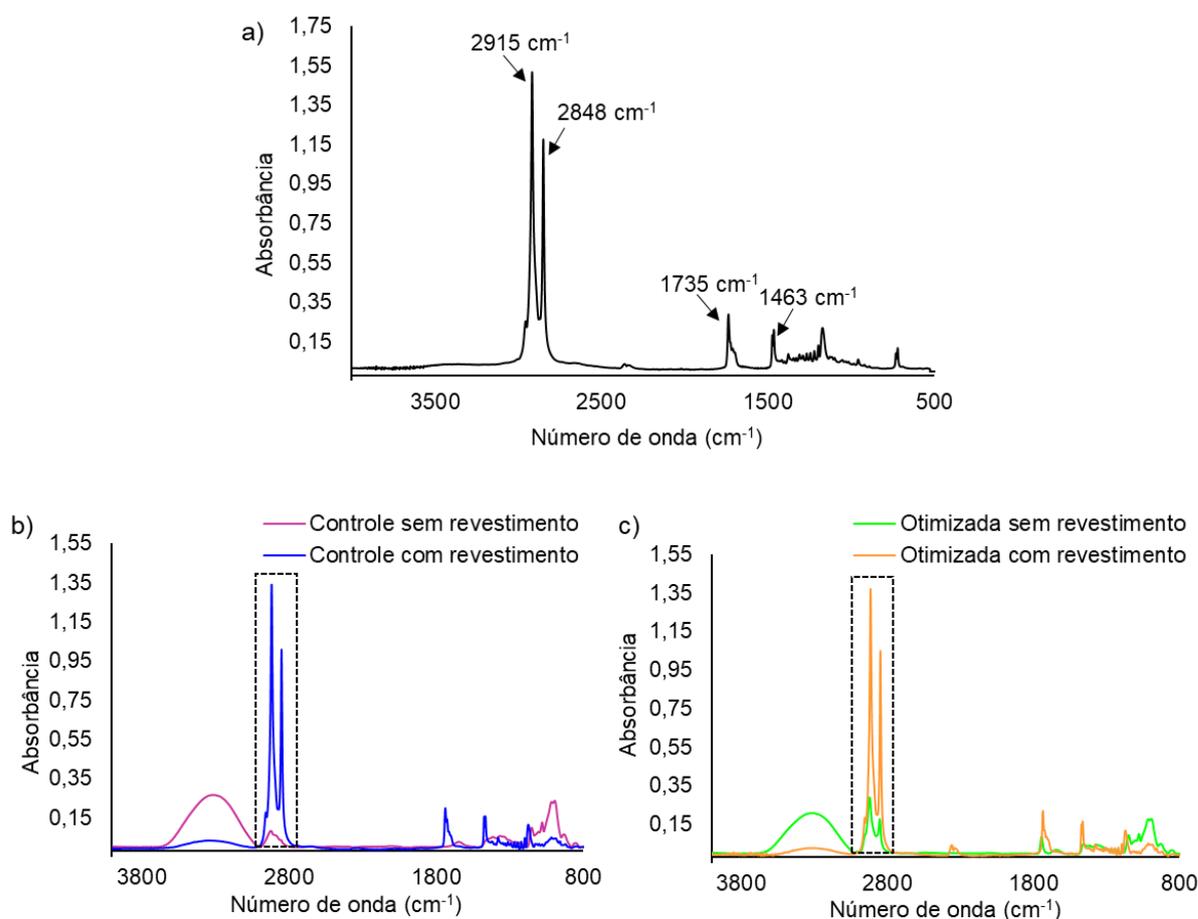


Ao observar as superfícies com um aumento de 700x (Figura 4.28-III), foi possível notar algumas diferenças na superfície das espumas controle e otimizada revestidas. A superfície da espuma otimizada revestida apresentou regiões em que houve o acúmulo de cera de abelha. Isso pode ter ocorrido devido à presença de imperfeições na superfície dessa amostra, conforme Figura 4.28-Ib e discutido na

Seção 4.3.3.2. Embora foram observados alguns prováveis pontos de acúmulo de cera de abelha na superfície das espumas, destaca-se que o revestimento permitiu o recobrimento dos materiais, principalmente da espuma otimizada, reduzindo os defeitos superficiais dessas amostras. Sendo assim, o revestimento à base de cera de abelha pode ser uma barreira eficaz contra umidade, o que foi ratificado pelos resultados obtidos para a capacidade de absorção de água, para diferentes tempos de contato com a água.

Na Figura 4.29 estão apresentados os espectros de FTIR da cera de abelha, das espumas controle e otimizada revestidas, e das espumas (controle e otimizada) sem a presença do revestimento.

Figura 4.29 – FTIR: a) cera de abelha e das espumas: b) controle e c) otimizada, antes e após a aplicação do revestimento à base de cera de abelha.



A banda observada em aproximadamente 1465 cm⁻¹ no espectro da cera de abelha (Figura 4.29-a) é relacionada a vibrações de hidrocarbonetos (ZIMNICKA;

HACURA, 2006). Ácido carboxílico está presente na composição da cera de abelha conforme a banda observada em 1735 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C=O dos grupos carboxílicos. Bandas observadas no espectro da cera de abelha, em 1463 cm^{-1} podem ser relacionadas à vibração de flexão em alcanos das ligações $-\text{CH}_3$ (LIM et al., 2015; MUSCAT et al., 2013).

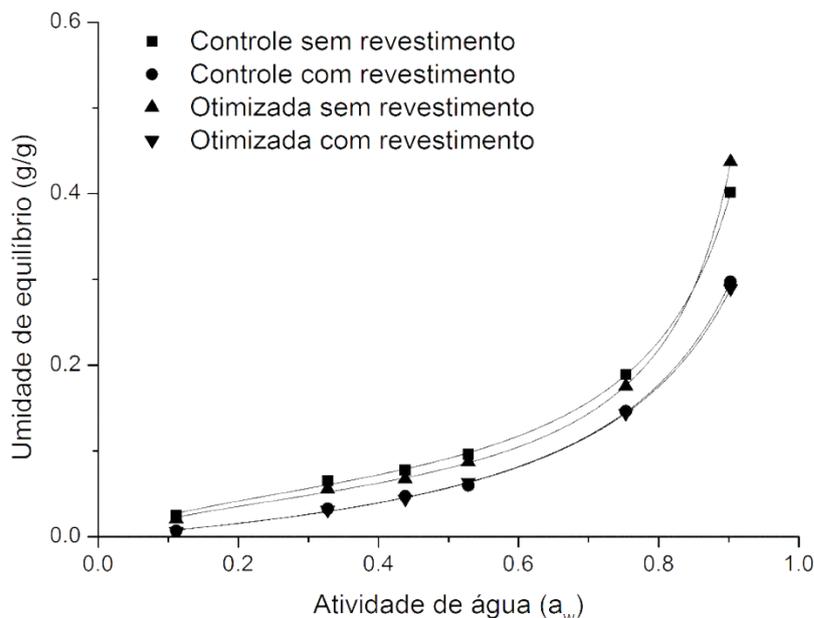
A principal alteração observada no espectro das espumas revestidas (Figura 4.29-b,c) foi o aumento da intensidade das bandas em 2915 e 2848 cm^{-1} , observadas nos espectros da cera de abelha. Essas bandas podem ser relacionadas ao estiramento simétrico da ligação C-H em alcanos e estiramento C-H de aldeídos presentes na cera de abelha (SAURABH et al., 2016).

Os espectros das espumas revestidas apresentaram menor absorvância na região da banda característica de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) livres e ligados através de ligações de hidrogênio intra e intermolecularmente ($3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$). A redução na intensidade da banda nessa região do espectro pode ser atribuída à maior hidrofobicidade do material e menor disponibilidade de grupos $-\text{OH}$ para formar ligações de hidrogênio com a água. Essa afirmação está em concordância com os resultados observados para a capacidade de absorção de água apresentados anteriormente. Vale ressaltar que os espectros das espumas revestidas, independente da formulação, foram similares ao espectro da cera de abelha. Isso pode ser relacionado à técnica utilizada para obtenção desses espectros (ATR-FTIR) a partir da utilização de pedaços das espumas. Essa observação também indica que ocorreu a formação de uma camada de recobrimento de cera de abelha homogênea nas espumas, assim como observado a partir da análise da superfície das amostras por MEV.

A influência do revestimento à base de cera de abelha na hidrofiliidade dos materiais foi avaliada também a partir das isotermas de sorção de umidade. A presença do revestimento resultou na redução da umidade de equilíbrio das espumas revestidas em comparação às amostras não revestidas, conforme apresentado na Figura 4.30. Assim como observado a partir dos resultados obtidos para a capacidade de absorção de água, os teores de umidade de equilíbrio das amostras controle e otimizada revestidas foram similares em todas as condições de umidade relativa avaliadas. Esse comportamento foi diferente do observado para as amostras não revestidas, sendo que em menores umidades relativas as amostras

controle apresentaram maior umidade de equilíbrio enquanto que para maiores umidades relativas (90 %) a amostra otimizada apresentou maior teor de umidade.

Figura 4.30 - Ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das espumas controle e otimizada sem e com revestimento à base de cera de abelha, a 25 °C.



Na Tabela 4.23 estão apresentados os parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais das espumas controle e otimizada com e sem aplicação do revestimento à base de cera de abelha. As espumas revestidas apresentaram aumento do valor da umidade de monocamada e redução dos valores dos parâmetros C e K, em relação às espumas não revestidas. O aumento no valor de monocamada também foi observado para filmes à base de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) e cera de abelha (KLANGMUANG; SOTHORNVIT, 2016) e para filmes à base de quitosana e diferentes concentrações de cera de abelha (1 – 10 %) (MARQUES, 2012).

De acordo com Blahovec (2004), quando os parâmetros do modelo de GAB são $0 < K \leq 1$ e $0 \leq C \leq 2$, a isoterma é do tipo III, segundo a classificação de Brunauer (BRUNAUER et al., 1940). As isotermas das amostras controle e otimizada sem revestimento são classificadas como do tipo II, conforme detalhado na seção 4.3.3.6. Uma vez que os parâmetros C e K são relacionados à entalpia de sorção de água na monocamada e ao calor de sorção na multicamada, respectivamente, a

redução nesses parâmetros sugere que as interações entre a água e os componentes da matriz, na presença de cera de abelha, são mais fracas em comparação às amostras sem revestimento.

Tabela 4.23 - Parâmetros do modelo de GAB ajustado aos dados experimentais de umidade de equilíbrio, a 25 °C, das espumas controle e otimizada com e sem revestimento à base de cera de abelha, e respectivos valores de R².

Parâmetros	Controle	Controle com revestimento	Otimizada	Otimizada com revestimento
X_m (g/g)	0,056 ± 0,002	0,067 ± 0,011	0,047 ± 0,001	0,069 ± 0,005
C	6,4 ± 1,1	1,1 ± 0,3	6,1 ± 1,1	1,0 ± 0,1
K	0,958 ± 0,005	0,902 ± 0,020	0,990 ± 0,003	0,893 ± 0,009
R ²	0,9994	0,9992	0,9997	0,9998

X_m = umidade de monocamada (g/g sólidos secos).

C = constante de Guggenheim relacionada ao calor de sorção da primeira camada.

K = constante relacionada às propriedades das moléculas nas multicamadas.

Média ± desvio padrão para três replicatas.

Após observar que a presença de revestimento à base de cera de abelha alterou significativamente a hidrofobicidade das espumas, é importante investigar como essa alteração reflete nas propriedades mecânicas dos materiais quando armazenados em diferentes condições de umidade relativa. Na Tabela 4.24 estão apresentadas as propriedades mecânicas das amostras revestidas em comparação às amostras não revestidas após acondicionamento em condições de umidade relativa de 52 e 90 %.

A aplicação de revestimentos à base de cera de abelha nas espumas, tanto na controle, quanto na otimizada, não influenciou nas propriedades mecânicas de flexão das amostras de mesma formulação após acondicionamento em umidade relativa de 52 %, uma vez que não houve diferença significativa nos parâmetros avaliados.

Ao analisar as propriedades mecânicas das espumas após acondicionamento em umidade relativa de 90 %, foram observadas alterações significativas nas propriedades mecânicas em comparação aos resultados obtidos após acondicionamento em menor umidade relativa (52 %). A amostra controle sem revestimento apresentou alterações nas propriedades mecânicas, observadas a partir da redução da resistência à flexão e do módulo de elasticidade aliado ao

aumento da elongação, provavelmente devido ao efeito plastificante da umidade adsorvida pela amostra. Durante a realização dos ensaios, foi possível notar a influência da alta absorção de umidade das amostras controle sem revestimento, o que dificultou o manuseio.

Tabela 4.24 - Propriedades mecânicas de flexão das espumas controle e otimizada sem e com revestimento à base de cera de abelha, após acondicionamento em diferentes condições de umidade relativa de 52 ± 5 e 90 ± 5 %.

Amostras	Após acondicionamento em umidade relativa de 52 %			Após acondicionamento em umidade relativa de 90 %		
	Resistência à flexão (MPa)	Elongação na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Elongação na flexão (%)	Módulo de elasticidade na flexão (MPa)
Controle	$4,2 \pm 0,7^{aA}$	$2,2 \pm 0,5^{aB}$	252 ± 44^{aA}	$0,5 \pm 0,1^{bB}$	$>5^{aA}$	24 ± 8^{bB}
Controle com revestimento	$4,7 \pm 1,3^{aA}$	$2,3 \pm 0,8^{aA}$	267 ± 52^{aA}	$2,4 \pm 0,8^{aB}$	$2,7 \pm 0,3^{bA}$	125 ± 34^{aB}
Otimizada	$3,9 \pm 0,5^a$	$1,6 \pm 0,3^b$	276 ± 43^a	-	-	-
Otimizada com revestimento	$3,8 \pm 0,5^{aA}$	$1,3 \pm 0,3^{bB}$	298 ± 73^{aA}	$1,7 \pm 0,5^{aB}$	$2,2 \pm 0,4^{cA}$	121 ± 36^{aB}

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as médias para o mesmo parâmetro avaliado; Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre as médias para a mesma formulação; $p < 0,05$. Média \pm desvio padrão para, pelo menos, cinco replicatas.

As propriedades mecânicas da espuma otimizada sem revestimento não puderam ser determinadas após acondicionamento em umidade relativa de 90 %. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de que essas amostras apresentaram alta umidade de equilíbrio nessa condição de atividade de água, até mesmo maior do que as amostras controle, conforme observado pelas isotermas de sorção de umidade (seção 4.3.3.6). As amostras otimizadas sem revestimento perderam estabilidade mecânica e, devido a isso, escorregaram dos apoios durante a realização dos ensaios, não sendo possível a obtenção dos dados.

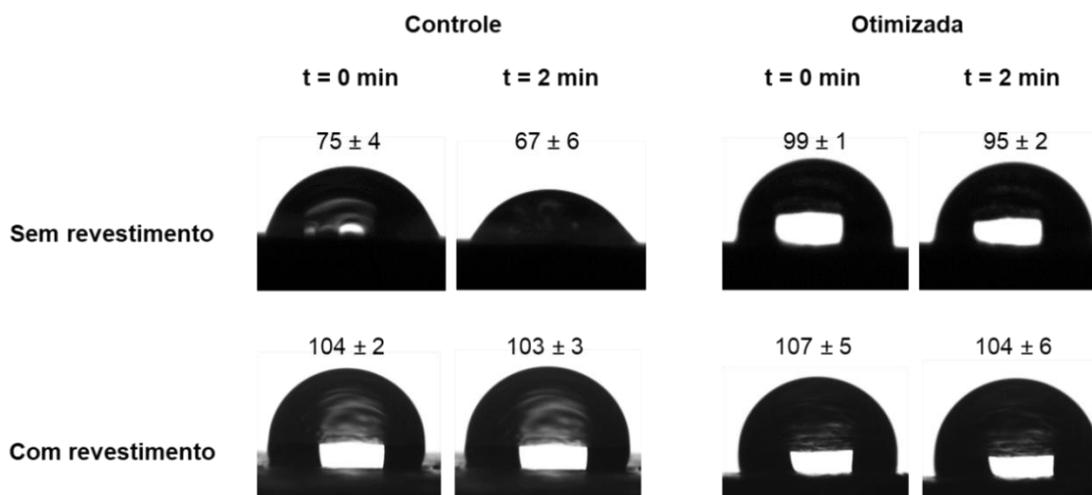
Em relação às amostras revestidas, foi possível notar algumas alterações nas propriedades mecânicas das espumas após acondicionamento em umidade relativa de 90 %, tais como redução na resistência à flexão e no módulo de elasticidade e aumento da elongação. Esses resultados corroboram com o efeito plastificante que

a água pode exercer nesses materiais devido à maior umidade de equilíbrio em comparação com a condição de umidade relativa de 52 %. Embora tenham ocorrido alterações nas propriedades mecânicas das espumas, após acondicionamento em umidade relativa de 90 %, essas alterações não afetaram visualmente as amostras e nem seu manuseio.

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, as espumas revestidas a partir de solução contendo cera de abelha apresentaram importantes melhorias em termos da hidrofobicidade, o que amplia a aplicação desses materiais. As espumas apresentaram estabilidade quando expostas sob diferentes condições de umidade, sem apresentar alterações dimensionais, além de exibirem significativas reduções nos valores de absorção de água em condições extremas, como absorção de água no tempo de 60 min e exposição à umidade relativa de 90 %.

Para complementar a análise da hidrofobicidade dos materiais propostos, na Figura 4.31 estão apresentados as imagens e os valores do ângulo de contato das amostras imediatamente após a aplicação da gota de água destilada e após 2 min dessa aplicação.

Figura 4.31 - Ângulo de contato ($^{\circ}$) das espumas (controle e otimizada) antes e após a aplicação do revestimento contendo cera de abelha.



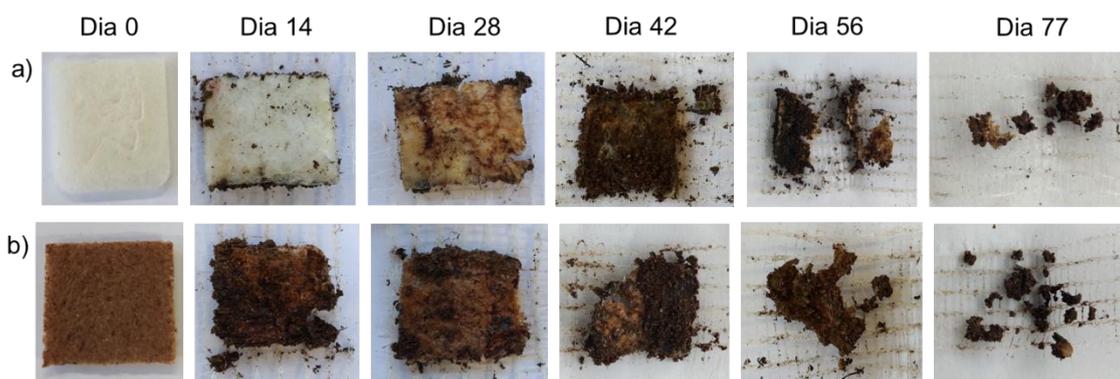
As espumas revestidas apresentaram aumento no ângulo de contato, o qual foi mais acentuado na espuma controle revestida em comparação à otimizada. Para a espuma controle revestida não foi observada mudança de comportamento da gota de água na superfície da espuma com o tempo, uma vez que o ângulo de contato permaneceu praticamente inalterado após 2 min, diferente da redução observada na

espuma controle sem revestimento. Em relação à espuma otimizada revestida houve um pequeno aumento no ângulo de contato com a aplicação do revestimento e não apresentou alterações após o tempo de 2 min. Hassan et al. (2019) encontraram ângulo de contato na faixa de 102,3 – 120,7 ° e 99,7 – 120,8 °, nos tempos de 0 e 240 s, respectivamente para espumas à base de amido de batata, celulose, cera de carnaúba e diferentes concentrações de PLA (0 a 9,72 %).

Assim como o encontrado para os resultados de capacidade de absorção de água e isothermas de sorção de umidade, na presença do revestimento contendo cera de abelha, os resultados obtidos para o ângulo de contato foram similares para ambas formulações das espumas (controle e otimizada), ratificando a conclusão de que o revestimento resultou em maior efeito nessas propriedades.

Ao observar a alteração da hidrofiliabilidade das espumas revestidas, é importante avaliar como essa alteração influencia na degradação desses materiais. Conforme discutido anteriormente, as espumas controle e otimizada, sem revestimento, apresentaram degradação após 49 e 28 dias, respectivamente. Na Figura 4.32 estão apresentadas as imagens das amostras revestidas após diferentes períodos de tempo durante os ensaios de degradação.

Figura 4.32 - Imagens das amostras das espumas a) controle e b) otimizada com revestimento à base de cera de abelha durante os ensaios de degradação.



Assim como observado para as demais propriedades analisadas, as espumas controle e otimizada com revestimentos à base de cera de abelha apresentaram comportamento de degradação similar. A desintegração das espumas revestidas foi mais visível após 56 dias. Após 77 dias, as amostras apresentaram alta desintegração, dificultando a análise visual para diferenciar a amostra e o solo. Sendo assim, considera-se que as amostras controle e otimizada revestidas

apresentaram maior tempo para a degradação, sendo de 77 dias para ambas. A redução na taxa de degradação das espumas revestidas pode ser relacionada à menor hidrofiliabilidade desses materiais. Embora a desintegração das espumas revestidas tenha sido mais lenta do que das espumas não revestidas, esses materiais podem ainda ser considerados biodegradáveis. Diversas regulamentações nacionais e internacionais mencionam que o tempo de análise de biodegradação de polímeros é de até 180 dias.

A partir dos resultados encontrados, considera-se que a aplicação de revestimentos à base de cera de abelha em espumas de amido desenvolvidas a partir de diferentes formulações foi uma das alternativas mais promissoras, dentre as propostas neste estudo, para a redução da hidrofiliabilidade desses materiais. A redução da hidrofiliabilidade observada pode ampliar a aplicação das espumas de amido em diferentes condições, além de manter a sua degradação.

Dessa forma, os materiais revestidos propostos podem ser uma alternativa ao uso do EPS para diferentes aplicações. Algumas possíveis aplicações desses materiais podem ser como embalagens para alimentos (observadas as regulamentações para o desenvolvimento das formulações das espumas), como materiais de preenchimento e de proteção, vasos para plantas, entre outros.

Tendo em vista que a aplicação do revestimento contendo cera de abelha foi considerada a alternativa mais eficaz, estudos futuros podem ser desenvolvidos a fim de avaliar o uso de biossolventes em substituição ao hexano para o desenvolvimento dos revestimentos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A partir do desenvolvimento deste estudo verificou-se que a película de amendoim pode ser utilizada como um componente para o desenvolvimento das espumas à base de amido. Dessa forma, um planejamento de misturas de três componentes (amido de mandioca, película de amendoim e glicerol), com restrições nas proporções, foi utilizado a fim de avaliar a influência da concentração de cada componente, bem como suas interações nas propriedades mecânicas de flexão e na capacidade de absorção de água das espumas desenvolvidas. Observou-se que a interação entre amido de mandioca e película de amendoim contribuiu para a redução da capacidade de absorção de água das espumas obtidas.

Após análise dos resultados, foi otimizada uma formulação que resultasse em espumas com menor hidrofiliabilidade, mais resistente e mais flexível, empregando a função desejabilidade. A formulação otimizada consistiu em 24 % (m/m) de película de amendoim e 13 % (m/m) de glicerol, sob a massa de sólidos (amido de mandioca + película de amendoim). Os resultados obtidos experimentalmente para as espumas otimizadas foram similares aos preditos pelos modelos propostos, validando-os para as restrições analisadas. As espumas otimizadas apresentaram significativa redução na hidrofiliabilidade, observada pelos resultados de capacidade de absorção de água no tempo de 30 min, ângulo de contato e isoterma de sorção em condições de umidade relativa menores do que 90 %, em comparação à espuma controle (sem a película de amendoim). Em relação à degradação, após 21 dias foi observada a desintegração das amostras da espuma otimizada e após 28 dias não foi mais possível detectar a diferença entre amostra e solo, em comparação a 49 dias para a amostra controle.

No intuito de melhorar a resistência à umidade das espumas à base de amido de mandioca, foi proposto uma modificação química do amido. O amido de mandioca nativo foi modificado por acetilação utilizando anidrido acético como agente acilante e ácido tartárico como catalisador. Os amidos acetilados apresentaram redução na cristalinidade, na solubilidade, no grau de inchamento e na temperatura de gelatinização. Posteriormente, o amido modificado foi adicionado na formulação otimizada, utilizando proporções de amido nativo e modificado de 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40. As espumas desenvolvidas utilizando diferentes proporções de amido acetilado foram mais rígidas e menos flexíveis do que a

espuma otimizada (apenas com amido nativo). Foi observado a redução na capacidade de absorção de água, no tempo de 30 min, apenas para as espumas com amido acetilado com grau de substituição de 0,5. As espumas desenvolvidas com amido acetilado com grau de substituição de 1,5 foram difíceis de formar, o que pode ser relacionado à redução da solubilidade e grau de inchamento em água. A redução na capacidade de absorção de água pode ser considerada pequena, uma vez que foi de $67 \pm 7 \%$ (otimizada) para $55 \pm 8 \%$ para a espuma contendo 30 % de amido acetilado com grau de substituição de 0,5. O uso de 30 % (m/m) de amido acetilado, em ambos graus de substituição, para o desenvolvimento das espumas resultou na degradação mais rápida das espumas.

Outra alternativa proposta para a redução da hidrofobicidade das espumas foi o desenvolvimento e posterior aplicação de revestimentos à base de cera de abelha. A aplicação desse tipo de revestimento resultou em significativa redução na hidrofobicidade dos materiais, observadas a partir dos resultados referentes à capacidade de absorção de água, ângulo de contato e isothermas de sorção de umidade. As espumas controle e otimizada revestidas apresentaram redução na capacidade de absorção de água, após o tempo de contato de 60 min, de 519 ± 172 e $88 \pm 13 \%$ para 17 ± 3 e $11 \pm 3 \%$, respectivamente, em comparação às mesmas amostras sem revestimento. Tendo em vista a alteração na hidrofobicidade, as espumas revestidas apresentaram degradação mais lenta do que as amostras sem revestimento, mas ainda assim permaneceram biodegradáveis.

Sendo assim, a aplicação de revestimentos à base de cera de abelha pode ser considerada como uma das mais promissoras, dentre as alternativas avaliadas neste estudo, para o desenvolvimento de espumas estáveis em diferentes condições de umidade, permitindo a aplicação desses materiais em diferentes áreas, sendo uma alternativa ao uso do EPS. Além disso, o uso de resíduos agroindustriais, como a película de amendoim, para o desenvolvimento das espumas pode propiciar uma redução de custos para a obtenção desses materiais, além de agregar valor ao resíduo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. **Papel e cartão: Determinação da capacidade de absorção de água - Método de Cobb; NBR NM ISO 535:1999**, 1999.
- ABNT. **ABNT NBR 15448-2: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio**, 2008.
- ABRAL, H. et al. Characterization of PVA/cassava starch biocomposites fabricated with and without sonication using bacterial cellulose fiber loadings. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. October 2018, p. 593–601, 2019.
- AESCHELMANN, F. et al. **Bio-based Building Blocks and Polymers Imprint Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities and Trends Order the full report Bio-based Building Blocks and Polymers**. Hürth, Germany: [s.n.]. Disponível em: <www.bio-based.eu/reports%5Cnwww.european-bioplastics.org/market>.
- AGO, M.; FERRER, A.; ROJAS, O. J. Starch-Based Biofoams Reinforced with Lignocellulose Nanofibrils from Residual Palm Empty Fruit Bunches: Water Sorption and Mechanical Strength. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 10, p. 5546–5552, 2016.
- AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 80, n. 2, p. 118–128, 2002.
- ALI, A. et al. Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 129, p. 1120–1126, maio 2019.
- ALVAREZ, V. A.; VÁZQUEZ, A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 1, p. 13–21, 2004.
- AMBIGAIPALAN, P. et al. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organization and their physicochemical properties. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2962–2974, 2011.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA. **Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos - RDC 263**, 2005.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA. **Resolução nº 17, de 17 de março de 2008. Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos** Brasil, 2008. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0017_17_03_2008.pdf/5710c792-2d7d-4e74-91c5-b63b86edcdae>
- AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18. ed. Gaithersburg: [s.n.].
- ARAQUE, L. M.; ALVAREZ, V. A.; GUTIÉRREZ, T. J. Composite Foams Made from Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications. In: **Polymers for Food Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 347–355.

- ARYA, S. S.; SALVE, A. R.; CHAUHAN, S. Peanuts as functional food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 31–41, 2016.
- ASTM. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (D 790-02)**, 2002.
- ASTM. **Standard test methods of testing cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate**, 2013.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (D 638-02a)**, 2003.
- AUSTRALIAN GOVERNMENT-DEPARTMENT OF AGRICULTURE, W. AND THE E. **Substances**. Disponível em: <<http://www.npi.gov.au/resource/ethyl-acetate>>. Acesso em: 23 fev. 2020.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-Based Biodegradable Materials Suitable for thermoforming packaging. **Starch - Stärke**, v. 53, p. 368–371, 2001.
- AVÉROUS, L.; HALLEY, P. J. Biocomposites based on plasticized starch. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 3, p. 329–343, 2009.
- BALL, S. G.; WAL, M. H. B. J. VAN DE; VISSER, R. G. F. Progress in understanding the biosynthesis of amylose. **Trend in plant science**, v. 3, n. 12, p. 462–467, 1998.
- BARTZ, J. et al. Acetylation of barnyardgrass starch with acetic anhydride under iodine catalysis. **Food Chemistry**, v. 178, p. 236–242, 2015.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films. **Polymers**, v. 10, n. 4, p. 412, 8 abr. 2018.
- BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. 1º ed. [s.l.] Rapra Technology, 2005.
- BASWAL, A. K. et al. Influence of carboxy methylcellulose, chitosan and beeswax coatings on cold storage life and quality of Kinnow mandarin fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 260, n. September 2019, p. 108887, 2020.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.
- BELLO, L. H. A. **Modelagem em Experimentos Mistura-Processo para Otimização de Processos Industriais**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro PUC-Rio, 2010.
- BÉNÉZET, J. C. et al. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, 2012.
- BERGEL, B. F. et al. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 106–114, nov. 2018.
- BERGEL, B. F.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Comparative study of the influence of chitosan as coating of thermoplastic starch foam from potato, cassava and corn starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 106, p. 27–32, 2017.
- BERGEL, B. F.; DA LUZ, L. M.; SANTANA, R. M. C. Effect of poly(lactic acid) coating

on mechanical and physical properties of thermoplastic starch foams from potato starch. **Progress in Organic Coatings**, v. 118, n. December 2017, p. 91–96, 2018.

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

BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BHATIA, J. K.; KAITH, B. S.; KALIA, S. Recent Developments in Surface Modification of Natural Fibers for Their use in Biocomposites. In: **Biodegradable Green Composites**. [s.l: s.n.]. p. 80–117.

BIDUSKI, B. et al. Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. **Food Chemistry**, v. 214, p. 53–60, 2017.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. In: WALTER, R. H. (Ed.). **Polysaccharide Association Structures in Food**. Geneva, New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. p. 57–168.

Biodegradable polymers market forecast to rise sharply by 2023.

BISWAS, A. et al. Rapid and environmentally friendly preparation of starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 1, p. 137–141, 2008.

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

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 3ª ed. [s.l.] Editora e Livraria Varela, Ltda, 2003.

BOGDANOV, S. Beeswax: Production, Properties, Composition, Control. In: **Beeswax book**. [s.l.] Bee Product Science, 2016.

BREUNINGER, W. F.; PIYACHOMKWAN, K.; SRIROTH, K. Tapioca/cassava starch: production and use. In: BEMILLER, J.; WHISTLER, R. (Eds.). **Starch: Chemistry and Technology**. 3. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2009. p. 541–568.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127–139, 2011.

BROEREN, M. L. M. et al. Environmental impact assessment of six starch plastics focusing on wastewater-derived starch and additives. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, n. July, p. 246–255, 2017.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940.

CABANILLAS, A. et al. Pineapple shell fiber as reinforcement in cassava starch foam trays. **Polymers and Polymer Composites**, p. 096739111984818, 22 maio 2019.

CHENG, W. Preparation and properties of lignocellulosic fiber/CaCO₃/thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, n. November 2018, p. 204–208, maio 2019.

CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S.-A.; KAEWTATIP, K. Transforming fish scale waste into an efficient filler for starch foam. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, p. 48–53, maio 2018.

CHIELLINI, E. et al. Environmentally compatible foamed articles based on potato

starch, corn fiber, and poly(vinyl alcohol). **Journal of Cellular Plastics**, v. 45, n. 1, p. 17–32, 2009.

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

CINELLI, P. et al. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, 2006.

COLUSSI, R. **Acetilação em amido de arroz com diferentes teores de amilose e elaboração de filmes biodegradáveis**. [s.l.] Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2014.

COLUSSI, R. et al. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 103, n. 1, p. 405–413, mar. 2014.

COLUSSI, R. et al. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, abr. 2017.

CONSTANZA, K. E. et al. Value-added processing of peanut skins: Antioxidant capacity, total phenolics, and procyanidin content of spray-dried extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 43, p. 10776–10783, 2012.

CORNELL, J. A. **Experiments With Mixtures**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. v. 44

CROSIER, R. B. Mixture experiments: Geometry and pseudocomponents. **Technometrics**, v. 26, n. 3, p. 209–216, 1984.

CRUZ-TIRADO, J. P. et al. **Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber**. Procedia Engineering. **Anais...2017**

CRUZ-TIRADO, J. P. et al. Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 800–807, 2019a.

CRUZ-TIRADO, J. P. et al. The addition of sugarcane bagasse and asparagus peel enhances the properties of sweet potato starch foams. **Packaging Technology and Science**, n. January, p. 1–11, 2019b.

CRUZ-TIRADO, J. P. et al. Bioactive Andean sweet potato starch-based foam incorporated with oregano or thyme essential oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, n. December 2019, p. 100457, 2020.

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

DA SILVA, A. et al. Cassava starch-based foams reinforced with bacterial cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3043–3049, 2013.

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

DAVIS, J. P.; DEAN, L. L. Peanut composition, flavor and nutrition. In: STALKER, H.

- T.; WILSON, R. F. (Eds.). . **Peanuts: Genetics, processing, and utilization**. [s.l: s.n.]. p. 289–345.
- DE CARVALHO, F. A. et al. Baked Foams Based on Cassava Starch Coated with Polyvinyl Alcohol with a Higher Degree of Hydrolysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 4, p. 1445–1452, 12 abr. 2018.
- DE OLIVEIRA, N. R. et al. Acetylated Starch-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Studies of Interaction With Antioxidants. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 3–4, p. 1700170, mar. 2018.
- DEBIAGI, F. et al. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 664–670, 2014.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of quality technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.
- DONG, T. et al. Lipid recovery from wet oleaginous microbial biomass for biofuel production: A critical review. **Applied Energy**, v. 177, n. September, p. 879–895, set. 2016.
- EDHIREJ, A. et al. Preparation and Characterization of Cassava Starch/Peel Composite Film. **Polymer Composites**, v. 39, n. 5, p. 1704–1715, 2018.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Hexane**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/hexane.pdf>>.
- ESHETU, A. et al. Effect of beeswax and chitosan treatments on quality and shelf life of selected mango (*Mangifera indica* L.) cultivars. **Heliyon**, v. 5, n. 1, p. e01116, 2019.
- ESMAEILI, M.; PIRCHERAGHI, G.; BAGHERI, R. Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. **Polymer International**, v. 66, n. 6, p. 809–819, 2017.
- FAOSTAT. **Production of Beeswax in World**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QL/visualize>>. Acesso em: 31 mar. 2020.
- FARAHNAKY, A.; SABERI, B.; MAJZOBI, M. Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. **Journal of Texture Studies**, v. 44, n. 3, p. 176–186, 2013.
- FELIPE, F. I. **PRODUÇÃO E CONSUMO DE FÉCULA DE MANDIOCA NO BRASIL**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opiniao-cepea/producao-e-consumo-de-fecula-de-mandioca-no-brasil.aspx>>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B: Engineering**, v. 183, p. 107682, fev. 2020.
- FONSECA, L. M. et al. Oxidation of potato starch with different sodium hypochlorite concentrations and its effect on biodegradable films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 714–720, 2015.
- GALDEANO, M. C. et al. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p.

492–498, 2009.

GHANBARI, A. et al. Thermoplastic starch foamed composites reinforced with cellulose nanofibers: Thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 197, n. May, p. 305–311, 2018a.

GHANBARI, A. et al. Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 112, p. 442–447, 2018b.

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.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8^a ed. [s.l.] McGraw Hill Companies, 2007.

GUARÁS, M. P.; LUDUEÑA, L. N.; ALVAREZ, V. A. Development of biodegradable products from modified starches. In: VILLAR, M. A. et al. (Eds.). **Starch-Based Materials in Food Packaging - Processing, characterizations and applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 77–124.

GUILBERT, S.; GONTARD, N. **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2005.

GUTIÉRREZ, T. J. et al. Hydrogen-bonding interactions and compostability of bionanocomposite films prepared from corn starch and nano-fillers with and without added Jamaica flower extract. **Food Hydrocolloids**, v. 89, n. October 2018, p. 283–293, 2019.

HALAL, S. L. M. EL et al. Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches. **Food Chemistry**, v. 168, p. 247–256, 2015.

HAMMANN, F.; SCHMID, M. **Determination and quantification of molecular interactions in protein films: A review** **Materials**, 2014.

HAN, F. et al. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 59, p. 372–376, 2013.

HARAGUCHI, K. **Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

HASSAN, M. M. et al. Thermo-mechanical, morphological and water absorption properties of thermoplastic starch/cellulose composite foams reinforced with PLA. **Cellulose**, v. 26, n. 7, p. 4463–4478, 28 maio 2019.

HASSAN, M. M.; TUCKER, N.; LE GUEN, M. J. Thermal, mechanical and viscoelastic properties of citric acid-crosslinked starch/cellulose composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, n. August 2019, p. 115675, 2020.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 1, p. 231–240, 2008.

HOFMANN, T. et al. Porous Materials Made from Starch. **Chemical Engineering Technology**, v. 21, n. 7, p. 580–584, 1998.

HUANG, J. et al. Pasting properties and (chemical) fine structure of acetylated yellow

pea starch is affected by acetylation reagent type and granule size. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 397–406, abr. 2007.

HUBER, K. C.; BEMILLER, J. N. Modified starch. In: BERTOLINI, A. C. (Ed.). . **Starch - Characterization, properties and applications**. [s.l.] CRC Press/Taylor & Francis Group, 2010.

ICB CHEMICAL PROFILES. **Ethyl acetate: Uses and market data**. Disponível em: <<https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/02/9075320/ethyl-acetate-uses-and-market-data/>>. Acesso em: 23 jan. 2020.

ISMAIL, S. et al. Effect of Water and [Emim][OAc] as Plasticizer on Gelatinization of Starch. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 524–529, 2016.

JAYAKODY, L.; HOOVER, R. The effect of lintnerization on cereal starch granules. **Food Research International**, v. 35, n. 7, p. 665–680, 2002.

KAEWATIP, K. et al. Effects of starch types on the properties of baked starch foams. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 833–840, 2014.

KAEWATIP, K.; CHIARATHANAKRIT, C.; RIYAJAN, S. A. The effects of egg shell and shrimp shell on the properties of baked starch foam. **Powder Technology**, v. 335, p. 354–359, 2018.

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

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

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

KASEMSIRI, P. et al. Optimization of Biodegradable Foam Composites from Cassava Starch, Oil Palm Fiber, Chitosan and Palm Oil Using Taguchi Method and Grey Relational Analysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 378–390, 19 jun. 2016.

KETKAEW, S. et al. Effect of Oregano Essential Oil Content on Properties of Green Biocomposites Based on Cassava Starch and Sugarcane Bagasse for Bioactive Packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 0, n. 0, p. 0, 2017.

KHWALDIA, K.; ARAB-TEHRANY, E.; DESOBRY, S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 1, p. 82–91, 2010.

KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 175–183, 2017.

KLANGMUANG, P.; SOTHORNVIT, R. Combination of beeswax and nanoclay on barriers, sorption isotherm and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose-based composite films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 222–227, 2016.

- KONICA MINOLTA. **Compreendendo o Espaço de Cor CIE L*C*h**. Disponível em: <<http://sensing.konicaminolta.com.br/2015/08/compreendendo-o-espaco-de-cor-cie-lch/>>.
- KUAKPETOON, D.; WANG, Y. J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch/Staerke**, v. 53, n. 5, p. 211–218, 2001.
- LAN, Y. Waxes. In: **Reference Module in Food Science**. [s.l.] Elsevier, 2018. v. 1p. 443–455.
- 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.
- LAWAL, O. S. et al. Hydrogels based on carboxymethyl cassava starch cross-linked with di- or polyfunctional carboxylic acids: Synthesis, water absorbent behavior and rheological characterizations. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 12, p. 3399–3408, dez. 2009.
- 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**, 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.
- LEE, J. H. et al. **Starch film and method for manufacturing starch foam**, 2013. Disponível em: <<https://patentimages.storage.googleapis.com/68/7b/83/f6092bfe6ea339/US8524790.pdf>>
- LI, R. et al. Ultra-lightweight cellulose foam material: preparation and properties. **Cellulose**, v. 24, n. 3, p. 1417–1426, 2017.
- LIM, J. H. et al. Preparation and Characterization of Composites Based on Polylactic Acid and Beeswax with Improved Water Vapor Barrier Properties. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 11, p. E2471–E2477, 2015.
- LIU, C.-C.; TELLEZ-GARAY, A. M.; CASTELL-PEREZ, M. E. Physical and mechanical properties of peanut protein films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 731–738, 2004.
- LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.
- LIU, H. et al. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch-chitosan films. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 588–597, 2013.
- LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G. et al. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II - Structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 576–583, 2014.
- LORENZO, J. M. et al. Main characteristics of peanut skin and its role for the preservation of meat products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 77, p. 1–10, 2018.
- LUCHESE, C. L. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

MA, X. F.; YU, J. G.; WANG, N. Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 1, p. 32–39, 2007.

MA, Y. et al. Peanut skins-fortified peanut butters: Effect of processing on the phenolics content, fibre content and antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 145, p. 883–891, 2014.

MALI, S. et al. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops & Products**, v. 32, p. 353–359, 2010.

MARQUES, S. C. P. **Edible Coatings Based on Chitosan - Beeswax Emulsions**. [s.l.] Faculdade de Ciência e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa, 2012.

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

MARTÍNEZ, P. et al. Physicochemical, functional and morphological characterization of starches isolated from three native potatoes of the Andean region. **Food Chemistry: X**, v. 2, n. May, 2019.

MARTINS, C. M. R. **PROPOSTA METODOLÓGICA PARA OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL DE FORMULAÇÕES: UM ESTUDO DE CASO NO SETOR ALIMENTÍCIO**. [s.l.] Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

MASINA, N. et al. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1226–1236, 2017.

MASSART, D. L. et al. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. [s.l.: s.n.].

MASSIE, B. J.; SANDERS, T. H.; DEAN, L. L. Removal of Heavy Metal Contamination from Peanut Skin Extracts by Waste Biomass Adsorption. **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, p. 555–561, 2015.

MATSUDA, D. K. M. et al. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.

MBOUGUENG, P. D. et al. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 2, p. 320–326, 2012.

MEI, J. Q. et al. Effects of citric acid esterification on digestibility, structural and physicochemical properties of cassava starch. **Food Chemistry**, v. 187, p. 378–384, 2015.

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.

MENZEL, C. **Starch structures and their usefulness in the production of packaging materials**. [s.l.] Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences, Department of Food Science, Swedish University of Agricultural Sciences, 2014.

MITRUS, M. Starch protective loose-fill foams. In: ADEL EL-SONBATI (Ed.). **Thermoplastic Elastomers**. [s.l.] InTech, 2012. p. 416.

MUSCAT, D. et al. The physicochemical characteristics and hydrophobicity of high

- amylose starch-glycerol films in the presence of three natural waxes. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 2, p. 205–219, 2013.
- NANDI, S.; GUHA, P. Modelling the effect of guar gum on physical, optical, barrier and mechanical properties of potato starch based composite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, n. May, p. 498–507, 2018.
- NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. **Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films**, 1999.
- NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. Fourth Ed. ed. [s.l.] Freeman, W. H. & Company, 2004.
- NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- NOVAES, C. G. ; et al. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta -Parte I: Variáveis de Processo Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology – Part I: Process Variables. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, 2018.
- OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, I. B. Physicochemical properties, morphological and X-ray pattern of chemically modified white sorghum starch. (Bicolor-Moench). **Journal of Food Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 70–77, 2013.
- OLIVEIRA, C. F. P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno**. [s.l.] Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.
- OLIVEIRA, D. C. DE. **Caracterização e potencial tecnológico de amidos de diferentes cultivares de mandioca (Manihot esculenta Crantz)**. [s.l.] Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- ORTEGA-TORO, R. et al. Future of Starch-Based Materials in Food Packaging. In: **Starch-Based Materials in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 257–312.
- PALMA-RODRÍGUEZ, H. M. et al. Effect of the storage conditions on mechanical properties and microstructure of biodegradable baked starch foams. **CYTA - Journal of Food**, v. 14, n. 3, p. 415–422, 2016.
- PANDEY, R. et al. Colouration of textiles using roasted peanut skin- an agro processing residue. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1319–1326, 2018.
- PARISH, E. J.; LI, S.; BELL, A. D. Chemistry of waxes and sterols. In: AKOH, C. C.; MIN, D. B. (Eds.). . **Food lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**. 3. ed. [s.l.] CRC Press/Taylor & Francis Group, 2008. p. 99–121.
- PAULOS, G. et al. Fabrication of acetylated dioscorea starch nanoparticles: Optimization of formulation and process variables. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 31, p. 83–92, 2016.
- PEREZ, L. A. B.; AGAMA-ACEVEDO, E. Starch. In: VILLAR, M. A. et al. (Eds.). . **Starch-Based Materials in Food Packaging - Processing, characterizations and applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 1–18.
- PIÑEROS-HERNANDEZ, D. et al. Edible cassava starch films carrying rosemary

antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

POLAT, S. et al. The effects of the addition of corn husk fibre, kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 267–276, 2013.

PORNSUKSOMBOON, K. et al. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016.

PRATES, E. R. **Técnicas de pesquisa em nutrição animal**. Porto Alegre: [s.n.].

RAHMAN, M.; BRAZEL, C. S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 29, n. 12, p. 1223–1248, 2004.

RAHMAN, W. A. W. A. et al. Thermal behaviour and interactions of cassava starch filled with glycerol plasticized polyvinyl alcohol blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 805–810, 2010.

RANA, S. S.; GUPTA, M. K.; SRIVASTAVA, R. K. **Effect of variation in frequencies on dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced epoxy composite** *Materials Today: Proceedings*, 2017.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Third Edit ed. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

REIS, M. O. et al. Biodegradable trays of thermoplastic starch/poly (lactic acid) coated with beeswax. **Industrial Crops and Products**, v. 112, n. January, p. 481–487, 2018.

RHIM, J. W.; REDDY, J. P.; LUO, X. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films. **Cellulose**, v. 22, n. 1, p. 407–420, 2015.

RHIM, J. W.; SHELLHAMMER, T. H. Lipid-based edible films and coatings. In: HAN, J. H. (Ed.). **Innovations in Food Packaging**. [s.l.] Elsevier, 2005. p. 362–383.

RIBBA, L. et al. Disadvantages of starch-based materials, feasible alternatives in order to overcome these limitations. In: VILLAR, M. A. et al. (Eds.). **Starch-Based Materials in Food Packaging - Processing, characterizations and applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 37–76.

RIVERO, S. et al. An Insight into the Role of Glycerol in Chitosan Films. **Food Biophysics**, v. 11, n. 2, p. 117–127, 2016.

ROMERO-BASTIDA, C. A. et al. Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 351–360, nov. 2016.

ROSA, M. F. et al. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5196–5202, 2009.

SALGADO, P. R. et al. 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.

- SANGWAN, P.; PETINAKIS, E.; DEAN, K. Effects of formulation, structure, and processing on biodegradation of starches. In: HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. (Eds.). . **Starch polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2014.
- SANHAWONG, W. et al. Effect of concentrated natural rubber latex on the properties and degradation behavior of cotton-fiber-reinforced cassava starch biofoam. **Industrial Crops and Products**, v. 108, n. June, p. 756–766, 2017.
- SAURABH, C. K. et al. Effect of addition of nanoclay, beeswax, tween-80 and glycerol on physicochemical properties of guar gum films. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 109–118, 2016.
- SCHENNINK, G. G. J.; FEIL, H.; LEUVEN, R. A. H. VAN. **Biodegradable foam mouldings of thermoplastic starch**, 1998.
- SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 1, p. 185–192, 2010.
- SEJIDOV, F. T.; MANSOORI, Y.; GOODARZI, N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 240, n. 1–2, p. 186–190, 2005.
- SERVICES, W. D. OF H. **Benzene**. Disponível em: <<https://www.dhs.wisconsin.gov/chemical/benzene.htm>>. Acesso em: 23 jan. 2020.
- SHA, X. S. et al. Preparation and physical characteristics of resistant starch (type 4) in acetylated indica rice. **Food Chemistry**, v. 134, n. 1, p. 149–154, 2012.
- SHAH, U. et al. Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 568–580, 2016.
- SHIM, E. Bonding requirements in coating and laminating of textiles. In: JONES, I.; STYLIOS, G. K. (Eds.). . **Joining Textiles**. North Carolina State University, USA: Woodhead Publishing Series in Textiles, 2013. p. 309–351.
- SHOGREN, R. Scandium triflate catalyzed acetylation of starch at low to moderate temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 3, p. 439–443, 2008.
- SHOGREN, R. L. Preparation, thermal properties, and extrusion of high-amylose starch acetates. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 1, p. 57–62, 1996.
- SHOGREN, R. L. et al. Starch-poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 13, p. 2129–2140, 1998a.
- SHOGREN, R. L. et al. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998b.
- SHRESTHA, A. K.; HALLEY, P. J. Starch modification to develop novel starch-biopolymers blends: State of Art and Perspectiver. In: HALLEY, P. J.; AVÉROUS, L. R. (Eds.). . **Starch polymers: From Genetic Engineering to Green Applications**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2014.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from

different botanical sources. **Food Chemistry**, v. 81, n. 2, p. 219–231, maio 2003.

SONG, L. **Chemical modification of starch and preparation of starch-based nanocomposites**. [s.l: s.n.].

SOUZA, A. C. et al. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 110–117, 2012.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24–30, 2000.

SOYKEABKAEW, N. et al. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 7, p. 845–852, 2012.

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

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, out. 2004b.

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

SPEISS, W. E. L.; WOLF, W. F. The results of the cost 90 project on water activity. In: JOWITT, R. (Ed.). **Physical properties of foods**. London: Applied Science Publishers, 1983. p. 65–91.

SREEKUMAR, P. A.; LEBLANC, N.; SAITER, J. M. Effect of Glycerol on the Properties of 100 % Biodegradable Thermoplastic Based on Wheat Flour. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 2, p. 388–394, 4 jun. 2013.

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca**. [s.l.] Programa de Pós Graduação em Engenharia de processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, 2015.

STOFFEL, F.; BARRETO, L. P.; ZENI, M. Preparation of cassava starch-based trays with glycerol, sorbitol and poly (vinyl alcohol): Properties and influence for use as food packaging. **Research & Reviews: Journal of Food Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 1–8, 2015.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**, v. 24, p. 111–119, 2018.

SUN, Q.; SUN, C.; XIONG, L. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 630–637, 2013.

SUNARTI, T. C.; INTEGRANI, H.; SYAMSU, K. Effect of Cocopeat Addition to Some Properties of Cassava Starch-Based Foam. **Macromolecular Symposia**, v. 353, n. 1, p. 133–138, 2015.

- SURESH, S.; KARTHIKEYAN, S.; JAYAMOORTHY, K. FTIR and multivariate analysis to study the effect of bulk and nano copper oxide on peanut plant leaves. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 3, p. 343–350, set. 2016.
- TADINI, C. C. Bio-based materials from traditional and nonconventional native and modified starches. In: VILLAR, M. A. et al. (Eds.). . **Starch-Based Materials in Food Packaging - Processing, characterizations and applications**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 19–36.
- TEDESCO, M. P. **Desenvolvimento e caracterização de matrizes poliméricas como veículo de componentes ativos do extrato etanólico da película de amendoim** **Desenvolvimento e caracterização de matrizes poliméricas como veículo de componentes ativos do extrato etanólico da pe**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.
- THOMAS, D. J.; ATWELL, W. A. **Starches**. Minnesota, USA: Eagan PressSt. Paul, Minnesota, USA, 1999.
- TIEFENBACHER, K. F. Starch-Based Foamed Materials—Use and Degradation Properties. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 30, n. 9–10, p. 727–731, 1993.
- TRONGCHUEN, K. et al. Bioactive Starch Foam Composite Enriched With Natural Antioxidants from Spent Coffee Ground and Essential Oil. **Starch - Stärke**, v. 70, n. 7–8, p. 1700238, jul. 2018.
- TSIAPOURIS, A.; LINKE, L. Water vapor sorption determination of starch based porous packaging materials. **Stach/Starke**, v. 52, n. 2–3, p. 53–57, 2000.
- TUPA, M. et al. Simple organocatalytic route for the synthesis of starch esters. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 349–357, 2013.
- TUPA, M. V. et al. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules. **Food Chemistry**, v. 170, p. 295–302, 2015.
- USDA. **Peanut research**. Disponível em: <<https://www.ars.usda.gov/southeast-area/dawson-ga/peanut-research/docs/chemistry/>>. Acesso em: 15 jan. 2018.
- USDA. **World Agricultural Production**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://apps.fas.usda.gov/PSDOnline/app/index.html#/app/home,>>.
- USLU, M.; POLAT, S. Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 3, p. 1994–1999, 2012.
- VALENCIA, M. V. T. **Desarrollo de una metodología sostenible de síntesis de almidones acetilados**. [s.l.] Universidad de Buenos Aires, 2015.
- VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T.-Like Models for Sorption of Water on Foods, Theory and Relevance. **Properties of Water in Foods**, v. 90, n. 90, p. 119–131, 1985.
- VAN SOEST, J. J. G. et al. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 279, n. C, p. 201–214, 1995.
- VAN SOEST, J. J. G. et al. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and**

Products, v. 5, n. 1, p. 11–22, 1996.

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

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 Association of Official Agricultura Chemists**, v. 46, p. 829–835, 1963.

VÁZQUEZ, A.; FORESTI, M. L.; CYRAS, V. Production, Chemistry and Degradation of Starch-Based Polymers. In: PLACKETT, D. (Ed.). **Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings**. First Edit ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 15–42.

VELICKOVA, E. et al. Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 80–92, 2013.

VERCELHEZE, A. E. S. et al. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1302–1310, 2012.

VERCELHEZE, A. E. S. et al. 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.

VIEIRA, J. C. et al. Qualidade física e sensorial de biscoitos doces com fécula de mandioca. **Ciência Rural**, v. 40, n. 12, p. 2574–2579, 2010.

VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.

VILLAR, M. A. et al. (EDS.). **Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, characteriation and applications**. 1. ed. [s.l.] Academic Press, 2017.

WANG, Z.; YANG, H.; ZHU, Z. Study on the blends of silk fibroin and sodium alginate: Hydrogen bond formation, structure and properties. **Polymer**, v. 163, n. January, p. 144–153, 2019.

WILPISZEWSKA, K.; ANTOSIK, A. K.; SPYCHAJ, T. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite film. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, p. 82–89, 2015.

XIE, F. et al. Advanced Nano-biocomposites Based on Starch. In: K., R.; JM., M. (Eds.). **Polysaccharides**. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 1–75.

XU, Y.; HANNA, M. Effect of eggshell powder as nucleating agent on the structure, morphology and functional properties of normal corn starch foams. **Packaging Technology and Science**, 2007.

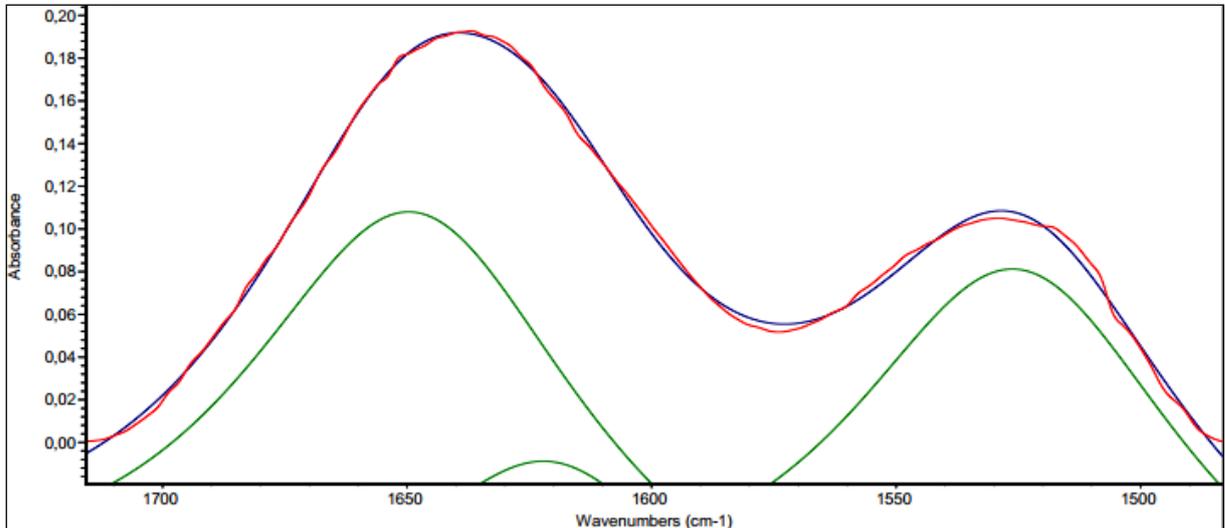
XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 735–740, 2004.

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, J. et al. A study on the properties of starch/glycerine blend. **Starch/Staerke**, v. 50, n. 6, p. 246–250, 1998.
- YU, L.; CHRISTIE, G. Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches. **Journal of materials science**, v. 40, p. 111–116, 2005.
- ZAVAREZE, E. D. R. et al. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, 2012.
- ZHANG, H. et al. Morphological features and physicochemical properties of waxy wheat starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 62, p. 304–309, 2013.
- ZHANG, H. et al. Effects of acid hydrolysis on the physicochemical properties of pea starch and its film forming capacity. **Food Hydrocolloids**, v. 87, n. May 2018, p. 173–179, 2019a.
- ZHANG, L. et al. Study on the morphology, crystalline structure and thermal properties of yellow ginger starch acetates with different degrees of substitution. **Thermochimica Acta**, v. 495, n. 1–2, p. 57–62, nov. 2009.
- ZHANG, W. et al. Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 431–436, 2014.
- ZHANG, Y. et al. Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic coating from coffee and beeswax. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 533, p. 742–749, 2019b.
- ZHU, F. Composition, structure, physicochemical properties, and modifications of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 456–480, maio 2015.
- ZIEBA, T.; SZUMNY, A.; KAPELKO, M. Properties of retrograded and acetylated starch preparations: Part 1. Structure, susceptibility to amylase, and pasting characteristics. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1314–1320, 2011.
- ZIMNICKA, B.; HACURA, A. An investigation of molecular structure and dynamics of crude beeswax by vibrational spectroscopy. **Polish J. of Environ. Stud.**, v. 15, n. 4A, p. 4–6, 2006.
- ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. **Starch - Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44–50, 1988.

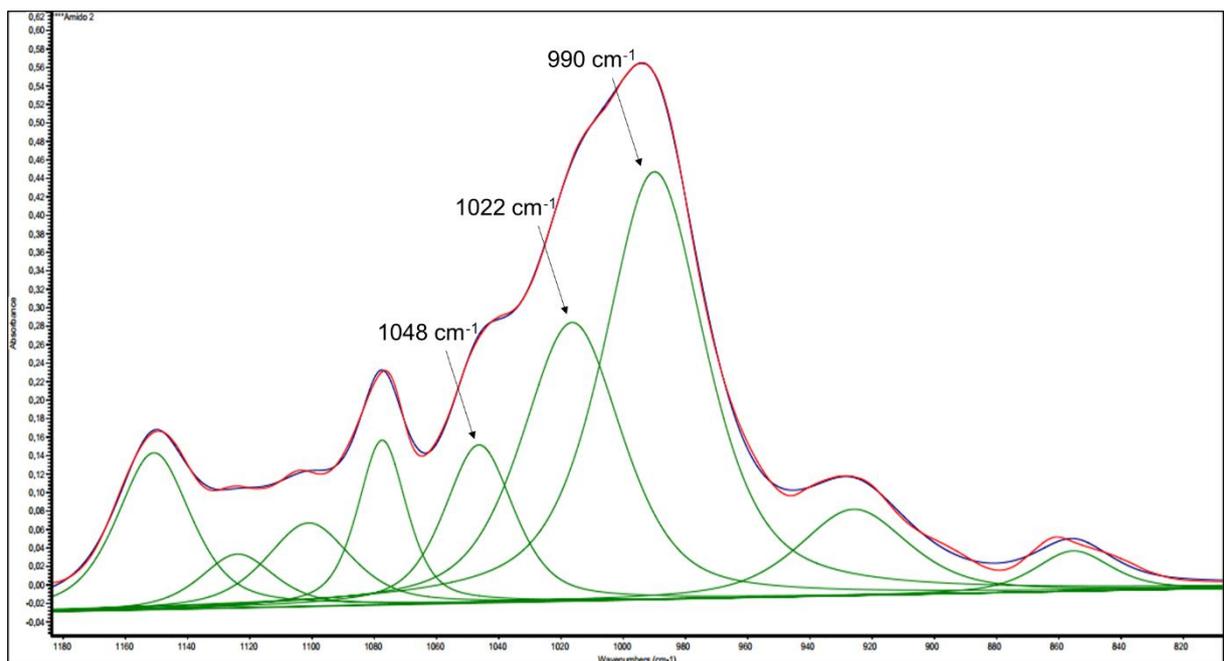
APÊNDICE I

Dados complementares - Representação do ajuste dos picos, utilizando a função *Gaussian/Lorentzian*, correspondente à região 1700 – 1500 cm^{-1} do espectro da película de amendoim, obtido por FTIR.



Nota: A linha vermelha corresponde aos dados obtidos a partir do FTIR, a linha azul corresponde ao ajuste e as linhas verdes correspondem aos picos (sinais) encontrados a partir da deconvolução. Neste caso os sinais observados foram em 1651, 1620 e 1523 cm^{-1} .

Dados complementares - Representação do ajuste dos picos, utilizando a função *Gaussian/Lorentzian*, correspondente à região 1200 – 800 cm^{-1} do espectro do amido de mandioca nativo, obtido por FTIR.



Nota: A linha vermelha corresponde aos dados obtidos a partir do FTIR, a linha azul corresponde ao ajuste e as linhas verdes correspondem aos picos (sinais) encontrados a partir da deconvolução. Neste caso os sinais observados foram em 1048, 1022 e 990 cm^{-1} .