

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS A BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA

Fernanda Stoffel

Caxias do Sul, 2015

Fernanda Stoffel

**DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS A BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela prof^a. Dr^a Mára Zeni Andrade e co-orientado pela prof^a. Dr^a Luciani Tatsch Piemolini-Barreto.

Caxias do Sul, 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

S873d Stoffel, Fernanda, 1984-
Desenvolvimento de espumas a base de amido de mandioca / Fernanda
Stoffel. – 2015.
100 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.
Orientação: Prof. Dr. Mára Zeni Andrade ; Coorientação: Prof. Dr.
Luciani Tatsch Piemolini Barreto.

1. Embalagens. 2. Amido de mandioca. 3. Expansão (Calor). I. Título.

CDU 2.ed.: 621.798

Índice para o catálogo sistemático:

1. Embalagens	621.798
2. Amido de mandioca	658.8.03
3. Expansão (Calor)	620.192.53

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Paula Fernanda Fedatto Leal – CRB 10/2291

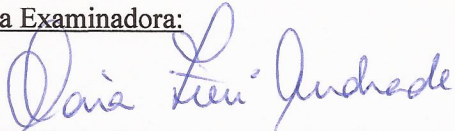
“DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS A BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA.”

Fernanda Stoffel


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 20 de março de 2015.

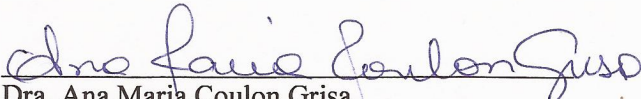
Banca Examinadora:



Dra. Mara Zeni Andrade (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



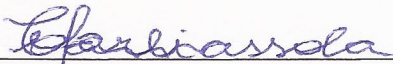
Dra. Luciani Tatsch Piemolini Barreto (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul (UCS)



Dr. Daniel Pasquini
Universidade Federal de Uberlândia (UFU)



Dra. Marli Camassola
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

Às professoras Dra. Mara Zeni Andrade e Dra. Luciani Tatsch Piemoloni-Barreto pela orientação e empenho, por não medirem esforços na realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão da bolsa de mestrado.

À técnica do LPQM, Msc. Joicelei Duarte por todo suporte na parte experimental, além da amizade e companheirismo.

Ao professor Dr. Marco Di Luccio do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, pela receptividade e apoio na realização das análises de propriedades mecânicas no texturômetro.

À professora Dra. Isabel Tessaro do Departamento de Engenharia Química da UFRGS por possibilitar a realização das microscopias no MEV no Centro de Microscopia Eletrônica.

À professora Dra. Marli Camassola e Dra. Roselei Fontana, do LENB, pelo auxílio na realização do ensaio de degradação enzimática.

Ao pessoal da empresa Doces Forno Velho e Granja Andreazza pela doação dos morangos para realização dos testes de aplicação.

Às bolsistas de iniciação científica Eduarda Francine Weschenfelder e Julia Faccio pelo trabalho, dedicação e companhia na realização deste trabalho. À graduanda de engenharia de alimentos Marina Baratter e à técnica de laboratório Mariana Rodrigues Ferreira pela ajuda nas análises com os morangos. E aos demais colegas do LPQM pelos momentos de descontração, pela hora do café e companhia no dia-a-dia.

À minha família que sempre me apoiou, me incentivou e esteve do meu lado durante a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3.1 Embalagens para alimentos.....	17
3.2 Embalagens biodegradáveis.....	17
3.2.1 Amido.....	18
3.3 Embalagens a base de amido.....	21
3.4 Processo de produção de embalagens expandidas (espumas) a base de amido.....	21
3.5 Plastificantes para espumas de amido.....	22
3.6 Revestimento de superfícies.....	24
3.7 Propriedades das embalagens a base de espuma de amido.....	26
3.6.1 Morfologia.....	26
3.6.2 Propriedades mecânicas.....	27
3.6.3 Propriedades de barreira.....	28
3.6.5 Isotermas de sorção.....	28
3.6.6 Ângulo de contato.....	31
3.6.7 Degradabilidade.....	32
3.7 Aplicação de embalagens expandidas na indústria de alimentos.....	33
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	35
4.1 Material.....	35
4.2 Métodos.....	35
4.2.1 Caracterização do amido de mandioca.....	37
4.2.1.1 Teor de amilose e amilopectina do amido de mandioca.....	37
4.2.1.2 Teor de umidade do amido de mandioca.....	37
4.3 Obtenção das bandejas de espuma de amido.....	38

4.3.1 Espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água.....	38
4.3.2 Bandejas de espumas de amido com plastificantes	39
4.3.3. Revestimento das bandejas de amido	40
4.4 Caracterização das bandejas de amido obtidas por expansão térmica.....	40
4.4.1 Densidade e espessura	40
4.4.2 Propriedades mecânicas.....	40
4.4.3 Capacidade de Absorção de Água (CAA)	41
4.4.4 Solubilidade	41
4.4.5 Morfologia	41
4.4.6 Isotermas de sorção	41
4.4.7 Ângulo de contato.....	43
4.5 Degradação enzimática das bandejas	43
4.6 Aplicação das bandejas de espumas de amido no armazenamento de alimentos.....	44
4.6.1 Análises físico-químicas das bandejas e morangos	44
4.6.2 Análises microbiológicas das bandejas e dos morangos	46
4.7 Análise estatística	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Caracterização do amido de mandioca	49
5.2 Avaliação da influência da quantidade de amido de mandioca e água na formulação das espumas	51
5.3 Avaliação da influência de plastificantes nas espumas de amido de mandioca.....	54
5.3.1 Espessura e densidade	54
5.3.2 Morfologias das espumas de amido de mandioca com plastificantes	55
5.3.3 Capacidade de absorção de água (CAA)	58
5.3.4 Solubilidade.....	61
5.3.5 Propriedades mecânicas.....	61
5.3.6 Isotermas de sorção	63

5.4 Bandejas de espuma de amido com revestimento de PLA	69
5.4.1 Capacidade de absorção de água das bandejas revestidas	70
5.4.2 Ângulo de contato das bandejas revestidas	71
5.4.3 Isotermas de sorção das bandejas recobertas.....	73
5.5 Ensaio de degradação enzimática	77
5.6 Aplicação das bandejas no acondicionamento de morangos	80
6 CONCLUSÕES	89
8 REFERÊNCIAS	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Conteúdo de amilose de amidos de diversas fontes (BOBBIO e BOBBIO, 2003). .	20
Tabela 2. Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (BOBBIO e BOBBIO, 2003).....	20
Tabela 3. Modelos comumente utilizados na predição das isotermas de sorção de produtos alimentícios e materiais biológicos (umidade de equilíbrio em função da atividade de água). (FONTE: autor)	31
Tabela 4. Composição das formulações de espumas de amido de mandioca com diferentes concentrações de amido/água (m/m).	38
Tabela 5. Soluções salinas utilizadas na determinação das isotermas de sorção em espumas de amido de mandioca e suas respectivas umidades relativas a 25°C	42
Tabela 6. Resultado das análises de umidade, teor de amilose e amilopectina do amido de mandioca.....	49
Tabela 7. Espessura e densidade das espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água.....	51
Tabela 8. Espessura e densidade das espumas de amido com plastificantes em diferentes concentrações.	54
Tabela 9. Capacidade de Absorção de água (CAA) das espumas de amido de mandioca obtidas com diferentes plastificantes	59
Tabela 10. Solubilidade em água das espumas de amido de mandioca.....	61
Tabela 11. Valores de tensão máxima e alongamento na ruptura para as espumas de amido de mandioca com glicerol, sorbitol e PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5%.	62
Tabela 12. Ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca com glicerol, sorbitol e PVA a 2,5; 5,0 e 7,5% aos modelos estudados.....	67
Tabela 13. Medidas de ângulo de contato com água nas bandejas de espuma de amido com e sem revestimento de PLA.....	72
Tabela 14. Ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca com PVA a 5,0 %, recobertas com PLA a 10; 12,5 e 15%, aos modelos estudados.	75
Tabela 15. Valores de umidade para embalagens de amido de mandioca e de EPS e morangos armazenados nos três tipos de embalagem a 5°C durante 9 dias.	82
Tabela 16. Percentual de perda de massa do sistema (embalagem + morangos) durante o período de armazenamento de nove dias a 5°C.....	84

Tabela 17. Valores de pH dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, armazenados a 2°C durante 9 dias.....	85
Tabela 18. Valores de acidez titulável (mg de ácido cítrico.100g ⁻¹ de amostra) dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, a 2°C durante 9 dias.	85
Tabela 19. Teor de sólidos solúveis (°Brix) dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, armazenados a 2°C durante 9 dias.	86
Tabela 20. Contagem de bolores e leveduras das bandejas e dos morangos, armazenados a 2°C durante 9 dias (UFC/g amostra)	87
Tabela 21. Pesquisa de <i>Salmonella</i> sp. em 25 g de amostra das bandeja e dos morangos armazenados a 2°C durante 9 dias.....	87
Tabela 22. NMP de coliformes termotolerantes nas amostras de bandejas e morangos, armazenados a 2°C durante 9 dias.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural parcial da amilose.....	19
Figura 2. Fórmula estrutural parcial da amilopectina.....	19
Figura 3. Fórmula estrutural do glicerol (BEATRIZ <i>et al.</i> , 2011).....	23
Figura 4. Fórmula estrutural do sorbitol (OS POLIÓIS, 2014).....	23
Figura 5. Fórmula estrutural do PVA (VICENTINI, 2009).....	24
Figura 6. Fórmula estrutural do PLA.....	25
Figura 7. Isoterma de sorção de água típica de um produto alimentício (DAMODARAN <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 8. Gota de líquido sobre uma superfície sólida (ULMAN, 1991).....	32
Figura 9. Reação de hidrólise da molécula de amido (ABBASI, 2012).....	33
Figura 10. Molde para produção das bandejas de espuma de amido por termoexpansão.....	35
Figura 11. Esquema de representação da metodologia utilizada no desenvolvimento de bandejas de espumas a base de amido de mandioca por expansão térmica.	36
Figura 12. Processo de expansão térmica utilizado para obtenção das espumas de amido de mandioca.....	39
Figura 13. Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de mandioca com aumento de	50
Figura 14. Espectro FT-IR do amido de mandioca em KBr.	50
Figura 15. Capacidade de absorção de água (CAA) (%) das espumas de amido termoexpandidas, imersas em água a 23°C durante 1 minuto. (T1: 45% amido, 55% água; T2: 47,5% amido, 52,5% água; T3: 50% amido; 50% água, T4: 52,5% amido, 47,5% água; T5: 55% amido; 45% água).	52
Figura 16. Espumas de amido preparadas com as formulações T1, T2, T3, T4 e T5.....	53
Figura 17. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante glicerol nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45 ^x).....	56
Figura 18. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante sorbitol nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45 ^x).....	57
Figura 19. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante PVA nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45 ^x).....	58
Figura 20. Curva tensão <i>versus</i> deformação obtidas no ensaio de tração das amostras de espumas de amido de mandioca com: 2,5% de glicerol; 5,0% de PVA e 7,5% de PVA. .	63
Figura 21. Isotermas de sorção de água das espumas de amido de mandioca na presença dos diferentes plastificantes nas concentrações de 2,5% (a); 5,0% (b) e 7,5% (c).	64

Figura 22. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de glicerol, ajustadas pelo modelo de GAB.	68
Figura 23. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de sorbitol, ajustadas pelo modelo de GAB.	69
Figura 24. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de PVA, ajustadas pelo modelo de GAB.	69
Figura 25. Bandejas de espuma de amido de mandioca termo expandidas com 5% de PVA, sem revestimento.	70
Figura 26. Bandeja de espuma de amido de mandioca, termo expandidas, com 5% de PVA, com revestimento de PLA.	70
Figura 27. Capacidade de absorção de água das amostras de bandeja de espuma de amido de mandioca com recobrimento de PLA em concentrações 10; 12,5 e 15% (m/v).....	71
Figura 28. Isotermas de sorção de água das bandejas de espumas de amido de mandioca com recobrimento de PLA nas concentrações de 10,0; 12,5 e 15,0% (m/v).....	74
Figura 29. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 10% (m/v), ajustadas ao modelo de Oswin.	76
Figura 30. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 12,5% (m/v), ajustadas ao modelo de Oswin.	76
Figura 31. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 15,0% (ajustadas ao modelo de Oswin).	77
Figura 32. Atividade enzimática (amilases) do caldo enzimático do cultivo de <i>P. echinunatum</i> em meio líquido.	77
Figura 33. Concentração de açúcares redutores durante na degradação enzimática das bandejas de espuma de amido pela ação de amilases <i>Homemade</i> , por 48 horas a 30°C..	78
Figura 34. Concentração de açúcares redutores durante degradação enzimática das bandejas de espuma de amido pela ação de amilases <i>Termamyl®</i> , por 48 horas a 30°C.....	79
Figura 35. Bandejas com morangos armazenadas a 5°C por: 0 dias (I); 3 dias (II); 6 dias (III); 9 dias na bandeja sem recobrimento (IV); 9 dias na bandeja com recobrimento (V) e 9 dias na bandeja de EPS (VI). a: bandeja amido sem revestimento, b: bandeja amido revestida com PLA 15%, c: bandeja de EPS.	81

RESUMO

O impacto ambiental causado pelo descarte indevido de embalagens a base de polímeros sintéticos, desperta interesse na necessidade de desenvolvimento de embalagens a partir de materiais biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar bandejas a base de espuma de amido de mandioca para embalagem de alimentos, obtidas pelo processo de expansão térmica. Foram testadas diferentes proporções de amido e água, como agente expensor, na formulação das espumas de amido. Como plastificantes, foram utilizados o glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico) (PVA), nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% m/m sob a massa de amido. A fim de melhorar as características de hidrofília das espumas, foi aplicado revestimento a base de poli (ácido láctico) (PLA) na superfície das bandejas. Testou-se a aplicação das bandejas como embalagem no armazenamento de morangos. A caracterização das embalagens foi realizada através de análises de espessura e densidade, MEV, capacidade de absorção de água (CAA), solubilidade, isotermas de sorção, resistência à tração, ângulo de contato e degradação enzimática. A proporção amido:água que produziu espumas com a melhor combinação entre as características de densidade, capacidade de absorção de água e aspecto visual foi 47,5:52,5. O aditivo que resultou em espumas de amido com a maior possibilidade de aplicação como embalagem para alimentos, por apresentar a menor CAA, ser menos solúvel e com os valores mais baixos de umidade de equilíbrio, foi o PVA em concentração de 5%. A aplicação de revestimento a base de PLA na superfície das bandejas de espuma de amido resultou em diminuição de 86% na CAA das bandejas e ângulo de contato de 84,4° (maior hidrofobia). Os modelos que melhor se ajustam a isoterma de sorção das bandejas sem revestimento são os de GAB e Oswin. Enquanto que para bandejas com revestimento de PLA, o modelo de Oswin apresenta o melhor ajuste. O ensaio de degradação enzimática por amilases microbianas revelou ocorrência da hidrólise do amido nas primeiras 8 horas do teste, indicando característica de biodegradabilidade das bandejas. Os resultados do presente estudo, obtidos através do teste de aplicabilidade das bandejas, comprovam a possibilidade da utilização da embalagem à base de amido de mandioca revestidas com PLA em alimentos com alta atividade de água.

Palavras Chave: amido de mandioca, expansão térmica, espumas, bandejas, embalagem para alimentos.

ABSTRACT

The environmental impact caused by improper disposal of packaging materials based on synthetic polymers, arouses interest in development packaging from biodegradable materials. The objective of this study was to develop and characterize trays base of cassava starch foam for food packaging, obtained by the thermal expansion process. Different proportions of starch and water, as blowing agent, in the formulation of the starch foams was tested. As plasticizers were used glycerol, sorbitol, and poly (vinyl alcohol) (PVA) at concentrations of 2.5; 5.0 and 7.5% w/w on starch weight. In order to improve the hydrophilic characteristics of the foams, coating was applied of poly (lactic acid) (PLA) in the surface of the trays. The application of the trays as packaging strawberries in storage was tested. Packaging characterization was performed by thickness and density analysis, SEM, water absorption capacity (WAC), solubility, sorption isotherms, tensile strength, angle of contact and enzymatic degradation. The ratio starch:water who produced foams with the best combination of density, water absorption capacity and visual aspect characteristics was 47.5:52.5. The starch additive resulted in foams with the highest possibility of application as packaging for food for presenting the lowest WAC be less soluble and lowest values equilibrium moisture, was PVA concentration of 5%. The use of PLA-based coating on the surface of the starch foam trays resulted in a decrease of 86% in WAC trays and contact angle of 84.4 ° (higher hydrophobicity). The models that best fit the sorption isotherm of uncoated trays are the GAB and Oswin models. While for trays with PLA coating, Oswin model presents the best fit. The assay of enzymatic degradation by microbial amylases revealed the occurrence of the hydrolysis of starch in the first 8 hours of the test, indicating the biodegradability characteristics of the trays. The results of this study, obtained through the applicability of the test trays prove the possibility of the use of tapioca starch-based packing covered with PLA foods with high water activity.

Keywords: cassava starch, thermal expansion, foams, trays, food packaging.

1 INTRODUÇÃO

As embalagens fazem parte da vida humana desde a antiguidade. No setor de alimentos, as embalagens desempenham papel fundamental, pois atuam como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica além de acondicionar, conservar e manter a qualidade e segurança dos alimentos (JORGE, 2013).

De acordo com estudo realizado pelo Instituto Brasileiro de Economia em parceria com a Fundação Getúlio Vargas (FGV) (2014), no mercado de embalagens, os plásticos representam a maior participação no valor de produção, correspondendo a 37,47% do total de embalagens produzidas no Brasil no ano de 2013, estando a indústria de alimentos entre as principais usuárias deste tipo de embalagem.

O poli (estireno) expandido (EPS), ou ISOPOR®, é amplamente utilizado em embalagens de utilização única, devido à sua baixa densidade, isolamento térmico e baixo custo (KAISANSGSRI *et al.*, 2012). Sua principal aplicação na indústria de alimentos é em bandejas para embalagem de ovos, frios, frutas e verduras. Apesar das excelentes propriedades do EPS, o descarte descontrolado e o longo tempo de degradação de materiais poliméricos não biodegradáveis, provenientes de fontes fósseis, têm se tornado um problema ambiental para a humanidade (BRITO *et al.*, 2011). Portanto, há um grande interesse em embalagens alternativas, produzidas a partir de recursos renováveis e biodegradáveis (GLENN e ORTS, 2001).

A Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca (ABAM), estima que em 2014 foram processadas no Brasil mais de 23 mil toneladas de mandioca (ABAM, 2014). O amido de mandioca é considerado um dos materiais alternativos para a produção de embalagens expandidas (espumas), e tem despertado interesse devido ao baixo custo e abundância desta matéria-prima no Brasil (MARENGO *et al.*, 2013). O amido, na presença de água, possui a propriedade de expandir-se e formar espumas quando aquecido, num processo conhecido como expansão térmica (SHOGREN *et al.*, 2002). Porém, a produção de embalagens exclusivamente com amido apresenta algumas limitações, como a baixa resistência à umidade e pouca flexibilidade. Desta forma, torna-se necessária a inclusão de aditivos à composição das espumas de amido, como por exemplo, a adição de plastificantes, que aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, melhorando suas propriedades mecânicas (SALGADO *et al.*, 2008).

Bandejas produzidas com espumas de amido apresentam potencial para a substituição de embalagens de EPS. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o

desenvolvimento e a caracterização de embalagens biodegradáveis de amido expandido para o acondicionamento de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar bandejas biodegradáveis a base de espuma de amido de mandioca para embalagem de alimentos, obtidas pelo processo de expansão térmica.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver espumas de amido de mandioca com diferentes proporções de amido e água;
- avaliar a influência de diferentes plastificantes na composição das espumas de amido de mandioca;
- caracterizar as espumas de amido de mandioca quanto as propriedades fisico-químicas, morfológicas e mecânicas;
- avaliar o efeito de revestimento a base de polímero nas bandejas de espuma de amido;
- testar a aplicabilidade das bandejas, com e sem revestimento, no armazenamento de alimentos;
- avaliar a ação de enzimas na degradação das bandejas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens para alimentos

Desde a antiguidade, as embalagens fazem parte da vida humana. O desenvolvimento mundial levou ao maior consumo de produtos industrializados e, conseqüentemente, a um aumento na quantidade de resíduos sólidos gerados pelo descarte de embalagens (CARR, 2007). No setor de alimentos, as embalagens desempenham papel fundamental, pois atuam como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica além de acondicionar, conservar e manter a qualidade e segurança dos alimentos (JORGE, 2013).

As embalagens para alimentos podem ser divididas em três categorias: embalagem primária, que é utilizada em contato direto com os alimentos com a função de contê-los, protegê-los e facilitar o seu transporte e armazenamento; embalagem secundária, que é usada para proteger fisicamente os alimentos durante a sua distribuição, geralmente usada para transportar as embalagens primárias; e embalagem terciária, que possui a função de auxiliar o transporte final de grandes quantidades de bens, tais como os paletes (DAVIS e SONG, 2006).

Dentre os materiais utilizados na fabricação de embalagens, o poli (estireno) expandido (EPS) é amplamente utilizado em embalagens de utilização única, descartáveis, devido à sua baixa densidade, à propriedade de isolamento térmico e ao baixo custo. No entanto, apesar das excelentes propriedades do EPS, há preocupações sobre o impacto de sua eliminação no meio ambiente (KAISANSGSRI *et al.*, 2012).

Embalagens convencionais elaboradas a partir de materiais poliméricos sintéticos, provenientes de fontes fósseis, têm se tornado um problema devido a disposição inadequada e ao longo tempo de degradação destes no meio ambiente (BRITO *et al.*, 2011). Na busca por alternativas para o impacto ambiental causado pelas embalagens poliméricas sintéticas, surge o interesse no desenvolvimento de embalagens a base de polímeros biodegradáveis (TEIXEIRA, 2007).

3.2 Embalagens biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis, dentre outras aplicações, vêm sendo utilizados na produção de embalagens descartáveis (DE PAOLI, 2008). Estes podem ser classificados, de acordo com

a sua origem em: não renováveis, oriundos do petróleo, como poli (caprolactona) (PCL); e, renováveis, que podem ser derivados da biomassa, como o amido, a celulose, a quitosana, o colágeno, entre outros, ou obtidos por microrganismos, como os polihidroxialcanoatos (SCHEIBE, 2012).

O fator mais importante que diferencia embalagens biodegradáveis de embalagens sintéticas convencionais é o tempo de degradação por microrganismos quando descartadas no solo. As primeiras demoram de 6 a 12 meses para de decompor, já as embalagens oriundas de fontes não renováveis levam 40 a 50 ou até 200 anos no caso de polímeros sintéticos, como o poli (tereftalato de etileno) (PET) e o EPS (NAIME, 2010). Os materiais biodegradáveis derivados de recursos naturais como plantas (celulose, amido) e fermentação bacteriana (poliésteres) têm como principais produtos resultantes de sua biodegradação o CO₂, H₂O e CH₄ (SCHIMDT, 2006).

O amido desperta interesse nos estudos de desenvolvimento de embalagens biodegradáveis devido ao seu baixo custo, abundância, biodegradabilidade e atoxicidade (VERCELHEZE *et al.*, 2012; MARENGO *et al.*, 2013; MELO & MALI, 2014).

3.2.1 Amido

O amido é a substância de reserva de energia predominante nos vegetais. Os amidos comerciais são obtidos de cereais como o milho, o trigo e o arroz e de algumas raízes e tubérculos como a batata e a mandioca, e possuem diversas aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e têxtil (FENNEMA, 2000).

Normalmente, o amido apresenta-se na forma de grânulos, cuja aparência varia de acordo com a origem (BOBBIO e BOBBIO, 2003). Apresentam certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um carácter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (PÉREZ *et al.*, 2009).

O amido é um polímero natural formado por dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina (FENNEMA, 2000; BOBBIO e BOBBIO, 2003; RIBEIRO e SERAVALLI, 2004). A amilose é formada por uma cadeia essencialmente linear de unidades de α - D - glucopiranosose unidas entre si por ligações glicosídicas α - 1,4. Já a amilopectina é uma estrutura altamente ramificada, sendo formada por várias cadeias constituídas de 20 a 25 unidades de α - D - glucopiranosose unidas em ligações α - 1,4; essas cadeias por sua vez estão unidas entre si por ligações α - 1,6 (FENNEMA, 2000; BOBBIO e BOBBIO, 2003). Suas

estruturas químicas estão representadas nas Figura 1 e 2, respectivamente.

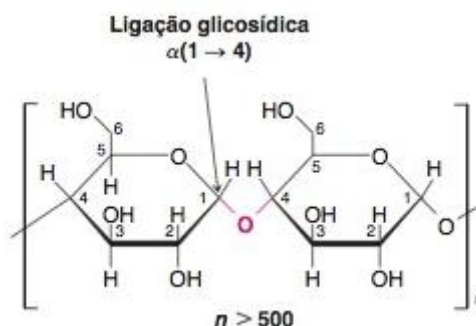


Figura 1. Fórmula estrutural parcial da amilose.
(SOLOMONS e GRYPHLE, 2012)

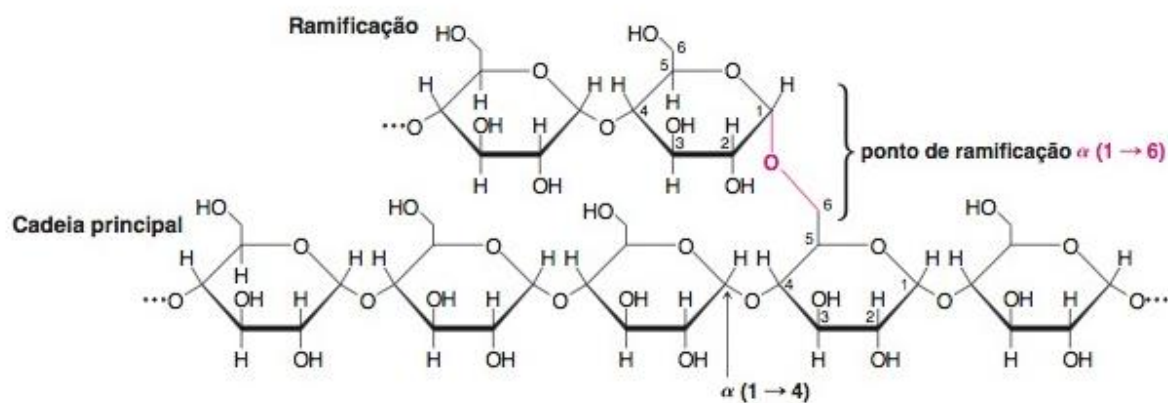


Figura 2. Fórmula estrutural parcial da amilopectina
(SOLOMONS e GRYPHLE, 2012)

De acordo com Fennema (2000), a maioria dos amidos é composta por 25% de amilose e 75% de amilopectina. Porém, alguns amidos são formados apenas por amilopectina, sendo chamado de amidos cerosos. A Tabela 1 apresenta os teores de amilose de amidos de diferentes fontes.

Tabela 1. Conteúdo de amilose de amidos de diversas fontes (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

Fontes de amido	Teor de amilose (%)
Arroz Ceroso *	0
Milho Ceroso *	0
Milho	25
Arroz	16
Mandioca	18
Batata	18
Trigo	24
Ervilha	30
Milho com alto teor de amilose	52 – 80

* amido contendo somente amilopectina

3.2.1.1 Gelatinização e retrogradação do amido

A gelatinização é uma reação que ocorre quando o amido, na presença de água, aquecido até um intervalo de temperatura, forma gel. Nesta temperatura, específica para amidos de diferentes origens, as ligações de hidrogênio mais fracas entre as cadeias de amilose e de amilopectina são rompidas e os grãos de amido nessas regiões começam a intumescer e a formar soluções viscosas. O intumescimento dos grãos e o aumento da viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente (FENNEMA, 2000; BOBBIO e BOBBIO, 2003). A Tabela 2 apresenta as temperaturas de gelatinização de alguns amidos.

Tabela 2. Intervalos de temperatura de gelatinização de alguns amidos (BOBBIO e BOBBIO, 2003).

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

A retrogradação é um fenômeno decorrente da reaproximação das moléculas, devido a redução da temperatura durante o resfriamento do gel, com formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e com a consequente formação de zonas cristalinas e expulsão da água existente entre as moléculas. Em função de sua estrutura linear, as moléculas de amilose se aproximam mais facilmente e são as principais responsáveis pela ocorrência deste fenômeno, enquanto na amilopectina o fenômeno parece ocorrer somente na periferia de sua molécula (RIBEIRO e SERAVALLI, 2004).

3.3 Embalagens a base de amido

O amido tem sido aplicado industrialmente na produção de espumas (expandidos), filmes, sacolas e ainda itens de higiene pessoal (BRITO *et al.*, 2011). De acordo com Liu *et al.* (2009), para produzir uma embalagem biodegradável a partir do amido é necessário que sua estrutura granular seja destruída, para originar uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa, conhecido como amido termoplástico (TPS), que pode ser obtido pelos processo de gelatinização e/ou fusão, em que o amido é submetido à condições de aumento de temperatura, cisalhamento e pressão.

Embalagens de amido podem ser produzidas pelos métodos de “casting” e extrusão para obtenção de filmes, ou termoformagem (expansão térmica), utilizada na produção de bandejas e copos (DEBIAGI *et al.*, 2012). Bandejas a base de espuma de amido apresentam potencial para substituição de bandejas produzidas com EPS (SALGADO *et al.*, 2008).

3.4 Processo de produção de embalagens expandidas (espumas) a base de amido

A tecnologia para obtenção de bandejas a base de espumas de amido, que utiliza uma massa aquosa de amido que se expande devido ao vapor gerado por aquecimento desta massa foi inicialmente desenvolvida por Tiefenbacher (1993). Neste processo, chamado de expansão térmica, uma massa de amido e água é colocada dentro de um molde metálico aquecido. Esta massa, sob ação do aquecimento e pressão, possui a propriedade de formar espuma após processos de gelatinização do amido, expansão e secagem da massa (CARR, 2007).

O processo de formação de espumas de amido dentro de um molde aquecido e fechado pode ser dividido em várias etapas. Na primeira, a temperatura da mistura de amido com água

no interior do molde aumenta até atingir a temperatura de gelatinização ou até a temperatura de ebulição da água. Depois, o amido gelatiniza e começa a formar uma pasta a ponto de que o vapor aprisionado dentro da mesma se expanda fazendo com que o molde seja preenchido. Na etapa final, ocorre a secagem gradual da massa expandida (SHOGREN *et al.*, 1998).

Diversos autores vêm utilizando o processo de expansão térmica em pesquisas de desenvolvimento de embalagens expandidas biodegradáveis a base de amido, como por exemplo, Vercelheze *et al.* (2012), que prepararam embalagens biodegradáveis a partir de uma massa contendo amido de mandioca, goma guar, estearato de magnésio e glicerol, que foi inserida no molde de termoprensa hidráulica a temperatura de 130°C, pressão de 100 bar, por 20 minutos. Matsuda *et al.* (2013) investigaram a utilização do método de expansão térmica para o preparação de bandejas de espuma compostas por amido de mandioca e argila montmorilonita. Recentemente, espumas a base de amido de mandioca com proteínas vegetais, fibras e óleo de palma obtidas pelo método de expansão térmica dentro de um molde, a 200°C durante 5 minutos, foram estudadas por Kaisangsri *et al.* (2014).

Apesar das diversas vantagens na utilização do amido, Salgado *et al.* (2008) apontam que a produção de embalagens exclusivamente com esta matéria-prima não é viável, devido à sua elevada higroscopia e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais sensíveis à umidade e quebradiços. Desta forma, a introdução de aditivos torna-se necessária para melhorar a propriedade das embalagens expandidas (espumas) a base de amido.

3.5 Plastificantes para espumas de amido

Entre os aditivos utilizados em espumas de amido destacam-se os plastificantes, que são empregados com o objetivo de aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade de materiais poliméricos. O uso de plastificantes altera a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas. Isto ocorre em função da redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas, ou seja, plastificante atua como um agente de lubrificação, permitindo que as cadeias do polímero deslizem umas sobre as outras (RABELO, 2000).

Além disso, quando adicionados à matriz polimérica, os plastificantes formam um material aparentemente homogêneo, mais macio, flexível e fácil de processar do que o respectivo polímero puro. O material plastificado apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) menor e maior volume livre do que o polímero sem plastificante (RABELO, 2000).

Conforme citado por Schlemmer *et al.* (2010), a maioria dos trabalhos recentes utilizam sorbitol, etilenoglicol, e principalmente, o glicerol como plastificante para materiais a base de amido. Mas também há relatos da utilização de poli (álcool vinílico) (PVA), entre outros, em espumas de amido.

Os glicerol e o sorbitol são polióis, representados nas Figura 3 e 4. O glicerol apresenta 3 carbonos ligados a 3 grupos hidroxilas, e o sorbitol apresenta 6 carbonos ligados a 6 grupos hidroxila. A presença destes grupos confere características de solubilidade em água e higroscópicas (BEATRIZ *et al.*, 2011).

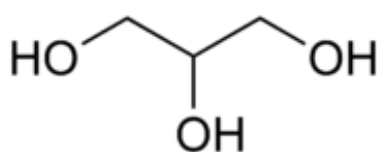


Figura 3. Fórmula estrutural do glicerol (BEATRIZ *et al.*, 2011).

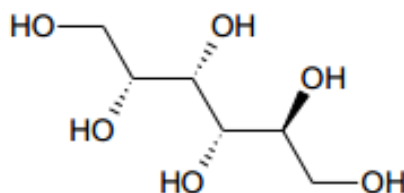


Figura 4. Fórmula estrutural do sorbitol (OS POLIÓIS, 2014).

O PVA é um polímero obtido por reações de hidrólise do poli (acetato de vinila). É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com características interfaciais e mecânicas e elevada resistência à passagem de oxigênio, além de ser biocompatível. De acordo com Aranha e Lucas (2001), o PVA também pode ser utilizado como plastificante para amido, por ser solúvel em água, com excelente capacidade de formação de filmes, biodegradabilidade e baixa toxicidade. Suas propriedades são influenciadas pelo seu peso molecular e grau de hidrólise. Esse parâmetro é importante na caracterização das propriedades deste polímero. Um aumento do grau de hidrólise implica em redução da solubilidade na água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intercadeias poliméricas, e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração (VICENTINI, 2009). Sua estrutura química é apresentada na Figura 5.

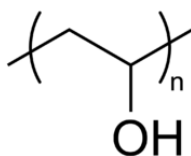


Figura 5. Fórmula estrutural do PVA (VICENTINI, 2009).

A influência da adição de glicerol e PVA em espumas biodegradáveis de amido de mandioca, obtidas por expansão térmica, foi estudada por Boonchaisuriya e Chungsiriporn (2011). Mello e Mali (2014) desenvolveram espumas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de malte através da expansão térmica, utilizando como plastificante o glicerol. Debiagi *et al.* (2014) utilizaram o glicerol e PVA como aditivos no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis expandidas termicamente a base de bagaço de mandioca e óleos essenciais.

A água, além de compor a formulação de materiais a base de amido, é considerada um plastificante, pois possibilita o inchamento do grânulo, permitindo a desnaturação do mesmo, através da quebra das ligações de hidrogênio entre as cadeias. No entanto, é necessária a introdução de outro agente plastificante para tornar as espumas mais flexíveis (NAFCHI, 2013).

3.6 Revestimento de superfícies

Embalagens desenvolvidas a base de amidos apresentam baixa resistência à umidade devido à presença dos grupos hidroxila na cadeia deste biopolímero, que lhe confere o caráter hidrofílico. É de grande interesse utilizar um método de deposição de revestimento ou filmes finos sobre superfícies para melhorar as propriedades do material (SOARES, 2012). Desta forma, na tentativa de minimizar a absorção de água pelas espumas de amido, estudos relatam a aplicação de revestimentos em suas superfícies ou a impregnação de materiais hidrofóbicos aos mesmos. Dentre os materiais utilizados como revestimentos, o poli (ácido lático) (PLA) tem sido amplamente estudado (Rhim *et al.*, 2007).

Van Tull *et al.* (2000) relata o potencial do PLA para aplicação em embalagens, podendo ser processado como filme por “casting” ou sopro, objetos injetados ou utilizado em revestimentos. O PLA é um poliéster alifático linear produzido por polimerização de L- ou D-ácido lático, através de abertura de anel ou condensação direta. Sua estrutura química é apresentada na Figura 6.

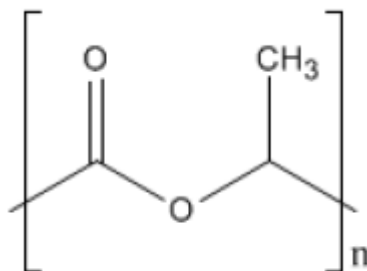


Figura 6. Fórmula estrutural do PLA (SOARES, 2012).

O PLA pode ser utilizado como um material de revestimento, pois é biodegradável, comercialmente disponível e seguro para utilização como um material de contato com alimentos. Além disso, apresenta resistência à umidade e propriedades de barreira contra gases e vapor de água, propriedades consideradas como requisitos para os materiais de embalagem de alimentos (KHWALDIA *et al.*, 2010).

Rhim *et al.* (2007) e Archaviboonyobul *et al.* (2014) avaliaram o efeito do revestimento de PLA na resistência à umidade de amostras de papel-cartão. Os resultados demonstram que todas as propriedades de barreira analisadas no experimento melhoraram através do revestimento de superfície com PLA. De acordo com os autores, o aumento na resistência à umidade dos papéis-cartão revestidos ocorre devido à hidrofobicidade do PLA.

Além do PLA, outros revestimentos vêm sendo utilizados, como por exemplo, o acetato de amido, que em estudos realizados por Schimidt e Laurindo (2009), foi utilizado para impregnar bandejas de espuma de amido de mandioca. Foram utilizadas soluções de acetato de amido em clorofórmio nas concentrações de 1:3, 1:5 e 1:10 (g.mL⁻¹). Os resultados demonstraram que bandejas impregnadas apresentaram absorção de água 70% menor do que as bandejas sem este tratamento.

Soares *et al.* (2013) aplicaram um revestimento a base de quitosana reticulada com glutaraldeído na superfície da laminados de amido de mandioca/PLA, sendo estudadas duas formas de aplicação: “spray” e imersão. O revestimento resultou em melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água dos laminados, além de reduzir a sua solubilidade em água.

Uma técnica de laminação “in situ” de embalagens de espuma de amido com filmes degradáveis foi estudada por Glenn *et al.* (2007a). Foram testados os filmes de PLA, poli (butileno succinato-co-tereftalato) (PBST), poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e

látex de borracha. Todos os filmes testados promoveram a diminuição da permeabilidade de vapor de água das bandejas.

3.7 Propriedades das embalagens a base de espuma de amido

As principais funções das embalagens para alimentos são a de proteção contra danos e a de assegurar a qualidade do produto. Desta forma, além de vantagem de serem de fácil degradação, é importante que as bandejas a base de espuma de amido de mandioca apresentem propriedades semelhantes ou próximas as das bandejas convencionais de EPS, tais como: propriedades mecânicas e resistência à umidade (CARR, 2007).

Para determinar as propriedades de materiais à base de amido é necessário adaptar algumas técnicas de caracterização de polímeros às características destes materiais devido à sensibilidade do amido à temperatura e à umidade (ISOTTON, 2013).

3.6.1 Morfologia

A morfologia das espumas poliméricas caracteriza-se pela presença de espaços vazios em seu interior, denominados células. Estas são classificadas de acordo com o tamanho das células em convencionais, células finas e microcelulares, e de acordo com a integridade de suas paredes, em abertas ou fechadas (OZA, 2011). A técnica utilizada para avaliar a morfologia das espumas é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O princípio de operação deste método baseia-se, fundamentalmente, na quantificação dos elétrons secundários emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. (BARBAROTO, 2014).

Devido a sensibilidade dos materiais biológicos, para caracterizar a morfologia das espumas de amido utiliza-se um feixe de elétrons de intensidade baixa (5 a 10 kV) durante a realização da análise para evitar que ocorra a degradação do material (MOURA, 2008).

As espumas de amido produzidas pelo processo de termoexpansão, por utilizar o vapor de água como agente expensor, costumam apresentar uma distribuição não homogênea das células e da densidade ao longo da espuma, devido a natureza explosiva do vapor de água (GLENN *et al.*, 2007b). Segundo Shogren *et al.* (1998), espumas de amido apresentam estrutura morfológica composta por superfícies externas densas e um interior formado por células de tamanho grande (maiores que 100 μm) e são classificadas como abertas, devido a

falta de integridade das suas paredes.

3.6.2 Propriedades mecânicas

De acordo com Canevarolo (2004), as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são importantes devido às exigências que estes devem atender no momento da sua aplicação. O desempenho mecânico de diferentes polímeros, bem como os efeitos decorrentes da modificação do polímero com a adição de cargas e de aditivos, pode ser avaliado através das propriedades mecânicas como a resistência a tração, deformação, módulo de elasticidade, entre outras.

O teste de tração expressa a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, solicitação característica no acondicionamento, nos processos de conservação e do manuseio de embalagens. As propriedades de tração são dependentes do tipo de material, da espessura, do grau de orientação e, no caso do ensaio, das dimensões do corpo de prova, da velocidade de tração, da forma de fixação dos corpos de prova, da distância entre as garras e da maneira de medir a deformação (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002).

Para determinar a resistência à tração de bandejas de amido, pesquisadores tem utilizado o texturômetro, um equipamento analisador de textura próprio para ensaios mecânicos em produtos alimentícios e que atende às limitações dos materiais a base de amido.

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos no sentido de melhorar as propriedades mecânicas das bandejas a base de espumas de amido. Alguns reportam a incorporação de fibras lignocelulósicas às bandejas de espuma de amido. Estas fibras são capazes de aprimorar as propriedades mecânicas através da forte interação entre a matriz polimérica e a carga de reforço que ocorre devido à similaridade entre as moléculas de amido e de celulose (CARR *et al.*, 2006; SALGADO *et al.*, 2008; MELLO e MALI, 2014). Outros estudos envolvem a adição de plastificantes à matriz polimérica de amido, que possuem a capacidade de reduzir as ligações de hidrogênio internas entre as cadeias poliméricas, aumentando a mobilidade entre as cadeias, reduzindo a resistência à tração e aumentando o alongamento na ruptura (MALI *et al.*, 2005; HONGBO e HUNEALULT, 2011; MOUNTHOUB e RAHMAN, 2011).

3.6.3 Propriedades de barreira

Um dos fatores que limita a utilização das bandejas a base de espumas de amido como embalagens para alimentos é a sua alta hidrofília, pois reduz a barreira ao vapor de água além de afetar a permeabilidade a gases (FANG *et al.*, 2004). No entanto, devido a essa natureza hidrofílica, os materiais a base de amido apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, o que é desejável, por exemplo, quando se deseja diminuir a taxa de respiração de frutas, retardando seu amadurecimento.

Para determinar a resistência das espumas de amido à umidade são utilizadas as análises de capacidade de absorção de água (CAA) e de solubilidade.

3.6.5 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção descrevem a relação termodinâmica entre a atividade de água e a umidade de equilíbrio de um material a pressão e temperatura constantes (FENNEMA, 2000; AL-MUHTASEB *et al.*, 2002).

A determinação experimental das isotermas de sorção de um produto é importante para descrever as propriedades higroscópicas do mesmo e fornecer informações sobre a interação da água com os seus componentes. As isotermas são representadas por gráficos que relacionam o teor de umidade de equilíbrio e a atividade de água para uma dada temperatura (constante) (AL-MUHTASEB *et al.*, 2002).

Os gráficos típicos de isotermas de sorção de material biológico, como o amido, geralmente apresentam curva com formato de “S” invertido, podendo-se distinguir três regiões características (I, II e III), que indicam a forma como a água está ligada ao material, conforme apresenta a Figura 7 (FENNEMA, 2000; ANDRADE *et al.*, 2011).

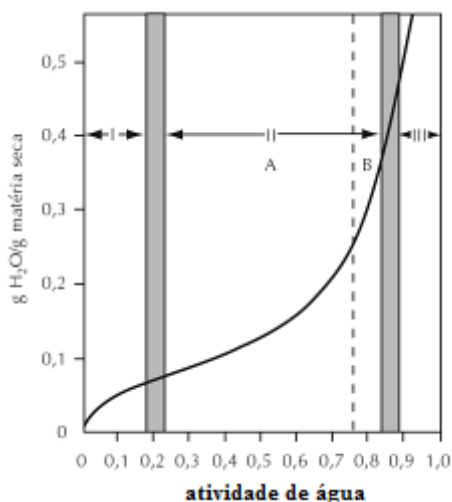


Figura 7. Isoterma de sorção de água típica de um produto alimentício (DAMODARAN et al., 2008).

As zonas características são descritas da seguinte forma, de acordo com Fennema (2000):

- Zona I: é a região que representa a água menos móvel e mais fortemente ligada, correspondente à água da camada monomolecular fixa aos grupos polares de certos compostos. Sua extração é muito difícil, não se encontrando disponível para atuar como solvente ou reagente, não é congelável, sendo parte integrante do sólido. Nesta região, a entalpia de vaporização da água é muito maior do que a da água pura. Corresponde a uma atividade de água (a_w) inferior a 0,2 até 0,3.
- Zona II: esta região representa a água correspondente às camadas de hidratação dos constituintes solúveis (proteínas, carboidratos e sais) e está ligada por ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ou retida fisicamente em microcapilares. As capacidades de solvente e de congelamento encontram-se muito reduzidas. Corresponde a uma a_w entre 0,2 – 0,3 e 0,8, aproximadamente. Nesta região, a entalpia de vaporização da água é levemente maior do que a da água pura, o que depende da proximidade da água aos constituintes não aquosos.
- Zona III: representa a maior parte da água dos tecidos frescos, e é a água menos ligada e mais móvel (molecularmente). Pode ser facilmente removida por diversos processos e facilmente congelada. Sua retenção é determinada pelo pH e pelas forças iônicas, sendo a responsável pelas alterações dos materiais biológicos, já que está disponível para a multiplicação de microrganismos e para as reações químicas e enzimáticas. Corresponde a uma a_w entre 0,8 e 0,99. A entalpia de vaporização da água nesta região é essencialmente igual a da água pura.

Al-Muhtaseb *et al.* (2004) destacam que existem vários modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção de água nos materiais e sistemas alimentícios. A predição das isotermas de sorção é baseada na equação de Langmuir (Equação 1):

$$\frac{a_w}{X_{eq}} = \frac{k}{bX_m} + \frac{a_w}{X_m} \quad (1)$$

sendo: X_{eq} a umidade de equilíbrio, X_m o valor de monocamada, k o inverso da pressão de vapor da água pura na temperatura do sistema e b uma constante.

No entanto, a equação de Langmuir não se apresenta satisfatória para alimentos, pois o calor de adsorção não é constante em toda a superfície do produto. Também, nos alimentos, ocorre uma alta interação entre as moléculas adsorvidas e a máxima quantidade de água adsorvida na superfície é maior do que o valor de monocamada (BARBOSA-CANOVAS e VEGA-MERCADO, 1996).

Na literatura são indicados mais de 200 modelos para descrever as isotermas de sorção de materiais biológicos, desde modelos empíricos de dois ou três parâmetros até modelos termodinâmicos complexos (ANDRADE *et al.*, 2011). O modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) é amplamente utilizado na predição das isotermas de sorção de materiais a base de amido, especialmente as espumas. Há relatos de sua utilização por Mali *et al.* (2010), Debiagi *et al.* (2014), Mello e Mali (2014).

Os modelos mais relevantes para a descrição das isotermas de sorção de produtos biológicos a base de amido, encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Modelos comumente utilizados na predição das isotermas de sorção de produtos alimentícios e materiais biológicos (umidade de equilíbrio em função da atividade de água). (FONTE: autor)

Nome do modelo	Equação do Modelo
Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	$X_{eq} = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (2)$
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$X_{eq} = \frac{X_m C a_w}{1 + C a_w} + \frac{X_m a_w}{1 - a_w} \quad (3)$
Oswin	$X_{eq} = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (4)$
Hasley	$a_w = \exp(k X_{eq}^V) \quad (5)$
Jaafar	$X_{eq} = \frac{A a_w}{(1 - B a_w)(1 + C a_w)} \quad (6)$

X_{eq}: umidade de equilíbrio; a_w: atividade de água; X_m: umidade de monocamada; A, B, C, K, V, k são parâmetros das equações.

3.6.6 Ângulo de contato

A medida de ângulo de contato representa o valor em graus que uma determinada substância líquida forma com a superfície, como o ângulo de contato formado de uma gota de água sobre a superfície de um filme. Com esta medida é possível avaliar a afinidade seletiva da superfície com a substância líquida e caracterizar o comportamento cinético, em média, da molhabilidade do material a nível macroscópico (SILVA *et al.*, 2007; SHEIBE, 2012).

Determinar a molhabilidade de espumas de amido é importante, pois estas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de servirem como embalagens para alimentos, sendo útil para determinar a qual tipo de produto as embalagens desenvolvidas podem ser aplicadas, uma vez que cada produto alimentício apresenta suas próprias características de umidade e requer condições diferentes de armazenamento em que a embalagem poderia absorver água e perder a sua aplicabilidade (BIALOPIOTROWICZ, 2003).

Segundo Bastos (2010), ao pingar líquido sobre a superfície a interface sólido/líquido/vapor se move devido às tensões interfaciais até que ocorra o espalhamento da gota, forma-se um ângulo θ , o ângulo de contato com a superfície, conforme a Equação de Young (Equação 7).

$$Y_{sv} = Y_{sl} + Y_{lv} \cos \theta \quad (7)$$

Sendo: Y_{sv} a tensão superficial na interface sólido/vapor, Y_{sl} a tensão superficial da interface sólido/líquido e Y_{lv} a tensão superficial na interface líquido/vapor, θ é o ângulo entre

a superfície sólido/líquido e a tangente para a superfície líquido/vapor na linha de contato com o sólido.

A Figura 8 apresenta uma ilustração dos parâmetros da Equação de Young.

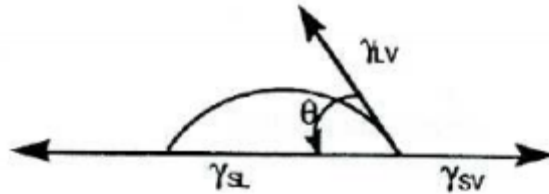


Figura 8. Gota de líquido sobre uma superfície sólida (ULMAN, 1991).

Superfícies sólidas que apresentam um ângulo $\theta > 90^\circ$ possuem menor molhabilidade, sendo consideradas hidrofóbicas. Ângulos $\theta < 90^\circ$ caracterizam superfícies hidrofílicas, que apresentam maior molhabilidade. Como a interação entre as superfícies sólida e líquida aumenta com o tempo, o líquido se espalha até $\theta = 0^\circ$. Portanto, quanto menor for o ângulo, melhor será o molhamento e, geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que 60° são determinadas hidrofóbicas (ULMAN, 1991; BASTOS, 2010).

3.6.7 Degradabilidade

O crescente interesse pela pesquisa e desenvolvimento de materiais e embalagens a base de amido está relacionado à propriedade de biodegradabilidade desta matéria-prima, que surge como alternativa na busca por soluções de problemas ambientais decorrentes do descarte incorreto e descontrolado de embalagens constituídas de polímeros convencionais, que podem levar centenas de anos para se degradarem no ambiente (GLENN e ORTS, 2001; BRITO *et al.*, 2011).

O termo biodegradação, na área de biomateriais, pressupõe a degradação por hidrólise. Por outro lado, para polímeros biodegradáveis, o termo significa fragmentação, perda das propriedades mecânicas ou degradação pela ação de organismos vivos (GRIMA *et al.*, 2000). De acordo com Casarin (2004), uma definição geral define biodegradação como a transformação e deterioração de polímeros somente pela ação de microrganismos vivos (inclusive microrganismos e/ou enzimas excretadas por este).

A degradabilidade dos materiais poliméricos é uma funcionalidade essencial para a sua aplicação. No entanto, não há nenhum método padrão oficial estabelecido para determinar a biodegradabilidade dos mesmos (ABBASI, 2012). Diferentes métodos vêm sendo utilizados

em pesquisas de avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos, como os métodos de degradação enzimática (ISHIAKU *et al.*, 2002; PREECHAWONG *et al.*, 2004; ABBASI, 2012), de resistência dos materiais poliméricos aos fungos (AMARAL *et al.*, 2012) e de avaliação da susceptibilidade microbiana de materiais enterrados no solo (MARAN *et al.*, 2014).

A degradação enzimática, utilizando amilases, está entre os métodos possíveis de se obter a hidrólise do amido. Neste processo, as enzimas atacam as ligações glicosídicas das moléculas de amido, liberando glicose, conforme demonstra a Figura 9.

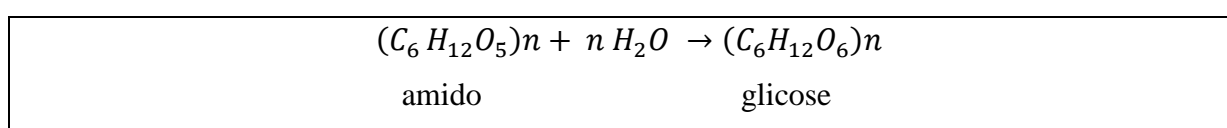


Figura 9. Reação de hidrólise da molécula de amido (ABBASI, 2012).

As amilases microbianas, com propósitos industriais, são geralmente obtidas de bactérias do gênero *Bacillus*. Porém as principais fontes biológicas de enzimas são os fungos filamentosos, com destaque para o gênero *Aspergillus* (SOARES *et al.*, 2010).

Além das aplicações industriais das enzimas, há relatos de sua utilização em estudos de biodegradação de polímeros. Preechawong *et al.* (2004) estudaram a degradação enzimática de espumas de amido com PVA pela ação da enzima amilolítica *Termamyl*®, de origem microbiana, e constaram que a adição de PVA teve pouca influência sobre a degradabilidade enzimática das espumas. Abbasi (2012) acompanhou a biodegradação de filmes de amido contendo PVA e nanopartículas de SiO₂ através da hidrólise enzimática do amido, utilizando as enzimas α -amilase proveniente de *Bacillus subtilis* e amiloglucosidade de *Aspergillus niger*. Os resultados demonstraram, através da redução na quantidade de açúcares redutores liberados no meio, que o aumento na concentração de nanopartículas no material reduziu a biodegradabilidade do filme.

3.7 Aplicação de embalagens expandidas na indústria de alimentos

O EPS é bastante utilizado na indústria alimentícia. O seu uso tem crescido de forma significativa desde a sua introdução, em meados de 1960. Esse material apresenta estrutura orientada, baixa densidade, baixa absorção de água, facilidade de ser termoformado e baixo custo. Sua aplicação mais evidenciada em embalagens termoformadas, como as de ovos, carne bovina, frango, alimentos pré-prontos, embalagens para lanches, copos, frutas e

hortaliças (WELSH, 2003).

No ramo de vegetais embalados, estes geralmente apresentam-se selecionados e embalados em bandejas de EPS recobertas com filmes plásticos, devidamente identificados com código de barras e prazo de validade. A embalagem agrega valor aos vegetais, sendo comercializados a preços maiores que os produtos a granel, pois demonstram melhor qualidade e aparência, além da embalagem reduzir drasticamente as perdas durante a comercialização (VILELA E HENZ, 2000).

Dentre as frutas comumente comercializadas em embalagem de EPS estão os morangos, que são pseudofrutos considerados não-climatéricos, oriundos do morangueiro planta perene, rasteira, herbácea pertencente à família *Rosaceae*. No Rio Grande do Sul, o Vale do Caí é o maior produtor de morangos de mesa, seguido de Caxias do Sul e de Farroupilha (EMBRAPA, 2014).

O morango tem uma produção sazonal sendo que a colheita é considerada uma das operações mais delicadas, pois os morangos são pouco resistentes devido à epiderme delgada, grande porcentagem de água e alto metabolismo (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Chitarra e Chitarra (2005) sugerem que o armazenamento de morango deve ser realizado a 0°C, durante uma semana.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

No desenvolvimento das bandejas de espumas de amido utilizou-se o amido (fécula) de mandioca tipo cetim (*Valore*). Água destilada foi utilizada como solvente e também como agente expensor. Para prevenir a sedimentação dos sólidos na suspensão de amido utilizou-se goma guar (*Danisco*), e como agente desmoldante e antiulectante, o estearato de magnésio (*Labsynth*). O glicerol P.A., o sorbitol P.A., o poli (álcool vinílico) (PVA) (85.300 Da; 86,5 – 89,5% hidrolisado) (*Vetec*) foram utilizados como plastificantes.

Foram utilizados dois de moldes metálicos: uma para placas de espumas de amido, com dimensões de 80 x 80 x 2 mm e laterais abertas para degasagem do vapor de água; e outro para bandejas (Figura 10) com dimensões de 140 x 140 x 2 mm, revestido com *Teflon*®, com 9 saídas para degasagem.

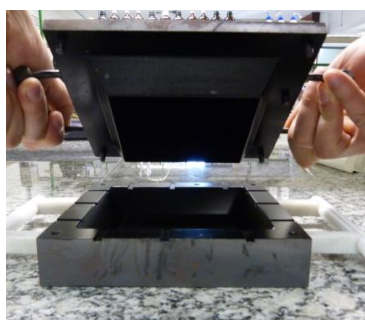


Figura 10. Molde para produção das bandejas de espuma de amido por termoexpansão

Solução de poli (ácido lático) (PLA) (*Cargill*®) em clorofórmio (*Vetec*®) foi aplicada sobre as bandejas de espumas de amido como revestimento.

Os testes de uso, aplicabilidade e armazenamento das bandejas foi realizado com morangos (*Fragaria vesca*), cultivados em sistema semi-hidropônico da variedade *San andreas*, doados pela Granja Andrezza (Santa Lúcia do Piaí, Caxias do Sul/RS).

4.2 Métodos

A Figura 11 apresenta um esquema da metodologia desenvolvida neste trabalho.

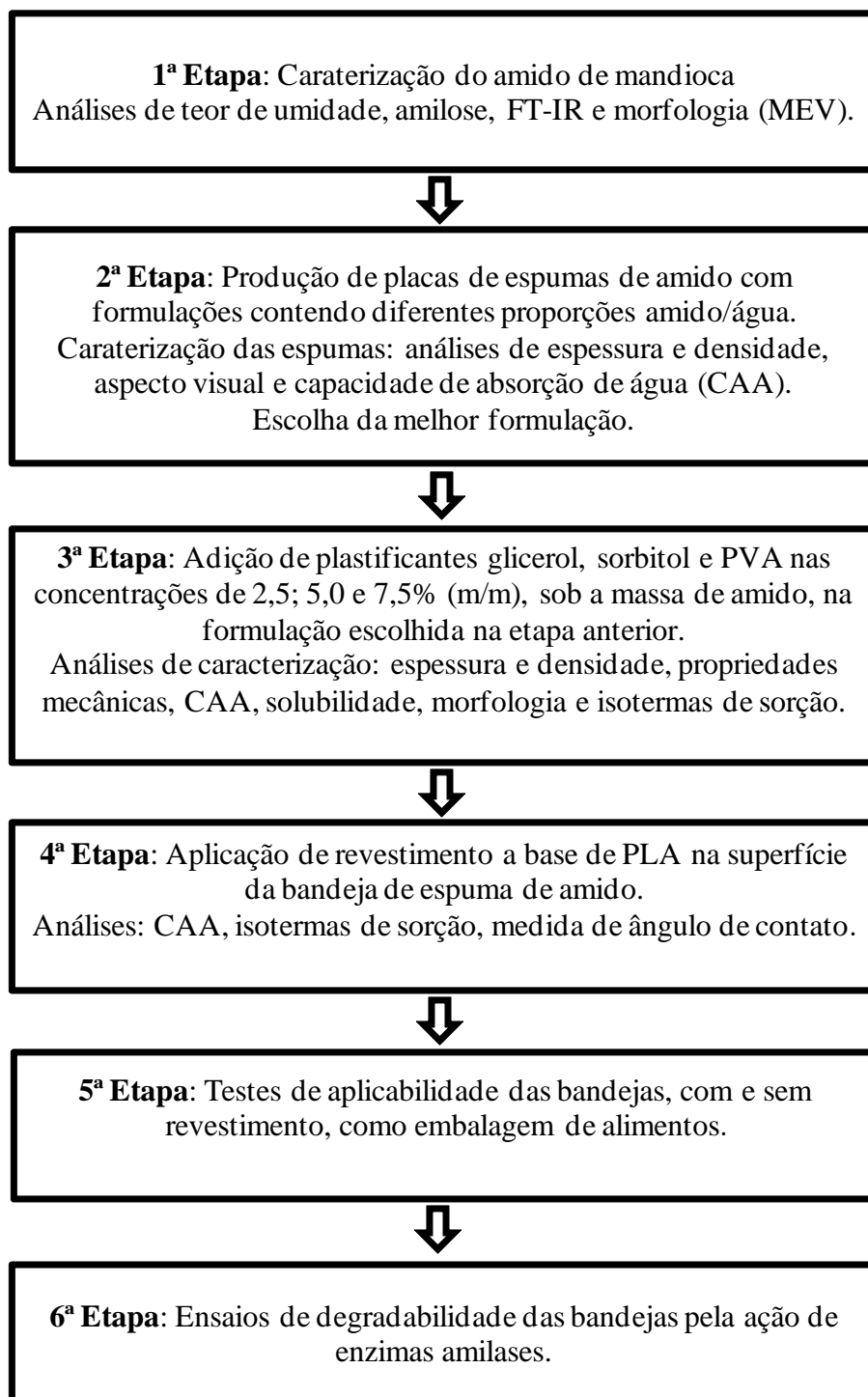


Figura 11. Esquema de representação da metodologia utilizada no desenvolvimento de bandejas de espumas a base de amido de mandioca por expansão térmica.

4.2.1 Caracterização do amido de mandioca

O amido de mandioca foi caracterizado quanto ao teor de amilose, umidade, morfologia e estrutura por espectroscopia de infravermelho com transformada da Fourier (FT-IR).

4.2.1.1 Teor de amilose e amilopectina do amido de mandioca

A determinação do teor de amilose foi realizada pelo método espectrofotométrico conforme metodologia proposta por Martinez e Cuervas (1989). Na reação do amido com iodo forma o complexo que absorve luz visível a 600 nm. A absorbância foi medida com um espectrofotômetro de UV/Visível da marca BECKAMN, modelo DU-530. O teor de amilopectina foi determinado por diferença.

4.2.1.2 Teor de umidade do amido de mandioca

A umidade do amido de mandioca foi determinada em triplicata, através do método gravimétrico, metodologia segundo AOAC (2003), que 1 g de cada amostra de amido é mantida em estufa a 105°C por 25 horas. O teor de umidade foi calculado conforme a Equação 8:

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (8)$$

sendo: m_i a massa inicial do amido (antes da secagem) e m_f a massa final do amido (após a secagem) (g).

4.2.1.3 Morfologia

A morfologia e o tamanho dos grânulos de amido de mandioca foram avaliados através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio Shimadzu, modelo SSX 550, com tensão de aceleração de 15 kV e aumentos de 1000 e 3000 vezes. A amostra foi previamente seca em estufa a 40°C, durante 24 horas. Em seguida, colocada sobre fitas de carbono em porta amostra de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro.

4.2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

O amido de mandioca foi previamente seco em estufa a 40°C durante 24 horas e analisado na forma de pastilhas de bromato de potássio (KBr), no equipamento Thermo Scientific, modelo Nicolet iS 10, 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3 Obtenção das bandejas de espuma de amido

As espumas de amido foram obtidas através do método de expansão térmica, que consiste na expansão de uma suspensão de amido dentro de um molde aquecido, fechado, com aplicação de pressão através de uma prensa hidráulica (SHOGREN *et al.*, 1998; CARR, 2007).

A obtenção das espumas de amido de mandioca foi realizada em duas etapas: primeiro analisando a influência do teor de amido e de água na composição das espumas. Na segunda etapa, adição dos plastificantes glicerol, sorbitol e PVA à formulação selecionada na primeira etapa.

4.3.1 Espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água

Foram desenvolvidas e testadas 5 (cinco) formulações contendo diferentes quantidades de amido puro e água destilada, afim de verificar a influência destes componentes nas propriedades das espumas de amido. Estas foram denominadas como T1, T2, T3, T4 e T5 e suas composições constam Tabela 4.

Tabela 4. Composição das formulações de espumas de amido de mandioca com diferentes concentrações de amido/água (m/m).

	T1	T2	T3	T4	T5
Amido de mandioca*(% m/m)	45,0	47,5	50,0	52,5	55,0
Água destilada (% m/m)	55,0	52,5	50,0	47,5	45,0

* Previamente seco em estufa a 40°C durante 24 horas.

A cada formulação foi adicionado 1% (m/m) de goma guar, sobre a massa de amido, com o objetivo de evitar a sedimentação dos sólidos em suspensão, e 1% (m/m) de estearato de magnésio, sobre a massa de amido, como agente desmoldante e antiuementante (SHOGREN

et al., 2002; SALGADO *et al.*, 2008; MELLO e MALI, 2014)

Para produção das massas de amido, os componentes das formulações foram misturados durante 20 minutos em misturador mecânico. Em seguida, porções das massas foram colocadas no interior do molde metálico, aquecido a 170°C e inserido na prensa hidráulica, também aquecida a 170°C, submetido a pressões de 2 toneladas durante 3 a 5 minutos (Figura 12).



Figura 12. Processo de expansão térmica utilizado para obtenção das espumas de amido de mandioca

As espumas de amido foram removidas do molde, resfriadas e acondicionadas em ambiente com temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$, até a realização das análises de caracterização (espessura, densidade e capacidade de absorção de água).

4.3.2 Bandejas de espumas de amido com plastificantes

Os plastificantes glicerol, sorbitol e PVA foram adicionados à formulação da espuma de amido nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% (m/m), sobre a massa do amido. As espumas de amido de mandioca com plastificantes foram obtidas pelo processo de expansão térmica. Conforme descrito anteriormente para as espumas de amido, foram adicionados goma guar e estearato de magnésio.

4.3.3. Revestimento das bandejas de amido

As bandejas de amido com plastificantes foram revestidas com poli (ácido lático) (PLA) em solução, nas concentrações de 10; 12,5 e 15% (m/v), através do método descrito por Schimidt e Laurindo (2009), com modificações. As soluções de PLA foram preparadas conforme metodologia adaptada de Rhim *et al.* (2009). O PLA foi seco em estufa a 40°C por 24 horas e dissolvido em clorofórmio, sob agitação, a $23 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 2 horas. As bandejas foram imersas lentamente nas soluções de PLA, num tempo de 30 s. Após, foram mantidas em ambiente com temperatura controlada de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ para evaporação do solvente.

4.4 Caracterização das bandejas de amido obtidas por expansão térmica

As bandejas de espumas de amido foram caracterizadas por meio das análises de: densidade e espessura, propriedades mecânicas, capacidade de absorção de água, solubilidade, morfologia, umidade de equilíbrio (isotermas de sorção), ângulo de contato e biodegradabilidade.

4.4.1 Densidade e espessura

A espessura foi determinada com micrômetro digital (Mitutoyo, 0-25mm) em cinco pontos diferentes de cada amostra.

A determinação de densidade foi realizada de acordo com metodologia proposta por Shogren *et al.* (1998), que analisa a razão entre a massa e o volume das espumas de amido, em triplicata.

4.4.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizadas em texturômetro Stable Micro Systems, modelo HD Plus, no Laboratório de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Os ensaios foram realizados com cinco corpos de prova de acordo com a norma ASTM D882-10, com adaptações. As espumas foram cortadas em tiras com 80 x 25 mm, acondicionadas em temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, a 55% UR, durante 7 (sete) dias. A distância inicial das garras foi de

50 mm, velocidade de tração de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, com uma célula de carga de 50 N.

4.4.3 Capacidade de Absorção de Água (CAA)

A absorção de água das espumas de amido foi determinada conforme a norma ABNT NBR NM ISO 535:1999. As amostras (25 x 50 mm) foram pesadas e submersas em 100 mL de água destilada, com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, por 1, 15, 30 e 60 min. Em seguida, o excesso de água foi retirado. Calculou-se a absorção de água como a quantidade (g) de água absorvida por 100 g de amostra (os ensaios foram realizados em triplicata).

4.4.4 Solubilidade

A solubilidade das espumas de amido de mandioca foi realizada, em triplicata, segundo metodologia proposta por Galdeano *et al.* (2013), com algumas adaptações. Amostras com tamanho de 2 x 2 cm foram secas em estufa a 40°C durante 24 horas e pesadas. Em seguida foram imersas em 50 ml de água destilada a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e mantidas em agitação magnética durante 24 horas. Após foram filtradas, secas em estufa a 100°C por 12 horas, e novamente pesadas. A solubilidade foi calculada como porcentagem de matéria seca solubilizada.

4.4.5 Morfologia

A morfologia das espumas de amido de mandioca foi avaliada através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da secção transversal das espumas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com tensão de aceleração de 10 kV e aumento de 45 vezes. As amostras foram fraturadas criogenicamente, colocadas sobre fitas de carbono em porta amostra de alumínio e metalizadas com uma fina camada de ouro.

4.4.6 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca com os aditivos foram determinadas utilizando o método estático gravimétrico adaptado de Wolf *et al.* (1985). Três amostras de espumas de amido de mandioca com 5% de glicerol, sorbitol e PVA, com dimensões de 2 x 2 cm, foram colocadas em recipientes e armazenadas em frascos fechados

contendo soluções salinas saturadas para produzir atividade de água (a_w) variando 0,11 e 0,98, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Soluções salinas utilizadas na determinação das isotermas de sorção em espumas de amido de mandioca e suas respectivas umidades relativas a 25°C

Soluções salinas com os sais	a_w
Cloreto de lítio (LiCl, Merck, P.A.)	0,113
Cloreto de magnésio (MgCl₂.6H₂O, Merck, P.A.)	0,335
Nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O, Merck, P.A.)	0,574
Cloreto de sódio (NaCl, Merck, P.A.)	0,757
Cloreto de potássio (KCl, Merck, P.A.)	0,868
Sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O, Merck, P.A.)	0,978

Os frascos contendo as amostras foram mantidos em sala com temperatura e umidade controladas a 60% e 25°C, até que a umidade de equilíbrio fosse alcançada (entre 20 e 30 dias). Após os primeiros 15 dias, as amostras foram pesadas a cada quatro dias, a fim de verificar se o equilíbrio havia sido alcançado, ou seja, as diferenças entre as massas das amostras fossem menor que 0,01 g. Depois de alcançado o equilíbrio, os teores de umidade das amostras foram determinados pelo método gravimétrico.

Através do ajuste dos dados de umidade de equilíbrio e atividade de água, obtidos experimentalmente, foram elaboradas isotermas de sorção de acordo com diferentes modelos. O ajuste dos dados e consequente determinação das constantes dos modelos foram realizadas através de regressão não linear de parâmetros. Utilizou-se o *Software OriginPro*, versão 8.

A qualidade dos ajustes foi determinada através da análise do valor quadrático médio (*RMS*, do inglês, *root mean square*), que é uma medida estatística da magnitude de uma quantidade variável, conforme as Equações 9 e 10:

$$x_{RMS} = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad (9)$$

$$x_i = V_{EXP} - V_{CALC} \quad (10)$$

sendo: N o número de experimentos, V_{EXP} os dados experimentais e V_{CALC} os dados estimados pelo modelo.

Os modelos de GAB, BET, Oswin, Hasley e Jaafar (equações 2 a 6 apresentadas na seção 3.6.5) foram utilizados para ajustar os dados de umidade de equilíbrio versus a umidade

relativa obtidos nos experimentos de sorção.

4.4.7 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato das bandejas foram realizadas de acordo com Silva *et al.* (2007). Amostras foram fixadas numa lâmina de vidro, em ambiente a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$. Uma gota de água destilada é colocada sobre a amostra com auxílio de uma seringa em três pontos diferentes e a imagem é registrada por uma câmara fotográfica digital e analisada pelo *software SurfTens*.

4.5 Degradação enzimática das bandejas

A biodegradabilidade das bandejas de espuma de amido de mandioca foi testada através de ensaios de degradação enzimática, conforme metodologia adaptada de Ishiaku *et al.* (2002) e Preechawong *et al.* (2004). Duas enzimas com atividade de amilases foram utilizadas no teste, uma comercial (*Termamyl*®, *Novozymes*) e outra produzida no Laboratório de Enzimas e Biomassas (LENB) da Universidade de Caxias do Sul, denominada *homemade*.

A enzima *homemade* foi produzida através do cultivo do microrganismo *Penicillium echinulatum* em meio líquido, utilizando meio de cultura adaptado de Sehnem *et al.* (2006), contendo 0,5% (m/v) de farelo de trigo, 1% (m/v) de amido de mandioca, 10% (v/v) de solução de Mandels (MS) 10x, 90% (v/v) de água destilada e 20 μL de *Tween* 80. Foram colocados 100 mL de meio em cada frasco *Erlenmeyer* de 500 mL, que foram selados e autoclavados a 121°C durante 20 minutos. Inoculou-se 10^5 UFC.mL⁻¹ esporos do microrganismo *P. echinulatum* em cada frasco, mantidos a 28°C , com agitação, durante 6 dias.

A atividade enzimática foi avaliada a cada 24 horas, a partir do 3º dia de cultivo. O conteúdo dos frascos foi coletado, centrifugado a 4000 rpm, a 4°C , durante 20 minutos. O caldo enzimático (sobrenadante) foi armazenado em frascos com tampa, mantidos a 5°C . A atividade de amilases foi avaliada usando solução de amido 2% (m/v) como substrato. Uma unidade internacional (IU) de amilases foi definida como a quantidade de enzima capaz de liberar 1 μmol de açúcar redutor por minuto nas condições do teste. Os açúcares redutores foram quantificados usando solução de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), de acordo com Miller (1959).

No ensaio de degradação enzimática foram avaliadas amostras de bandejas de espuma de amido preparadas com glicerol 5%, sorbitol 5%, PVA 5% e PVA 5% revestidas com PLA 15% (m/v). Cada amostra foi testada com as duas enzimas (*Termamyl* e *homemade*), separadamente. As bandejas de espuma de amido foram cortadas no tamanho 2 x 4 cm e pesadas, colocadas em frascos estéreis onde acrescentou-se a enzima e a solução tampão acetato de sódio pH 5. Da enzima comercial *Termamyl*, que de acordo com informações do fornecedor apresenta atividade de 100 NTU, adicionou-se 100 µL e da enzima *homemade* utilizou-se o volume necessário para obter atividade enzimática de 2 UI/g. O volume do tampão acetato acrescentado aos frascos foi o suficiente para atingir 25 mL. O ensaio foi conduzido a 30°C durante 48h, sendo retiradas quatro amostras a cada 12 horas para acompanhamento da degradação enzimática, através de liberação de açúcares redutores que foram quantificados usando solução de ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), de acordo com Miller (1959), realizando leitura em espectrofotômetro de UV-visível a 545 nm.

4.6 Aplicação das bandejas de espumas de amido no armazenamento de alimentos

As bandejas de espumas de amido de mandioca produzidas com adição de PVA 5% (m/m sob a massa de amido), com e sem revestimento de PLA (15% m/v), foram testadas como embalagem para morangos, em comparação com bandejas de EPS, comumente utilizadas para embalar este tipo de alimento.

Foram acondicionados 80g de morango nas bandejas, em triplicatas. As mesmas foram envoltas com filme de PVC e armazenadas sob refrigeração ($5 \pm 1^\circ\text{C}$) por nove dias.

As amostras foram analisadas nos tempos 0, 3, 6 e 9 dias, com exceção das análises microbiológicas de *Salmonella* e Coliformes a 45°C que foram analisadas nos tempos 0 e 9 dias, sendo descartadas a cada retirada de amostras.

4.6.1 Análises físico-químicas das bandejas e morangos

4.6.1.1 Determinação do pH

Para determinação do pH dos morangos foi utilizado um pHmetro previamente calibrado (modelo DM-2, Digimed, Brasil) conforme metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Aproximadamente 50 g morangos foram macerados com auxílio de almofariz e pistilo, formando uma pasta. Os eletrodos do pHmetro foram inseridos nas

amostras de morangos macerados para realização das leituras, que foram executadas em triplicatas.

4.6.1.2 Determinação de sólidos solúveis

O conteúdo de sólidos solúveis (°Brix) dos morangos embalados foi estimado através de refratômetro (modelo HI 96801, HANNA, Romênia) segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985). Aplicou-se sobre a área de leitura do refratômetro a quantidade suficiente de morangos previamente macerados para cobri-la. Procedeu-se a leitura em triplicata.

4.6.1.3 Determinação da acidez titulável

A acidez titulável dos morangos foi determinada segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985) através de titulação com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, tendo como indicador azul de Bromotimol 0,1%. O resultado da acidez titulável foi obtido conforme Equação 11.

$$\frac{V \cdot f \cdot 100}{p \cdot c} \cdot 0,0075 = \frac{mL}{g} \text{ de ácido cítrico} \quad (11)$$

sendo: V= mL solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ gasto na titulação; f = fator da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹; p = gramas da amostra usada na titulação c = correção para solução NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

4.6.1.4 Determinação de umidade

A umidade foi determinada para os morangos e para as embalagens através do método gravimétrico para determinação do teor de umidade, com 1g de cada amostra em cadinhos de porcelana, previamente aquecidos em estufa a 105°C, por 3 horas, resfriados em dessecador até temperatura ambiente quando então foram pesados. As operações de aquecimento e resfriamento foram repetidas até peso constante (AOAC, 2003). O teor de umidade foi calculado conforme a Equação 12.

$$\% \textit{Umidade} = \frac{mi-mf}{mi} \cdot 100 \quad (12)$$

Sendo *mi* a massa inicial da amostra e *mf* a massa final da amostra expressada em gramas.

4.6.1.5 Determinação da variação de massa

A variação de massa das embalagens foi analisada através dos pesos das embalagens nos tempos 0, 3, 6 e 9 dias. A variação de pesos foi expressa em porcentagem, em triplicata.

4.6.2 Análises microbiológicas das bandejas e dos morangos

4.6.2.1 Bolores e leveduras

As análises de bolores e leveduras para os morangos e embalagens foram realizadas conforme Instrução Normativa nº 62/03 (BRASIL, 2003). Este método baseia-se na verificação da capacidade desses microrganismos se desenvolverem em meios de cultura com pH próximo a 3,5 e temperatura de incubação de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A utilização de meios acidificados a $\text{pH } 3,5 \pm 0,1$ promove seletivamente o crescimento de fungos, inibindo a maioria das bactérias presentes no alimento.

Para realização das análises, uma quantidade de 25 g das amostras foi pesada e adicionada de 225 mL de solução salina peptonada 0,1% (m/v) e homogeneizadas, sendo esta denominada de diluição 10^{-1} . A partir desta, foi preparada a diluição 10^{-2} da amostra. Inoculou-se 0,1 mL de cada diluição em placas contendo meio Agar batata acidificado a pH 3,5. As placas foram incubadas à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por 7 dias. Após, procedeu-se a leitura das colônias que se desenvolveram nas placas.

4.6.2.2 *Salmonella*

As análises de *Salmonella* sp dos morangos e das embalagens foram realizadas no Laboratório de Análise e Pesquisa de Alimentos da Universidade de Caxias do Sul conforme Instrução Normativa nº 62/03 (BRASIL, 2003).

O método de pesquisa de *Salmonella* sp consiste nas etapas de pré-enriquecimento,

enriquecimento seletivo, isolamento e seleção, identificação bioquímica e prova de soroglutinação. No pré-enriquecimento, 25 g de amostra, adicionadas de 225 mL de diluente são incubadas a $36 \pm 1^\circ\text{C}$ por 16 a 20 horas. Após, é realizado enriquecimento seletivo de *Salmonella* nos meios líquidos seletivos, caldo Rappaport Vassiliadis e caldo selenito-cistina. Na etapa de isolamento, são selecionadas colônias de *Salmonella* que são colocadas em meio sólido, o ágar verde brilhante vermelho de fenol lactose sacarose (BPLS). Na identificação bioquímica evidenciam-se as propriedades fisiológicas e metabólicas das culturas suspeitas: por meio da verificação da presença de citocromo oxidase; detecção de pirrolidonil peptidase (PYRase); produção de urease; fermentação da glicose, sacarose e lactose no meio TSI; detecção de beta-galactosidase; descarboxilação da lisina; produção de H_2S ; motilidade e produção de indol. Para confirmação final, em casos de dúvida, realizam-se outras provas complementares, baseadas na inoculação das culturas suspeitas em uma bateria miniaturizada de testes padronizados. Os microtubos contendo substratos desidratados para cada teste são reidratados pela adição da suspensão do microrganismo teste em diluente específico para esta finalidade. Por fim, procede-se a prova de soroglutinação, que baseia-se na reação antígeno-anticorpo, com conseqüente aglutinação do antígeno frente ao anti-soro para *Salmonella* polivalente “O”.

4.6.2.3 Coliformes a 45°C (Coliformes Termotolerantes)

As análises de Coliformes a 45°C dos morangos e das embalagens foram realizadas no Laboratório de Análise e Pesquisa de Alimentos da Universidade de Caxias do Sul conforme metodologia descrita na Instrução Normativa nº 62/03 para número mais provável (NMP) de Coliformes a 45°C (BRASIL, 2003).

Este método é dividido em três etapas: prova presuntiva, prova confirmativa para coliformes totais e prova confirmativa para coliformes termotolerantes. A primeira etapa baseia-se na inoculação da amostra em caldo lauril sulfato de sódio, em que a presença de coliformes é evidenciada pela formação de gás nos tubos de Durham, produzido pela fermentação da lactose contida no meio. Na segunda etapa, a confirmação da presença de coliformes totais é realizada por meio da inoculação dos tubos positivos para a fermentação de lactose em caldo verde brilhante bile lactose 2% e posterior incubação a $36 \pm 1^\circ\text{C}$. A presença de gás nos tubos de Durham do caldo verde brilhante evidencia a fermentação da lactose presente no meio. Para obter a confirmação da presença de coliformes termotolerantes é feita por meio da inoculação em caldo EC (terceira etapa) com incubação em temperatura

seletiva de $45 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ a partir dos tubos positivos obtidos na prova presuntiva. A presença de gás nos tubos de Durham evidencia a fermentação da lactose presente no meio.

4.7 Análise estatística

Os resultados foram avaliados através de análise de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), com auxílio do *Software Prism3*, versão 2.01.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os procedimentos e resultados obtidos no trabalho experimental, considerando os materiais e técnicas empregadas.

5.1 Caracterização do amido de mandioca

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises de teor de amilose, amilopectina e umidade do amido de mandioca.

Tabela 6. Resultado das análises de umidade, teor de amilose e amilopectina do amido de mandioca.

Análise do amido de mandioca	Percentual (% m/m)
Umidade	14,0 ± 0,1
Teor de amilose	18,5 ± 0,2
Teor de amilopectina	81,5 ± 0,2

O amido de mandioca apresentou umidade de 14%, estando em conformidade com a legislação brasileira vigente, a qual estabelece que o teor máximo de umidade para amidos é de 18% (BRASIL, 2005).

O teor de amilose analisado no amido de mandioca, de 18,5%, está de acordo com os padrões relatados por Bobbio e Bobbio (2003) e Breuninger *et al.* (2009). Segundo estes autores, o amido de mandioca contém de 17 a 20% de amilose. De acordo com Shogren *et al.* (1998), o teor de amilose influencia nas condições e nas propriedades das espumas de amido, quanto menor teor de amilose e, conseqüentemente, maior teor de amilopectina, maior é propriedade de expansão do amido, formando espumas.

A morfologia dos grânulos de amido de mandioca pode ser observada na Figura 13, que apresenta as micrografias no MEV, com aumentos de 1000 e 3000 vezes, respectivamente.

Através das micrografias pode-se avaliar o diâmetro dos grânulos que variou de 2,25 a 16,7 µm. Estes apresentam formato oval e/ou arredondadas, com superfície lisa e alguns ângulos côncavo-convexos, característicos de amidos nativos, sem modificações químicas ou físicas, como descrito por Cereda (2001).

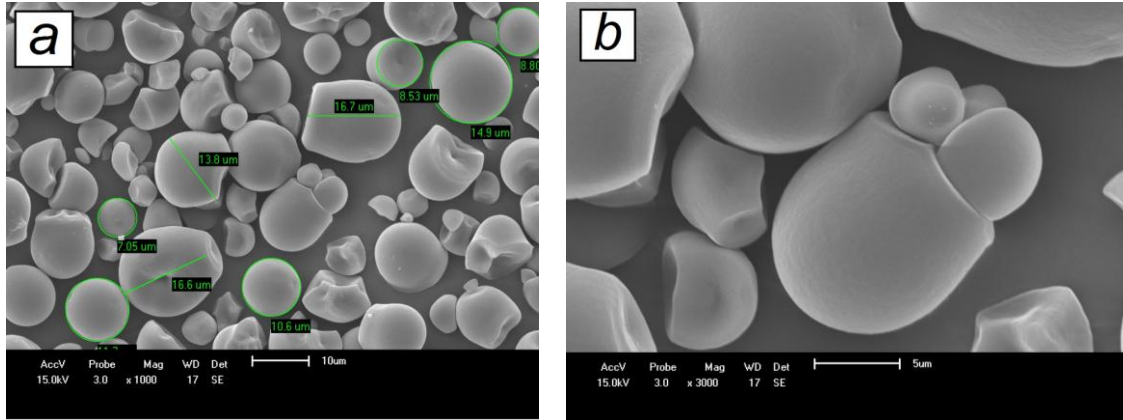


Figura 13. Micrografia (MEV) dos grânulos de amido de mandioca com aumento de 1000x (a) e 3000x (b).

Por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) do amido de mandioca pode ser confirmada a presença de algumas bandas características também relatadas por Fang *et al.* (2004), apresentadas na Figura 14. A banda larga na região de 3391 cm^{-1} está relacionada à deformação axial das ligações O – H, atribuídas à presença dos grupos hidroxila, responsáveis por conferir caráter hidrofílico ao amido. Na região de 2933 cm^{-1} encontra-se a banda correspondente a deformação axial da ligação C – H. Destacam-se as absorções a 1159 , 1083 e 1024 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C – O, do anel piranosídico.

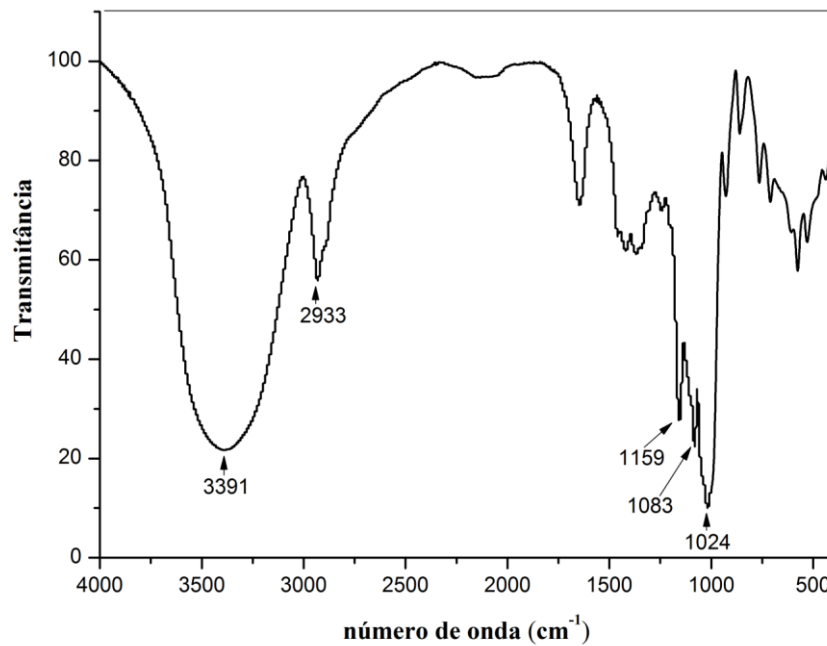


Figura 14. Espectro FT-IR do amido de mandioca em KBr.

5.2 Avaliação da influência da quantidade de amido de mandioca e água na formulação das espumas

As espumas de amido de mandioca, obtidas com formulações contendo diferentes quantidades de amido e água, foram caracterizadas quanto à espessura, densidade e capacidade de absorção de água (CAA). A Tabela 7 apresenta os resultados de espessura e densidade.

Tabela 7. Espessura e densidade das espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água

Espumas de Amido	Espessura (mm)	Densidade (g.cm ⁻³)
T1	2,00 ± 0,01 ^a	0,18 ± 0,02 ^c
T2	1,98 ± 0,02 ^a	0,24 ± 0,01 ^b
T3	2,03 ± 0,01 ^a	0,33 ± 0,01 ^a
T4	2,03 ± 0,00 ^a	0,33 ± 0,01 ^a
T5	2,02 ± 0,01 ^a	0,35 ± 0,01 ^a

^{a, b, c} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado. T1: 45% amido, 55% água; T2: 47,5% amido, 52,5% água; T3: 50% amido; 50% água; T4: 52,5% amido, 47,5% água; T5: 55% amido; 45% água.

A espessura das espumas de amido com diferentes concentrações de amido e água variou entre 1,98 e 2,03 mm, não havendo diferença estatística na espessura entre as formulações testadas.

Os resultados da análise de densidade demonstraram que quanto maior a concentração de amido, maior é a densidade da espuma. A menor densidade foi determinada nas espumas preparadas com a formulação T1 (45% amido, 55% água), 0,18 g.cm⁻³, e a maior densidade com a formulação T5 (55% amido; 45% água), 0,35 g.cm⁻³.

De acordo com Glenn e Orts (2001), o aumento na quantidade de amido na composição das espumas resulta num aumento da densidade que, conseqüentemente, tornam-se mais quebradiças, com decréscimo na tensão de flexão no ponto de ruptura. Shogren *et al.* (1998), ao estudar a relação entre parâmetros de processo e a estrutura das espumas de amido, afirmam que a flexibilidade das espumas tende a aumentar com a diminuição da densidade.

A CAA das espumas de amido de mandioca com diferentes concentrações de amido e água, após 1 minuto de imersão, é apresentada na Figura 15.

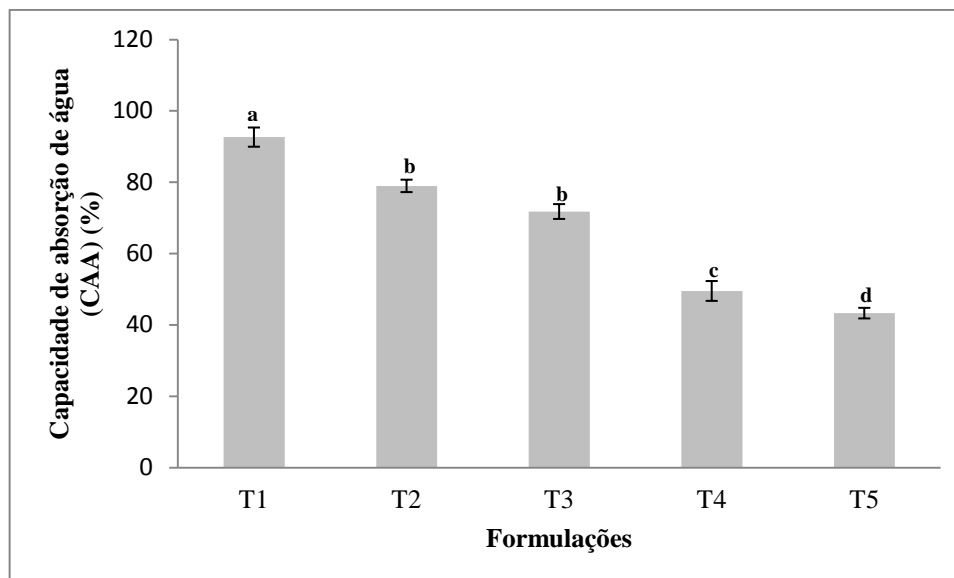


Figura 15. Capacidade de absorção de água (CAA) (%) das espumas de amido termoexpandidas, imersas em água a 23°C durante 1 minuto. (T1: 45% amido, 55% água; T2: 47,5% amido, 52,5% água; T3: 50% amido; 50% água, T4: 52,5% amido, 47,5% água; T5: 55% amido; 45% água).

As espumas de amido de mandioca apresentaram capacidades de absorção de água entre 43,5 e 93,0%. A análise revelou que a CAA diminuiu com o aumento da quantidade de amido na formulação.

As espumas T1 (45% amido, 55% água) apresentaram maior CAA, 93,0%, e as espumas T5 (55% amido; 45% água), a menor capacidade, 43,5%. As espumas T2 e T3 apresentaram na capacidade de absorção de água média de 72,6% de água após 1 minuto de imersão.

Constatou-se que as espumas com maior densidade, absorveram menos água. Isto pode estar relacionado com a menor quantidade de espaços vazios no interior da espuma com maior densidade. Visto que, as espumas com maior quantidade de amido na sua composição, apresentaram menor expansão, resultando no preenchimento incompleto do molde, conforme apresentado na Figura 16.

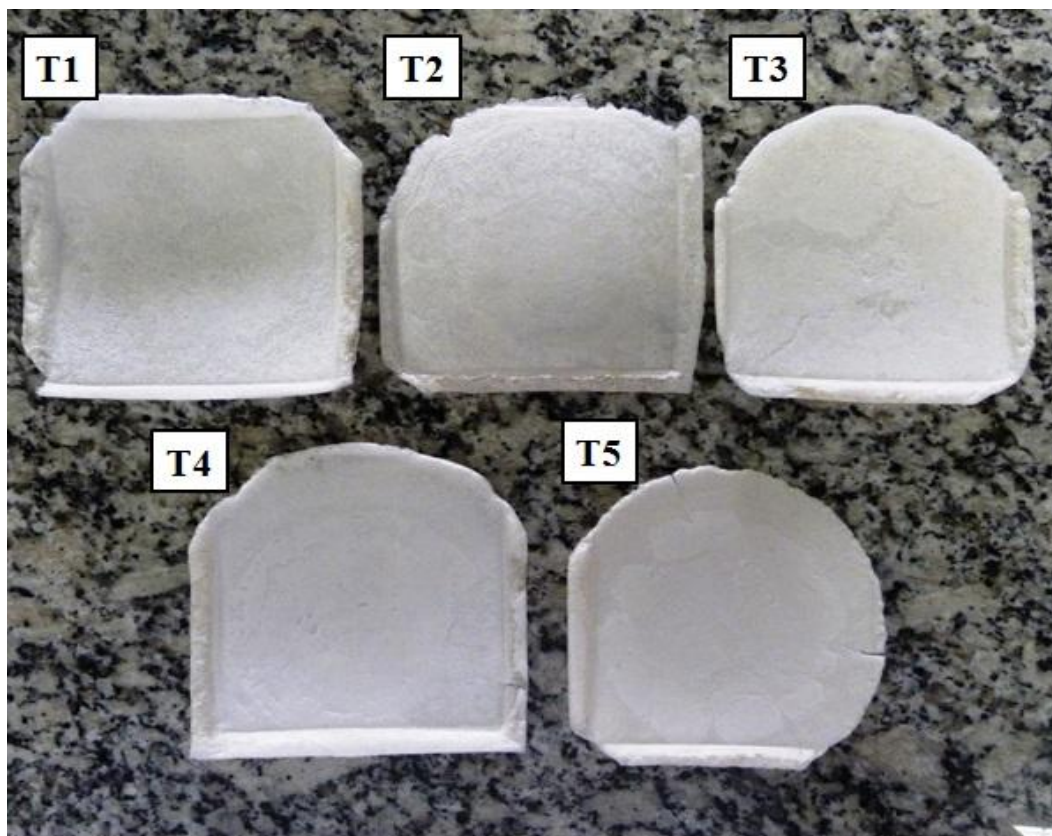


Figura 16. Espumas de amido preparadas com as formulações T1, T2, T3, T4 e T5. (T1: 45% amido, 55% água; T2: 47,5% amido, 52,5% água; T3: 50% amido; 50% água, T4: 52,5% amido, 47,5% água; T5: 55% amido; 45% água).

Na Figura 16 observa-se que a espuma de amido obtida por expansão térmica com a formulação T5 (55% amido; 45% água) apresenta rachaduras. Segundo Glenn e Orts (2001), estas são provocadas pela grande quantidade de sólidos presentes na composição. Vercelheze *et al.* (2012) explicam que a consistência da massa de amido afeta diretamente a fluidez do material no molde.

Para continuidade do trabalho, selecionou-se a formulação T2, que é composta por 47,5% (m/m) amido de mandioca e 52,5% (m/m) de água destilada. Apesar de esta não ter apresentado o menor valor de capacidade de absorção de água dentre as formulações testadas, ela apresentou a melhor combinação entre as características de aspecto visual, sem deformações ou rachaduras, além de valores de densidade intermediários, sem ser a menos densa, que conseqüentemente absorve mais água, nem a mais densa, que apresenta rachaduras e menor preenchimento do molde.

Os plastificantes glicerol, sorbitol e PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% foram adicionados à espuma de amido preparada a partir da formulação T2.

5.3 Avaliação da influência de plastificantes nas espumas de amido de mandioca

A seguir estão apresentados os resultados das análises de caracterização das espumas de amido preparadas a partir da formulação T2 (47,5% (m/m) amido de mandioca e 52,5% (m/m) de água destilada) com a adição de glicerol, sorbitol e PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% (m/m), sobre a massa de amido.

5.3.1 Espessura e densidade

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises de espessura e densidade das espumas de amido de mandioca com diferentes concentrações de glicerol, sorbitol e PVA.

Tabela 8. Espessura e densidade das espumas de amido com plastificantes em diferentes concentrações.

Espuma de amido	Espessura (mm)	Densidade (g.cm ⁻³)
Glicerol 2,5%	1,86 ± 0,16 ^a	0,23 ± 0,02 ^c
Glicerol 5,0%	1,85 ± 0,09 ^a	0,20 ± 0,01 ^c
Glicerol 7,5%	1,97 ± 0,09 ^a	0,23 ± 0,02 ^c
Sorbitol 2,5%	1,81 ± 0,18 ^a	0,27 ± 0,01 ^b
Sorbitol 5,0%	1,84 ± 0,10 ^a	0,27 ± 0,00 ^b
Sorbitol 7,5%	1,89 ± 0,09 ^a	0,27 ± 0,01 ^b
PVA 2,5%	2,00 ± 0,12 ^a	0,34 ± 0,01 ^a
PVA 5,0%	1,95 ± 0,09 ^a	0,35 ± 0,04 ^a
PVA 7,5%	1,94 ± 0,09 ^a	0,33 ± 0,01 ^a

^{a, b, c} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% (p<0,05) no parâmetro avaliado

A espessura das espumas de amido de mandioca variou entre 1,85 e 2,00 mm, sendo que a adição dos diferentes aditivos nas diferentes concentrações não resultou em diferenças significativas (p<0,05) neste parâmetro, demonstrando que as bandejas de espumas de amido de mandioca apresentam-se homogêneas e uniformes. Este resultado foi favorecido, provavelmente, pelas condições utilizadas no processo (molde metálico com espessura de 2 mm e pressão de 2 ton).

A densidade das espumas de amido de mandioca variou entre 0,20 e 0,35 g.cm⁻³. A utilização de diferentes plastificantes resultou em diferenças significativas (p<0,05) na

densidade das espumas. No entanto, a variação na concentração dos aditivos não afetou estatisticamente esta característica. Dentre as espumas de amido de mandioca analisadas, a adição de glicerol resultou em espumas menos densas, e a adição de PVA, em espumas mais densas. Este resultado pode estar relacionado à massa molecular dos plastificantes adicionados, sendo que o glicerol e o sorbitol apresentam massa molecular inferior a do PVA. Os valores de densidades encontrados para espumas de amido de mandioca neste trabalho estão de acordo com dados da literatura, como por exemplo, o trabalho realizado por Kaewtatip *et al.* (2013) que obtiveram espumas de amido de mandioca com glicerol (5% m/m) e caulim (0, 3, 6, 9, 12 e 15% m/m), com densidades variando entre 0,21 e 0,29 g.cm⁻³.

5.3.2 Morfologias das espumas de amido de mandioca com plastificantes

As microestruturas das seções transversais das espumas de amido de mandioca com adição dos diferentes plastificantes a 2,5; 5,0 e 7,5% podem ser visualizadas nas Figura 17 a 19, que apresentam as micrografias no MEV, com aumento de 45 vezes.

Observa-se nas micrografias que em todas as amostras há presença de espaços vazios (células) formados pela ação do vapor de água gerado durante o processo de termoexpansão, comprovando a ocorrência de expansão do material. Foi possível verificar também que as seções transversais das espumas de amido de mandioca com os diferentes plastificantes apresentam estruturas compostas por densas camadas exteriores que delimitam as superfícies da espuma e que os espaços vazios concentram-se em seu interior, conforme descrito anteriormente por Cinelli *et al.* (2006), Vercelheze *et al.* (2012) e Matsuda *et al.* (2013).

Além disso, constatou-se que o tipo e a concentração de plastificante adicionado às formulações influenciou a estrutura das espumas de amido de mandioca. A Figura 17 apresenta as micrografias no MEV das espumas de amido adicionadas de glicerol nas concentrações 2,5; 5,0 e 7,5%. A amostra com a concentração de glicerol a 7,5% (Figura 17c) apresenta estrutura interna com espaços vazios maiores do que as amostras contendo glicerol a 2,5 e 5,0% deste plastificante. Ao avaliar a composição das camadas externas das espumas adicionadas de glicerol, observa-se que na amostra contendo 7,5% de glicerol, as camadas exteriores são mais homogêneas e densas do que nas amostras com 2,5 e 5,0%. Ao comparar as espumas produzidas com os diferentes plastificantes, nota-se que na presença de glicerol a parte interna é formada por espaços vazios (células) maiores e com paredes mais finas do que na presença de sorbitol e de PVA.

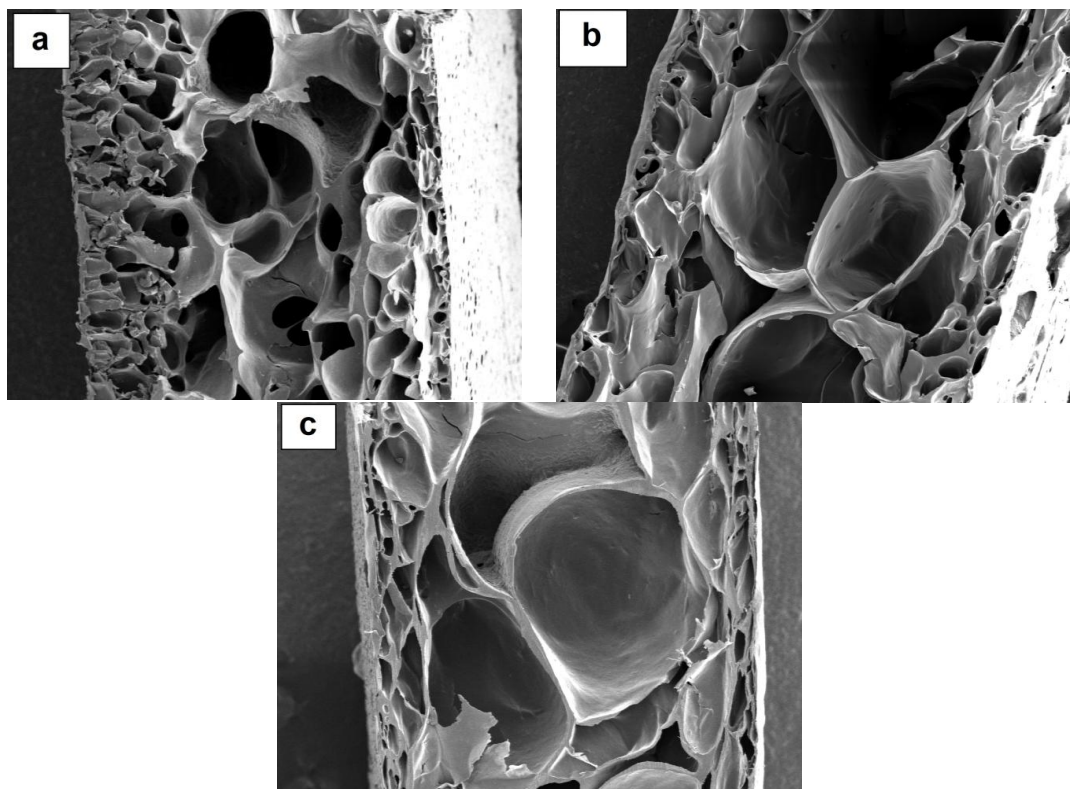


Figura 17. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante glicerol nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45 \times).

A Figura 18 apresenta as micrografias no MEV das amostras de bandejas de espuma contendo sorbitol a 2,5; 5,0 e 7,5%. A concentração de sorbitol influenciou na distribuição das células no interior da amostra. A adição de sorbitol na concentração de 5% (Figura 18b) resultou em espumas com uma melhor distribuição das células do que na presença de 2,5 e 7,5%. Também, o aumento na concentração de sorbitol modificou a espessura da parede das células, tornando-as mais espessas (Figura 18c). Comparando-se as espumas contendo sorbitol com aquelas produzidas com glicerol e PVA, observa-se que a adição de sorbitol resultou em espumas de amido com estrutura interna formada por células bem distribuídas e de tamanho menor do que na presença de glicerol e de PVA.

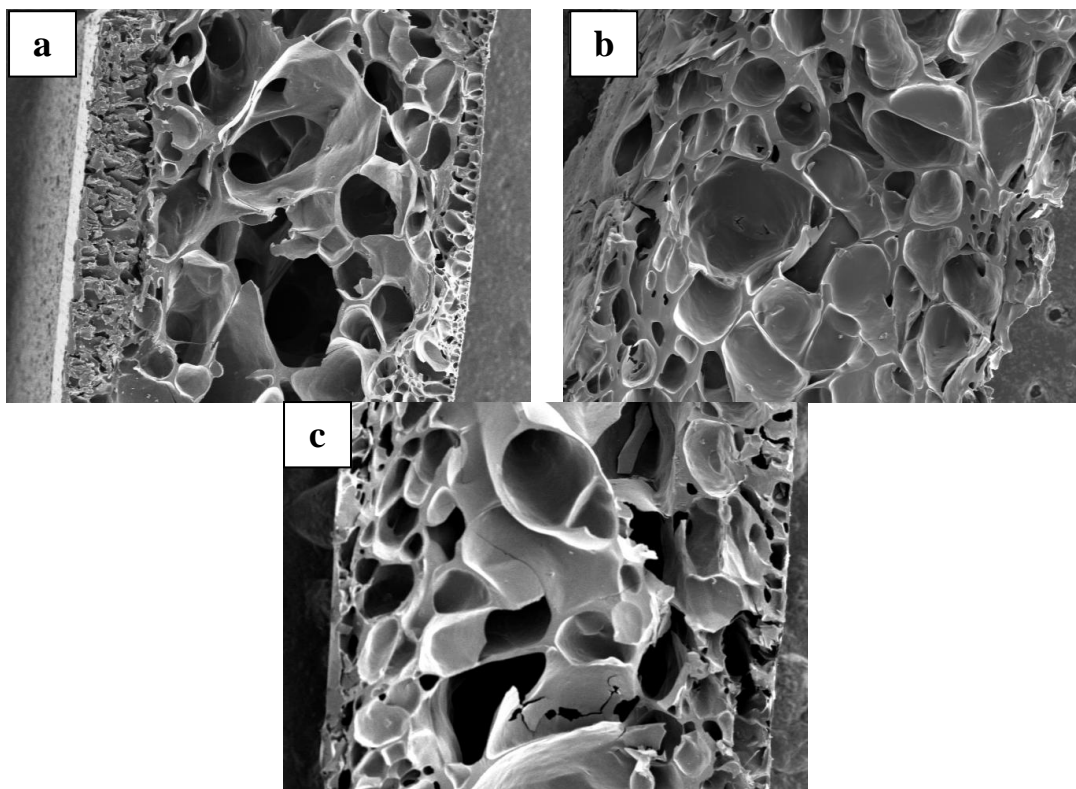


Figura 18. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante sorbitol nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45 \times).

As amostras de espuma de amido de mandioca obtidas na presença de PVA podem ser observadas através das micrografias apresentadas na Figura 19. A estrutura interna com adição de PVA apresentou características distintas de acordo com as concentrações utilizadas. A adição de PVA resultou em espumas com regiões mais densas na delimitação das superfícies externas quando comparadas com as espumas produzidas com glicerol e sorbitol.

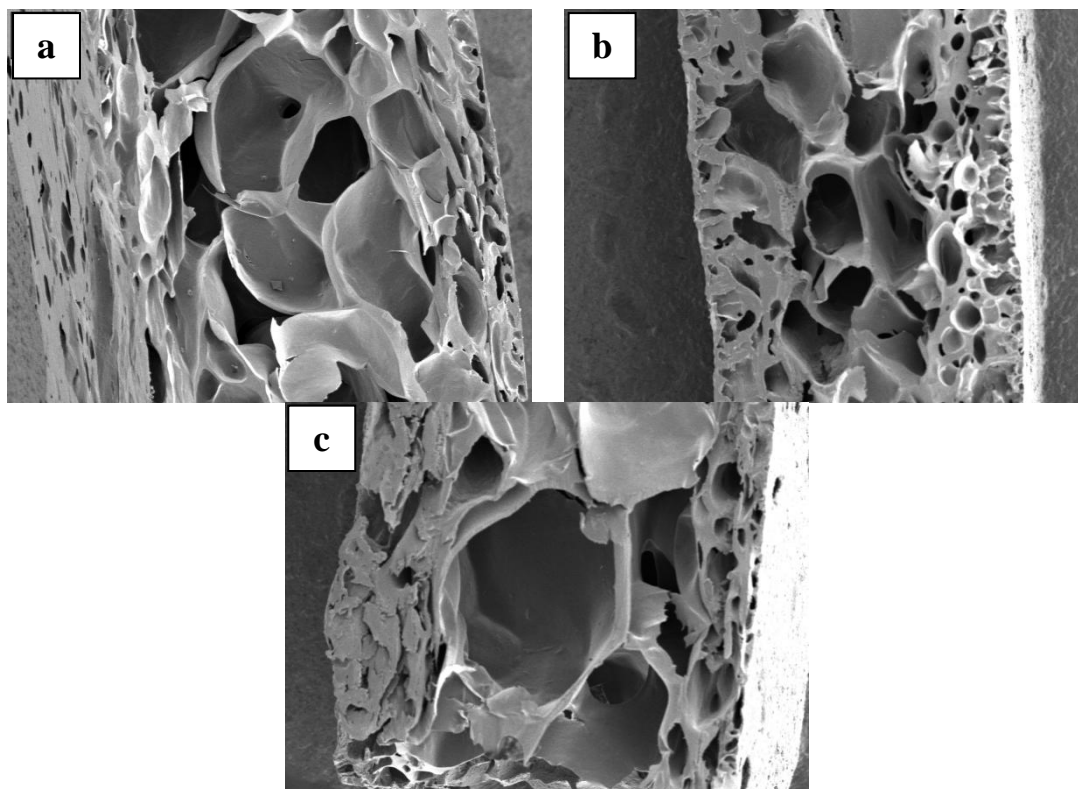


Figura 19. Micrografias (MEV) das espumas de amido com plastificante PVA nas concentrações de: (a) 2,5%; (b) 5,0% e (c) 7,5% (aumento 45%).

5.3.3 Capacidade de absorção de água (CAA)

As espumas de amido de mandioca na presença de plastificantes em diferentes concentrações foram analisadas quanto à capacidade de absorção de água (CAA) nos tempos de 1, 15, 30 e 60 min. Os resultados apresentados na Tabela 9 demonstram que houve aumento na CAA das espumas ao longo do tempo de imersão em água.

A CAA das espumas de amido de mandioca avaliadas foi influenciada pelo tipo e concentração de plastificantes utilizados, constatando-se diferenças significativas ($p < 0,05$). Dentre as espumas avaliadas, aquelas com a adição de glicerol na concentração de 5% apresentaram os maiores valores médios de CAA, sendo $73,1 \pm 5,8$; $242,9 \pm 6,0$; $373,3 \pm 4,4$ e $559,8 \pm 5,6\%$ para os tempos de 1, 15, 30 e 60 minutos, respectivamente. De maneira geral, espumas de amido de mandioca contendo glicerol nas três concentrações (2,5; 5,0 e 7,5%) apresentaram valores médios de CAA superiores do que as espumas com sorbitol e PVA, em todos os tempos de imersão, com características mais hidrofílicas.

Tabela 9. Capacidade de Absorção de água (CAA) das espumas de amido de mandioca obtidas com diferentes plastificantes

Espumas de amido	CAA 1 min (%)	CAA 15 min (%)	CAA 30 min (%)	CAA 60 min (%)
Glicerol 2,5%	71,5 ± 5,5 ^{ab}	221,0 ± 4,0 ^{bc}	345,2 ± 1,7 ^c	501,5 ± 4,7 ^c
Glicerol 5,0%	73,1 ± 5,8 ^a	242,9 ± 6,0 ^a	373,3 ± 4,4 ^a	559,8 ± 5,6 ^a
Glicerol 7,5%	57,2 ± 6,3 ^{bc}	215,5 ± 6,1 ^{bc}	361,0 ± 5,1 ^b	529,2 ± 2,0 ^b
Sorbitol 2,5%	64,7 ± 5,3 ^{ab}	230,7 ± 2,0 ^{ab}	344,8 ± 3,7 ^c	536,4 ± 1,0 ^b
Sorbitol 5,0%	72,5 ± 7,1 ^{ab}	216,3 ± 2,2 ^c	332,5 ± 2,3 ^d	481,3 ± 0,8 ^d
Sorbitol 7,5%	72,3 ± 6,1 ^{ab}	197,2 ± 6,9 ^d	282,3 ± 5,4 ^e	431,0 ± 5,4 ^e
PVA 2,5%	41,5 ± 5,2 ^{cd}	167,5 ± 3,1 ^e	235,8 ± 3,0 ^f	367,2 ± 5,5 ^f
PVA 5,0%	38,7 ± 2,7 ^d	145,5 ± 1,5 ^f	213,7 ± 6,2 ^g	294,4 ± 7,8 ^g
PVA 7,5%	41,3 ± 4,6 ^d	154,9 ± 4,1 ^{ef}	220,0 ± 3,5 ^g	352,7 ± 0,8 ^f

^{a, b, c, d, e, f, g} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado

A adição de sorbitol às espumas de amido de mandioca resultou em materiais com valores médios de CAA inferiores às espumas na presença de glicerol, porém superiores às amostras contendo PVA. Em relação à concentração de sorbitol adicionadas, constatou-se que o aumento na concentração deste plastificante diminui a CAA das espumas nos tempos de 15, 30 e 60 minutos de imersão em água.

Espumas de amido de mandioca com PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% apresentaram-se mais resistentes à entrada de água do que as espumas na presença de glicerol e sorbitol. A adição de PVA na concentração de 5% resultou em espumas com a menor CAA dentre as amostras analisadas, com valores médios de CAA de 38,7 ± 2,7; 145,5 ± 1,5; 213,7 ± 6,2 e 294,4 ± 7,8%, para os tempos de 1, 15, 30 e 60 minutos, respectivamente. A redução na capacidade de absorção de água em espumas de amido contendo PVA também foi reportada por Mali *et al.* (2010) e Boonchaisuriya e Chungsiriporn (2011). A adição de PVA confere maior resistência à umidade nas espumas de amido de mandioca se comparadas com aquelas contendo glicerol e sorbitol, devido talvez à sua elevada massa molar (CINELLI *et al.*, 2006). O PVA utilizado neste trabalho apresenta massa molar de 85.300 Da. Este fenômeno também pode estar relacionado ao elevado grau de hidrólise do PVA, que neste estudo é de 86,5 a 89,5%, o que confere cristalinidade e insolubilidade em água fria (PREENCHAWONG *et al.*, 2004).

O caráter mais hidrofílico de espumas de amido de mandioca adicionadas com glicerol

e sorbitol está relacionado à presença de grupos hidroxila nas moléculas destes plastificantes, o que confere afinidade com a água. No entanto, as espumas na presença de glicerol mostraram maior CCA do que na presença de sorbitol. Laohakunjite e Noomhorm (2004) explicam que isso se deve ao fato do glicerol ser mais higroscópico que o sorbitol, por interagir fortemente com a água e facilmente incorporar-se na rede de ligações de hidrogênio da mesma.

Além disso, é importante ressaltar que a estrutura e a densidade são propriedades que interferem na capacidade de absorção de água pelas amostras de bandejas de espumas de amido de mandioca. De acordo com Sjöqvist *et al.* (2010), a formação de espumas de menor densidade e estrutura porosa oferece uma maior capacidade de absorção de água. Conforme discutido anteriormente, espumas de amido de mandioca preparadas com glicerol apresentaram a menor densidade dentre as amostras avaliadas, seguidas daquelas preparadas com sorbitol. Por outro lado, espumas adicionadas de PVA são mais densas do que aquelas com glicerol e sorbitol, e conseqüentemente, apresentam menores capacidade de absorção de água.

Espumas de amido de mandioca com adição de glicerol e nanoargilas, desenvolvidas por Matusda *et al.* (2013) apresentaram valores de capacidade de absorção de água entre 44,92 e 60,09%, após 1 minuto de imersão em água, e, após 30 minutos, os resultados variaram entre 172 e 247%, sendo portanto inferiores aos encontrados neste estudo.

Em outro trabalho, Vercelheze *et al.* (2012), avaliaram a capacidade de absorção de água de espumas de amido de mandioca com bagaço de cana de açúcar e argila montmorilonita, durante 30 minutos de imersão em água. Os resultados apresentaram valores de CAA entre 50 e 100% após 1 minuto de imersão, e de 221 a 408% após 30 minutos de imersão em água, estando de acordo com resultados obtidos neste estudo.

O comportamento de sorção apresentado pelas espumas de amido pode ser atribuído ao mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo de água para os espaços internos (células) formando durante o processo de expansão térmica (VERCELHEZE, 2011). No entanto, é importante salientar que o teste de absorção de água realizado neste estudo não permite distinguir entre absorção por capilaridade e da hidratação do material à base de amido. Provavelmente, ambos os processos ocorrem de forma simultânea e com taxa elevada de absorção de água. Desta forma, as espumas de amido de mandioca produzidas neste trabalho representam uma alternativa para o acondicionamento de alimentos secos, entretanto, para embalagem de alimentos com alto teor de umidade, é necessária uma diminuição na capacidade e na velocidade de sorção de água.

5.3.4 Solubilidade

A solubilidade das espumas de amido de mandioca com diferentes plastificantes nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% variou entre 16,4 e 31,0%. De acordo com a Tabela 10, a espuma de amido na presença de 5,0% de glicerol apresenta maior solubilidade (31,0%) que as demais espumas analisadas. A adição de 5,0 e 7,5% de PVA resultou na menor solubilidade dentre as espumas de amido, sendo 16 e 17%, respectivamente, não diferindo estatisticamente entre si ($p < 0,05$). Este resultado corrobora o resultado da análise de CAA, no qual a amostra com glicerol apresentou-se mais hidrofílica devido a maior capacidade de absorção de água, e a adição de PVA contribuiu para aumentar a resistência à água das espumas de amido de mandioca.

Tabela 10. Solubilidade em água das espumas de amido de mandioca

Espuma de amido	Solubilidade (%)
Glicerol 2,5%	20,2 ± 0,4 ^c
Glicerol 5,0%	31,0 ± 1,2 ^a
Glicerol 7,5%	24,2 ± 1,4 ^b
Sorbitol 2,5%	20,9 ± 0,5 ^c
Sorbitol 5,0%	20,0 ± 0,7 ^{cd}
Sorbitol 7,5%	26,0 ± 1,9 ^b
PVA 2,5%	25,6 ± 0,9 ^b
PVA 5,0%	16,4 ± 1,4 ^e
PVA 7,5%	17,5 ± 0,3 ^{de}

^{a, b, c, d, e} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

5.3.5 Propriedades mecânicas

As espumas de amido de mandioca na presença de plastificantes em diferentes concentrações, foram avaliadas através de ensaio mecânico no texturômetro, apresentam diferenças significativas nas propriedades mecânicas quando comparadas entre si, de acordo com os dados da Tabela 11.

Tabela 11. Valores de tensão máxima e alongamento na ruptura para as espumas de amido de mandioca com glicerol, sorbitol e PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5%.

Espuma de amido de mandioca	Tensão máxima na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Glicerol 2,5%	3,00 ± 0,03 ^a	2,04 ± 0,04 ^a
Glicerol 5,0%	1,64 ± 0,04 ^c	1,86 ± 0,04 ^{ab}
Glicerol 7,5%	1,28 ± 0,01 ^d	1,49 ± 0,09 ^c
Sorbitol 2,5%	1,58 ± 0,06 ^c	0,95 ± 0,07 ^d
Sorbitol 5,0%	2,06 ± 0,13 ^b	1,47 ± 0,14 ^c
Sorbitol 7,5%	2,20 ± 0,04 ^b	1,75 ± 0,05 ^b
PVA 2,5%	1,59 ± 0,12 ^c	1,75 ± 0,09 ^b
PVA 5,0%	2,73 ± 0,09 ^a	2,02 ± 0,03 ^a
PVA 7,5%	2,75 ± 0,16 ^a	1,90 ± 0,06 ^{ab}

^{a, b, c, d}Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Dentre as amostras de analisadas, as espumas de amido com adição de 2,5% de glicerol, 5,0 e 7,5% de PVA apresentaram a maior resistência à tração na ruptura, com valores de 3,00; 2,73 e 2,75 MPa, respectivamente. Observa-se que a resistência à tração diminui com o aumento da concentração de glicerol, de modo que a menor resistência à tração na ruptura foi conferida à espuma preparada com 7,5% de glicerol (1,28 MPa). Por outro lado, o aumento na concentração de sorbitol e de PVA resulta em incrementos no valor médio desta propriedade nas amostras de espumas de amido analisadas.

Em relação à análise de alongamento na ruptura, materiais obtidos com 2,5% de glicerol e 5,0% de PVA apresentaram maiores valores (2,00 e 2,02%, respectivamente). Com aumento na concentração de glicerol, observou-se uma redução nesta propriedade. Já o aumento na concentração de sorbitol, resultou no aumento dos valores de alongamento na ruptura nas espumas de amido de mandioca avaliadas. Estudos realizados por Boonchaisuriya e Chungsiriporn (2011), apontaram resultados divergentes aos obtidos neste trabalho. Segundo os autores, o aumento na concentração de glicerol, resulta no aumento do alongamento na ruptura, variando de 0,8 a 3,5%, com adição de 0 a 5% de glicerol.

Na Figura 20 observa-se comportamento das amostras durante os ensaios de tração para as espuma de amido de mandioca que apresentaram os maiores valores de resistência à tração na ruptura. As amostras apresentaram curvas semelhantes que, de acordo com Canevarolo (2004), são classificadas como materiais poliméricos flexíveis e quebradiços.

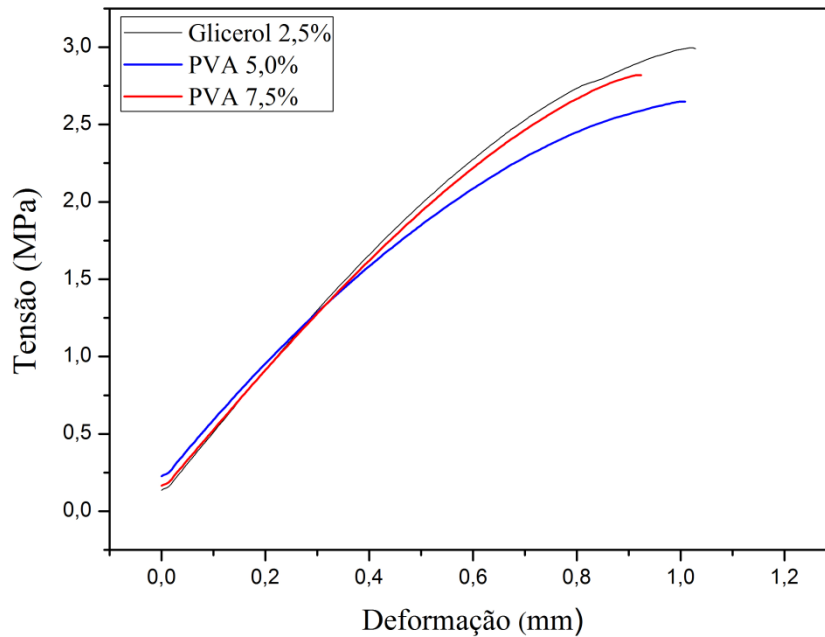


Figura 20. Curva tensão *versus* deformação obtidas no ensaio de tração das amostras de espumas de amido de mandioca com: 2,5% de glicerol; 5,0% de PVA e 7,5% de PVA.

Os resultados de resistência à tração obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados apresentados por Uslu e Polat (2012), que desenvolveram espumas de amido de milho reticulado com glicolal. A resistência à tração destas espumas variou entre $0,96 \pm 0,27$ e $1,54 \pm 0,37$ MPa.

Paredes finas das células das espumas de amido contendo PVA justificam o maior alongamento na ruptura (Shogren *et al.*, 2002). Cinelli *et al* (2006) relatam aumento na resistência à tração e alongamento na ruptura de espumas de amido com PVA.

5.3.6 Isotermas de sorção

Foram analisadas as isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca adicionadas de glicerol, sorbitol e PVA nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5%. Os dados experimentais de umidade de equilíbrio em função da atividade de água (a_w) para as espumas com diferentes aditivos podem ser observados na Figura 21.

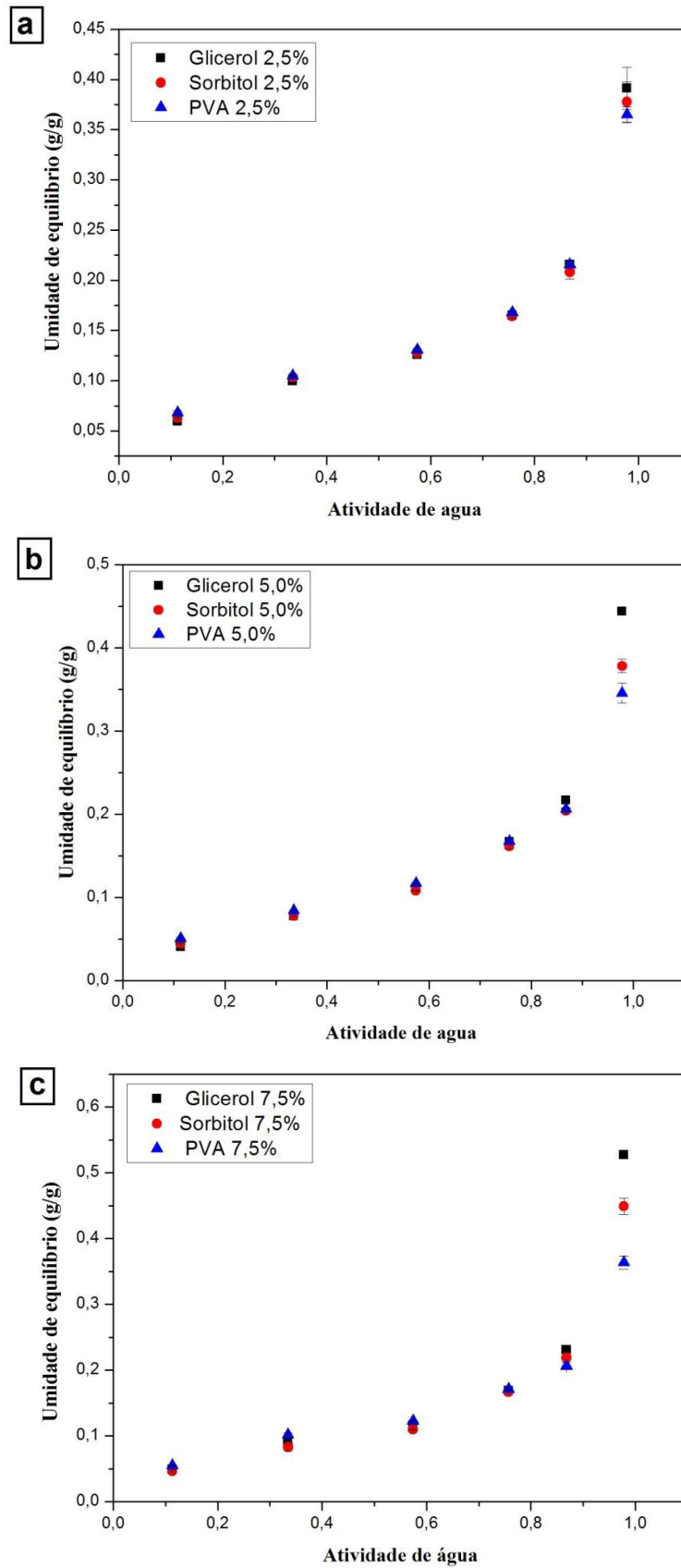


Figura 21. Isotermas de sorção de água das espumas de amido de mandioca na presença dos diferentes plastificantes nas concentrações de 2,5% (a); 5,0% (b) e 7,5% (c).

As isotermas das espumas de amido de mandioca na presença dos diferentes aditivos exibiram forma sigmoide semelhante, consistindo as três zonas típicas (I, II e III), descritas por Fennema (2000), para material de origem biológica, como o amido.

Como pode ser visualizado na Figura 21 houve um aumento no teor de umidade de equilíbrio em função do aumento da atividade de água, para os três plastificantes em todas as concentrações estudadas. No entanto, o aumento na umidade de equilíbrio foi mais pronunciado quando as amostras de espuma de amido foram armazenadas em $a_w > 0,75$.

A adição de glicerol às espumas de amido de mandioca resultou nos maiores valores de umidade de equilíbrio em $a_w = 0,987$, com médias de $39,0 \pm 0,02$, $44,4 \pm 0,00$ e $52,6 \pm 0,01\%$, para as amostras contendo 2,5; 5,0 e 7,5% de glicerol, respectivamente. Assim, o incremento no teor de glicerol adicionado, elevou o valor da umidade de equilíbrio das espumas de amido de mandioca contendo glicerol em ambiente com $a_w = 0,987$. A maior umidade de equilíbrio da amostra contendo glicerol pode ser explicada devido ao caráter altamente hidrofílico deste aditivo (Mali *et al.*, 2005).

Espuma de amido de mandioca preparadas com PVA exibiram os menores valores de umidade de equilíbrio em $a_w = 0,987$, sendo determinadas médias de $36,5 \pm 0,01$, $34,6 \pm 0,02$ e $36,4 \pm 0,01\%$ para as amostras com 2,5, 5,0 e 7,5% de PVA, respectivamente, com destaque para a amostra contendo 5% de PVA que relevou o menor valor de umidade de equilíbrio dentre as amostras avaliadas em $a_w = 0,987$. Este resultado está de acordo com o ensaio de CAA e de solubilidade, em que a amostra com 5,0% de PVA relevou os menores valores capacidade de absorção de água e solubilidade.

Os resultados da umidade de equilíbrio para as espumas de amido de mandioca na presença de sorbitol em $a_w = 0,987$ revelaram valores intermediários, sendo menores aos valores obtidos para espumas na presença de glicerol e maiores aos resultados apresentados pelas espumas adicionadas de PVA. A umidade de equilíbrio determinada em $a_w = 0,987$ nas amostras de espumas de amido adicionadas de sorbitol foi de $37,8 \pm 0,02$; $37,8 \pm 0,01$ e $44,8 \pm 0,01\%$ para as concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5%, respectivamente.

Os valores obtidos experimentalmente no ensaio de isotermas de sorção foram ajustados a modelos matemáticos propostos por Oswin, Hasley, GAB e BET. Não foi possível ajustar os valores obtidos ao modelo de Jaafar, pois dados não convergiram na regressão não linear. Os parâmetros de ajuste dos modelos são apresentados na Tabela 12.

Através da análise dos valores obtidos para RMS e R^2 , observa-se que o modelo de GAB apresentou $RMS < 0,1$ e $R^2 > 0,99$ para as espumas contendo adição de plastificantes na concentração de 5%. Já para as espumas contendo plastificantes a 2,5%, o modelo GAB

apresentou valores de $RMS < 0,01$, porém $R^2 < 0,98$. E para as espumas na presença de plastificante a 7,5%, o modelo de GAB revelou $RMS < 0,1$ para espuma contendo glicerol, e $RMS < 0,01$ para espumas com sorbitol e PVA. O modelo de Oswin apresentou $RMS < 0,04$ e $R^2 > 0,99$ para as todas as espumas.

Pode-se afirmar que os modelos de BET não desenvolveu um ajuste adequado para as isotermas das espumas de amido de mandioca, pois os valores de RMS para este modelo foram maiores que 0,1 e $R^2 \ll 0,99$. Este resultado pode ser explicado, possivelmente, pelo fato de o modelo de BET possuir aplicabilidade limitada a valores de atividade de água até 0,5.

O modelo de Hasley apresentou valores de $RMS < 0,1$ para as espumas com 2,5% de plastificantes, e para as espumas com sorbitol e PVA a 7,5%. O ajuste das isotermas das espumas de amido com plastificantes nas concentrações de 5% e glicerol a 7,5% apresentou valores de $RMS > 0,1$. Porém, este modelo apresentou valores de $R^2 \ll 0,99$ para todas as amostras avaliadas.

Em relação ao valor de monocamada (X_m), as espumas de amido de mandioca com adição de plastificantes na concentração de 7,5% apresentaram os menores valores de X_m , sendo 0,0486, 0,0039 e 0,0073 g.g^{-1} para adição de glicerol, sorbitol e PVA, respectivamente. A espuma contendo 5% de glicerol apresentou o menor valor de monocamada ($X_m = 0,0501 \text{ g.g}^{-1}$), enquanto que as espumas com 2,5% de glicerol mostraram o valor mais alto ($X_m = 0,0589 \text{ g.g}^{-1}$) entre as amostras de espumas analisadas. O valor de monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvido em uma única camada, por grama de matéria seca (Mali *et al.*, 2010).

Tabela 12. Ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca com glicerol, sorbitol e PVA a 2,5; 5,0 e 7,5% aos modelos estudados.

Modelo	Constantes	Espumas de amido								
		Glicerol	Sorbitol	PVA 2,5%	Glicerol	Sorbitol	PVA 5,0%	Glicerol	Sorbitol	PVA 7,5%
		2,5%	2,5%		5,0%	5,0%		7,5%	7,5%	
Oswin	<i>A</i>	0,1172	0,1183	0,1234	0,1032	0,1038	0,1115	0,1062	0,1052	0,1174
	<i>B</i>	0,3176	0,3047	0,2861	0,3853	0,3428	0,3021	0,4210	0,3831	0,2987
	<i>R</i> ²	0,9989	0,9986	0,9989	0,9983	0,9965	0,9919	0,9985	0,9987	0,9962
	<i>RMS</i>	0,0000	0,0005	0,0000	0,0280	0,0305	0,0324	0,0020	0,0005	0,0010
Hasley	<i>A</i>	1,1536	1,2088	1,2367	0,9230	1,0984	1,2371	0,6733	0,9081	0,2325
	<i>B</i>	0,9894	0,8415	0,7404	2,1154	1,4848	0,9065	3,9381	2,1826	0,80501
	<i>R</i> ²	0,6351	0,6033	0,6161	0,7538	0,7344	0,7368	0,7264	0,7345	0,6585
	<i>RMS</i>	0,0393	0,0347	0,0378	0,1569	0,1421	0,1201	0,1049	0,0662	0,0297
GAB	<i>Xm</i>	0,0569	0,0583	0,0622	0,0501	0,0514	0,0586	0,0486	0,0039	0,0073
	<i>C</i>	-2,56 x 10 ⁴⁴	-4,96 x 10 ⁴⁵	1,20 x 10 ⁴⁵	42,1527	65,3778	48,2294	-4,61 x 10 ⁴⁵	132,3962	179,0123
	<i>k</i>	0,8714	0,8616	0,8445	0,9066	0,8826	0,8480	0,9275	0,9086	0,8526
	<i>R</i> ²	0,9780	0,9677	0,9761	0,9917	0,9911	0,9901	0,9896	0,9910	0,9710
	<i>RMS</i>	0,0047	0,0055	0,0040	0,0284	0,0215	0,0240	0,1316	0,0033	0,0033
BET	<i>Xm</i>	0,0095	0,0090	-2,2633	0,0104	0,0091	-5,83 x 10 ⁻⁶	0,0122	0,0105	0,0089
	<i>C</i>	-2,2974	-2,2755	0,0088	-2,4358	-2,3723	-29,85	-2,4483	-2,4131	-2,2702
	<i>R</i> ²	0,1377	0,0347	-0,1863	0,5222	0,2844	-0,9929	0,6711	0,5192	-0,0298
	<i>RMS</i>	0,1512	0,1524	0,1606	0,1301	0,1328	0,2485	0,1334	0,1344	0,1507

(*Xm*: valor de monocamada; *A*, *B*, *C* e *k* são constantes dos modelos; *R*²: ajuste quadrático da equação; *RMS*: valor quadrático médio)

Há uma tendência de os modelos matemáticos se ajustarem a apenas uma das três regiões que compõe a curva da isoterma, pois não é possível prever a definição exata do valor de atividade de água na qual ocorre a transição entre as regiões, e desta forma, dificilmente um modelo se ajusta à isoterma completa. No entanto, devido aos baixos RMS obtidos nos modelos de Oswin e GAB, estes poderiam ser utilizados para prever o comportamento das isotermas de sorção para as espumas de amido, com os três tipos de aditivos utilizados.

Há relatos recentes de sucesso na utilização do modelo de GAB no ajuste de isotermas de espumas de amido. Mali *et al.* (2010) obtiveram valores de R^2 variando entre 0,94 e 0,98 no ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção de espumas de amido de mandioca com bagaço de mandioca e PVA ao modelo de GAB. No estudo realizado por Mello e Mali (2014), o ajuste do modelo de GAB às isotermas de sorção de bandejas de espuma de amido de mandioca com bagaço de malte e glicerol apresentou valores de R^2 iguais a 0,99. Da mesma forma, o modelo de GAB adotado Debiagi *et al.* (2014) para prever o comportamento das isotermas de sorção de bandejas desenvolvidas com bagaço de cana, PVA e óleos essenciais, apresentou valores e R^2 superiores a 0,99.

As isotermas de adsorção obtidas experimentalmente para as espumas de amido de mandioca com adição de glicerol 5%, sorbitol 5% e PVA 5%, bem como o ajuste destas isotermas ao modelo de GAB estão apresentadas nas Figuras 21 a 23.

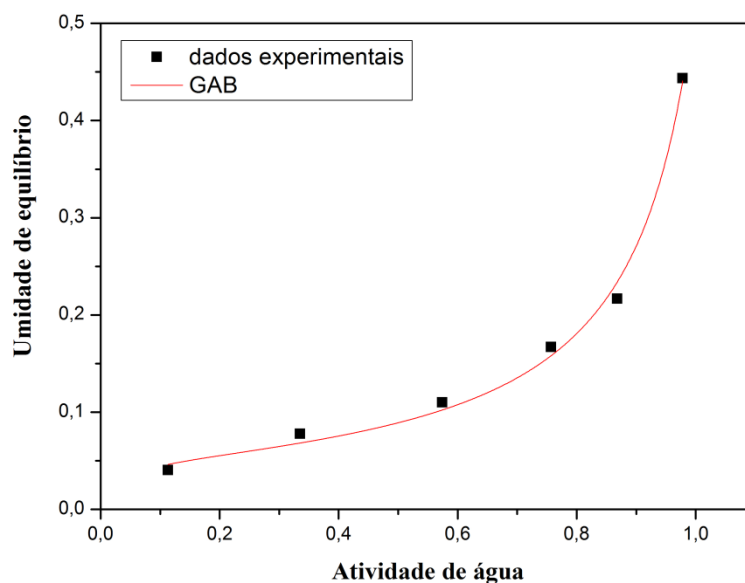


Figura 22. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de glicerol, ajustadas pelo modelo de GAB.

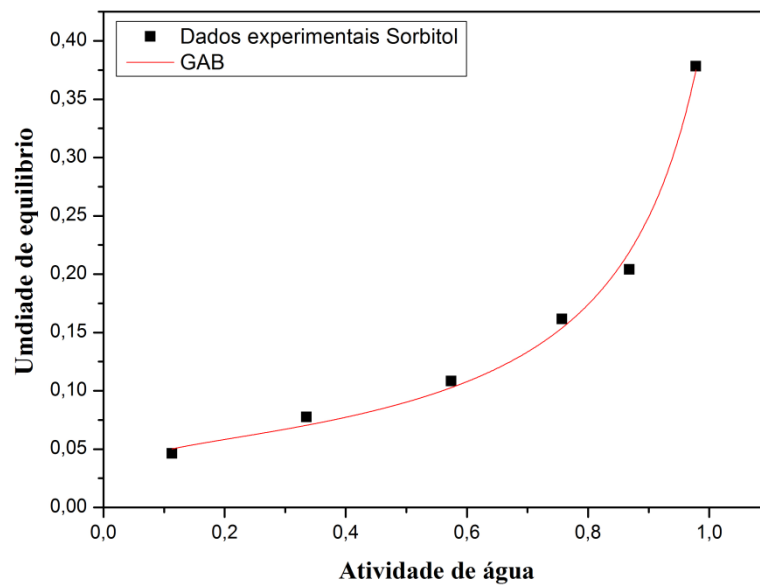


Figura 23. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de sorbitol, ajustadas pelo modelo de GAB.

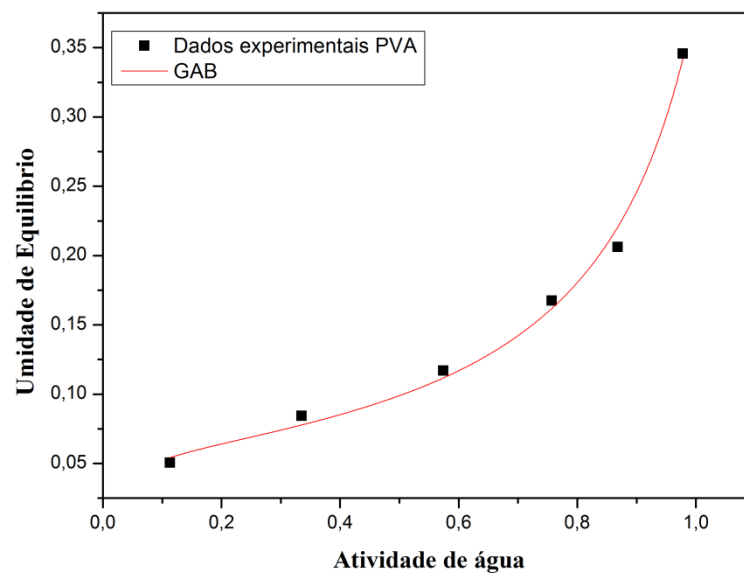


Figura 24. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de 5% de PVA, ajustadas pelo modelo de GAB.

5.4 Bandejas de espuma de amido com revestimento de PLA

O revestimento de PLA, nas concentrações de 10; 12,5 e 15% (m/v), foi aplicado sobre as bandejas de amido de mandioca contendo 5% de PVA. As Figura 25 e 26 apresentam o

aspecto visual das bandejas de amido com e sem a aplicação de revestimento.

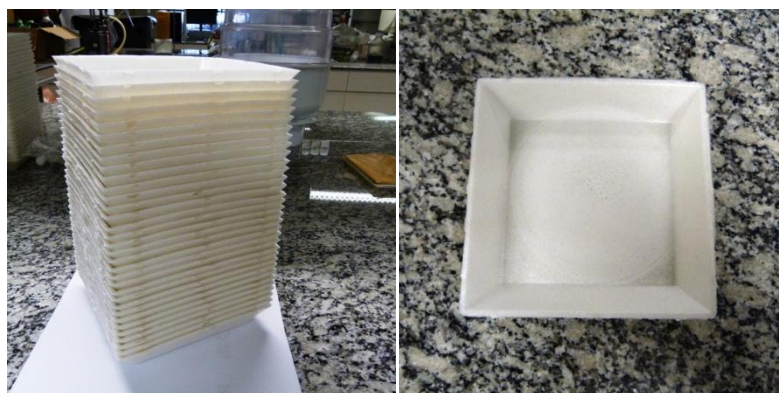


Figura 25. Bandejas de espuma de amido de mandioca termo expandidas com 5% de PVA, sem revestimento.

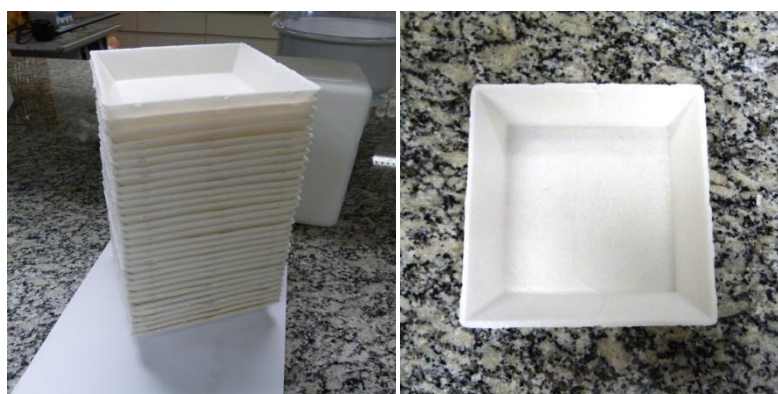


Figura 26. Bandeja de espuma de amido de mandioca, termo expandidas, com 5% de PVA, com revestimento de PLA.

5.4.1 Capacidade de absorção de água das bandejas revestidas

Os resultados da análise de capacidade de absorção de água das bandejas de espuma de amido de mandioca com 5% de PVA e revestimento de PLA nas concentrações de 10; 12,5 e 15% (m/v) estão apresentados na Figura 27.

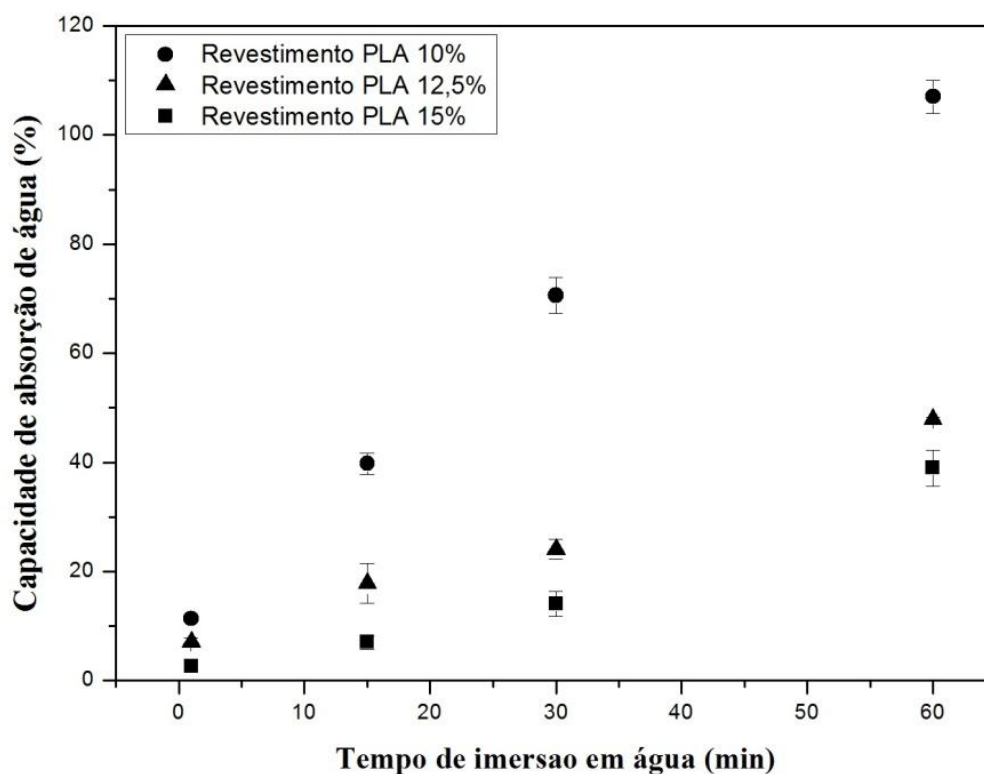


Figura 27. Capacidade de absorção de água das amostras de bandeja de espuma de amido de mandioca com revestimento de PLA em concentrações 10; 12,5 e 15% (m/v).

Conforme Figura 27, o aumento na concentração de PLA no revestimento resultou numa diminuição da CAA pelas bandejas, em todos os tempos de imersão estudados. Após 60 minutos, os valores médios de CAA foram de $107 \pm 3,0$; $48 \pm 0,5$ e $39 \pm 3,0\%$ para as bandejas revestidas com PLA em solução na concentração de 10,0; 12,5 e 15,0%, respectivamente. Comparando-se a CAA da bandeja com 5% de PVA revestida com 15% de PLA com a CAA da bandeja de amido de mandioca produzida com 5% de PVA, sem o revestimento, constata-se que houve uma redução de aproximadamente 86% na capacidade de absorção água após 60 minutos de imersão. Este fato decorre, provavelmente, devido ao PLA apresentar menor afinidade com a água do que o amido (RHIM *et al.*, 2007).


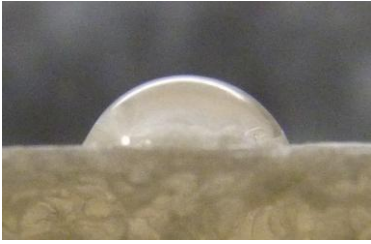


Resultados semelhantes foram relatados por Rhim *et al.* (2007) ao estudar o efeito do revestimento de PLA em amostras de papel-cartão, que reduziu a absorção de água em até 18 vezes em comparação com as amostras sem o revestimento.

5.4.2 Ângulo de contato das bandejas revestidas

As medidas de ângulo de contato foram realizadas nas superfícies das bandejas de

espumas de amido de mandioca com 5% de PVA sem revestimento e com revestimento de 10,0; 12,5 e 15,0% de PLA. Após deposição das gotas de água em três locais distintos da superfície da bandeja, foram realizadas imagens durante 20 minutos com intervalos de 1 minuto nos primeiros 5 minutos, e após, intervalos de 5 minutos, e calculada a média dos ângulos de cada gota. Os valores do ângulo de contato e as imagens das gotas depositadas na superfície das bandejas estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Medidas de ângulo de contato com água nas bandejas de espuma de amido com e sem revestimento de PLA.

Bandejas de espuma de amido	Ângulo de contato com a água (°) após 10 minutos	Ângulo de contato com a água (°) após 20 minutos	Imagens da gota após 20 minutos
PVA 5% (sem revestimento)	$62,5 \pm 0,8^c$	$55,2 \pm 0,8^c$	
PVA 5% (com revestimento de PLA 10,0%)	$72,4 \pm 1,7^b$	$67,7 \pm 2,0^b$	
PVA 5% (com revestimento de PLA 12,5%)	$70,0 \pm 1,0^b$	$65,4 \pm 2,4^b$	
PVA 5% (com revestimento de PLA 15,0%)	$86,8 \pm 0,7^a$	$84,4 \pm 0,0^a$	

^{a, b, c} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais na mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

As bandejas com revestimento de 10,0; 12,5 e 15,0% (m/v) de PLA apresentaram ângulo de contato após 10 minutos de $72,4 \pm 1,7$; $70,0 \pm 1,0$ e $86,8 \pm 0,7^\circ$, respectivamente. Enquanto que as bandejas sem revestimento apresentaram, após 10 minutos, medida de ângulo de contato de $62,5 \pm 0,8^\circ$. Após 20 minutos de contato da gota d'água, observa-se uma redução no valor do ângulo de contato, sendo que as bandejas com recobrimento de 10,0; 12,5 e 15,0% de PLA apresentaram ângulo de contato de $67,7 \pm 2,0$; $65,4 \pm 2,4$ e $84,4 \pm 0,0$, respectivamente, após 20 minutos. Da mesma forma, a bandeja sem revestimento, também apresentou redução na medida de ângulo de contato, passando para $55,2 \pm 0,8^\circ$ após 20 minutos de contato da gota.

A análise de medida de ângulo de contato revela que as bandejas sem o revestimento de PLA apresentam maior molhagem do que as bandejas recobertas. Dentre as bandejas revestidas, a aplicação do recobrimento de PLA 15% exibiu a menor molhabilidade, corroborando o resultado de CAA, sugerindo que estas bandejas possam ser utilizadas como embalagens de alimentos úmidos como, por exemplo, frutas. De acordo com Rhim *et al.* (2007), o aumento da resistência à umidade dos bandejas revestidas com PLA ocorre devido a sua hidrofobicidade.

Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com Rhim *et al.* (2007), que obtiveram medidas de ângulo de contato de $57,7 \pm 12,6^\circ$ para amostras de papel-cartão sem revestimento, e medidas próximas a 80° nas amostras revestidas com PLA.

5.4.3 Isotermas de sorção das bandejas recobertas

Os dados experimentais de umidade de equilíbrio em função da atividade de água (a_w) para as bandejas a base de espumas de amido produzidas com 5% de PVA e recobertas com diferentes concentrações de PLA podem ser observados na Figura 28.

A forma exibida pelas curvas das isotermas das bandejas de amido com recobrimento é semelhante a das bandejas sem recobrimento, apresentando forma sigmoideal. No entanto, as umidades de equilíbrio das amostras de bandejas apresentam valores menores com o aumento da concentração de PLA utilizado no recobrimento, configurando o aumento da resistência à umidade dos materiais com aplicação de recobrimento, conforme demonstrado nas análises de CAA e ângulo de contato.

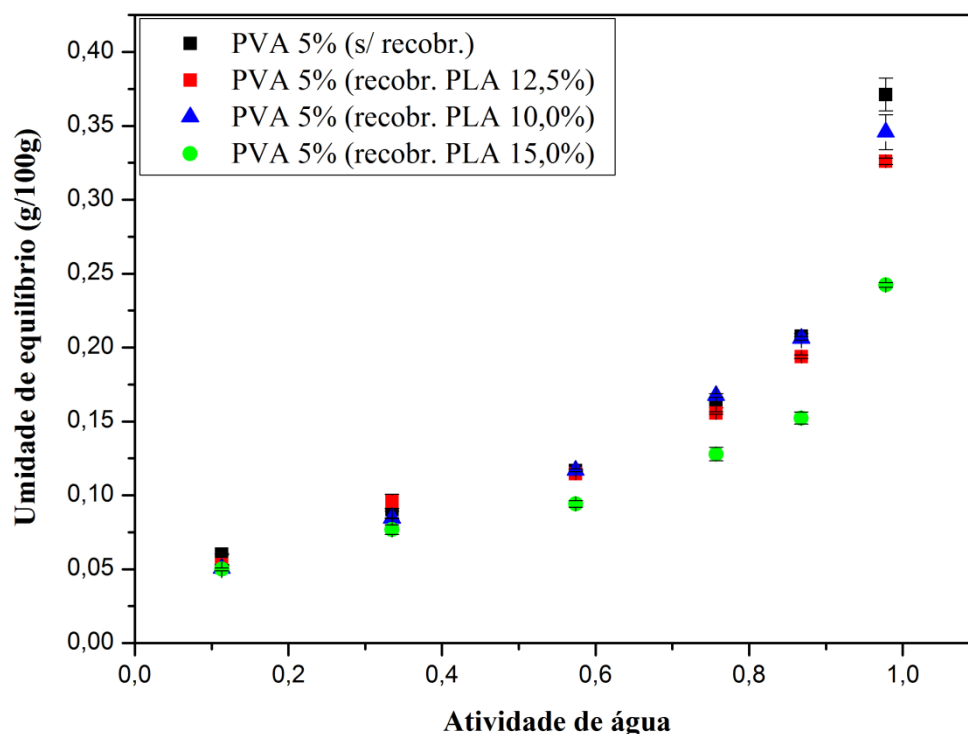


Figura 28. Isotermas de sorção de água das bandejas de espumas de amido de mandioca com recobrimento de PLA nas concentrações de 10,0; 12,5 e 15,0% (m/v).

Os valores obtidos experimentalmente no ensaio de isotermas de sorção foram ajustados a modelos matemáticos propostos por Oswin, Hasley, GAB, BET e Jaafar. Os parâmetros de ajuste destes modelos são apresentados na Tabela 14.

Observa-se que o modelo de Oswin, através da análise dos valores obtidos para *RMS* e R^2 , apresentou $RMS < 0,001$ e $R^2 > 0,99$ para todas as amostras de bandejas de espuma de amido de mandioca com recobrimento, desenvolvendo um ajuste adequado para as isotermas. Para os modelos de GAB e Jaafar, os valores obtidos para *RMS* foram menores que 0,01 e os valores de R^2 são maiores 0,97. Já o modelo de BET, por obter os valores mais elevados de *RMS*, chegando a 0,14, é considerado inadequado para a representação das isotermas de adsorção das bandejas de espumas de amido de mandioca revestidas.

O valor de monocamada (X_m), determinado através do modelo de GAB, foi menor para as bandejas de amido recobertas com PLA 15% ($0,0484 \text{ g.g}^{-1}$) do que para as bandejas recobertas com 10 e 12,5% de PLA, que apresentaram valores de X_m de 0,0549 e $0,0565 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 14. Ajuste dos dados experimentais das isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca com PVA a 5,0 %, recobertas com PLA a 10; 12,5 e 15%, aos modelos estudados.

Modelo	Constantes	Amostras de Bandejas de espuma de amido		
		PLA 10%	PLA 12,5%	PLA 15%
GAB	X_m	0,0549	0,0565	0,0484
	C	$9,8516 \times 10^{44}$	170,7174	8443,1460
	K	0,8694	0,8422	0,8144
	R^2	0,9868	0,9749	0,9776
	RMS	0,0035	0,0025	0,0014
Oswin	A	0,1122	0,1100	0,0913
	B	0,3160	0,2877	0,2590
	R^2	0,9986	0,9957	0,9958
	RMS	0,0005	0,0009	0,0007
Hasley	A	1,1823	1,3384	1,6465
	B	1,0338	0,7001	0,4542
	R^2	0,6569	0,6650	0,6727
	RMS	0,0408	0,1334	0,0114
BET	X_m	0,0089	0,0079	0,0060
	C	-2,3128	-2,2570	-2,2393
	R^2	0,0985	-1,1556	-0,5890
	RMS	0,1466	0,1419	0,1201
Jaafar	A	17028,7967	8,1393	216,7945
	B	0,8694	0,8423	0,8145
	C	310179,3921	142,9446	4480,5467
	R^2	0,9869	0,9749	0,9776
	RMS	0,0036	0,0026	0,0014

(X_m : valor de monocamada; A , B , C e k são constantes dos modelos; R^2 : ajuste quadrático da equação; RMS : valor quadrático médio)

Devido aos valores obtidos para RMS e R^2 , o modelo de Oswin foi adotado para representar o comportamento da umidade de equilíbrio das bandejas de espuma de amido, com PVA 5% revestidas com PLA, em diferentes atividades de água (Figura 29 a 31).

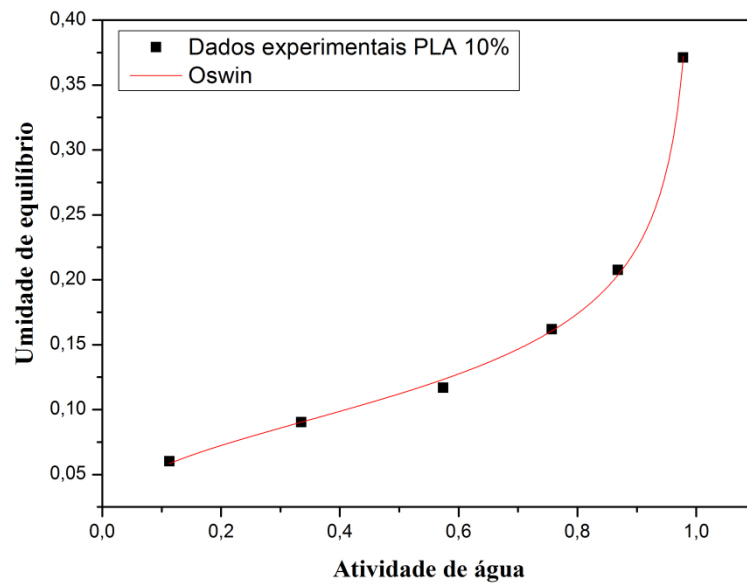


Figura 29. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 10% (m/v), ajustadas ao modelo de Oswin.

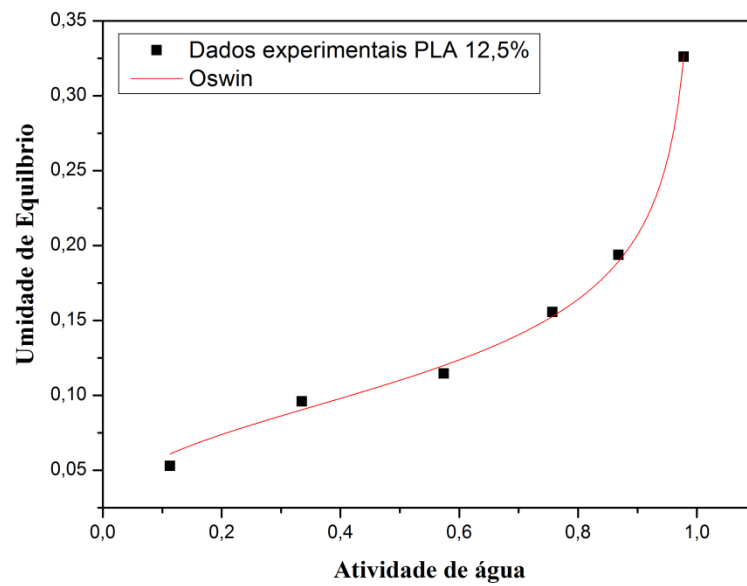


Figura 30. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 12,5% (m/v), ajustadas ao modelo de Oswin.

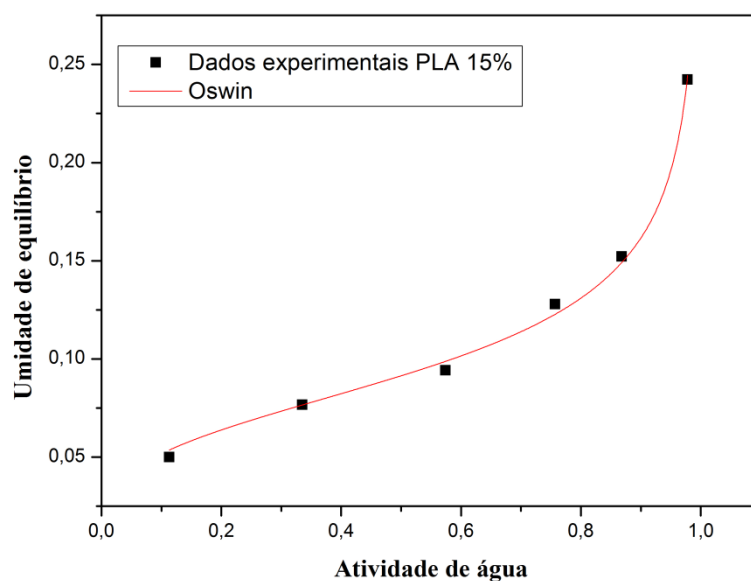


Figura 31. Isotermas de sorção das espumas de amido de mandioca na presença de PVA 5% revestidas com PLA 15,0% (ajustadas ao modelo de Oswin).

5.5 Ensaio de degradação enzimática

O fungo filamentoso *P. echinulatum* cultivado no Laboratório de enzimas e biomassas (LENB) da UCS, em meio líquido, com o substrato amido de mandioca revelou atividade enzimática amilolítica (Figura 32). O caldo enzimático coletado foi denominado enzima *homemade*.

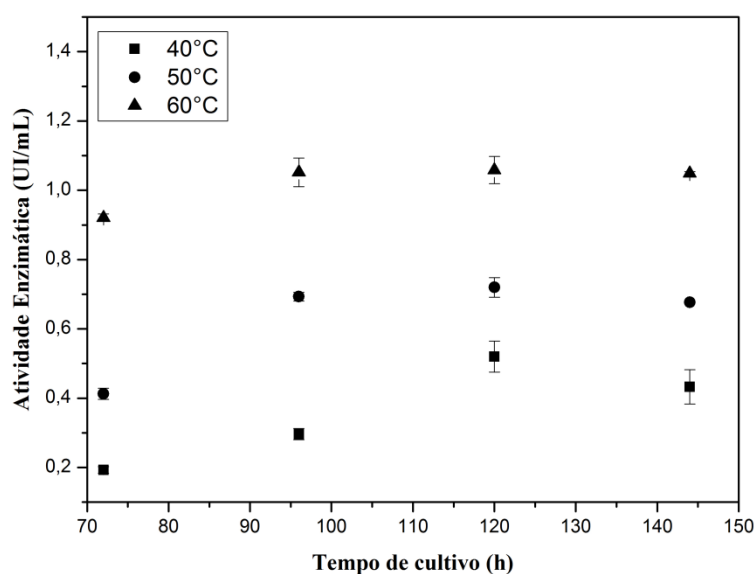


Figura 32. Atividade enzimática (amilases) do caldo enzimático do cultivo de *P. echinunatum* em meio líquido.

A atividade enzimática aumentou ao longo do tempo de cultivo, observando-se que a maior atividade ocorreu após 120 h de cultivo, ocorrendo decréscimo após 144 h. A enzima amilase produzida pelo microrganismo *P. echinunatum* apresentou a maior atividade a 60°C, e menor a 40°C. O caldo enzimático coletado em 120 h de cultivo foi reservado para os ensaios de degradação enzimática das amostras de bandeja de espuma de amido.

A degradação das amostras de espuma de amido de mandioca pela ação das amilases (*homemade* e *Termamyl*®) foi avaliada durante 48 horas. As análises revelaram hidrólise da molécula do amido, pois houve liberação de açúcares redutores no meio a partir de 12 horas de ensaio, mostrando ação das enzimas na degradação das bandejas de espumas de amido na presença de diferentes plastificantes e revestimento (Figura 33 e 34).

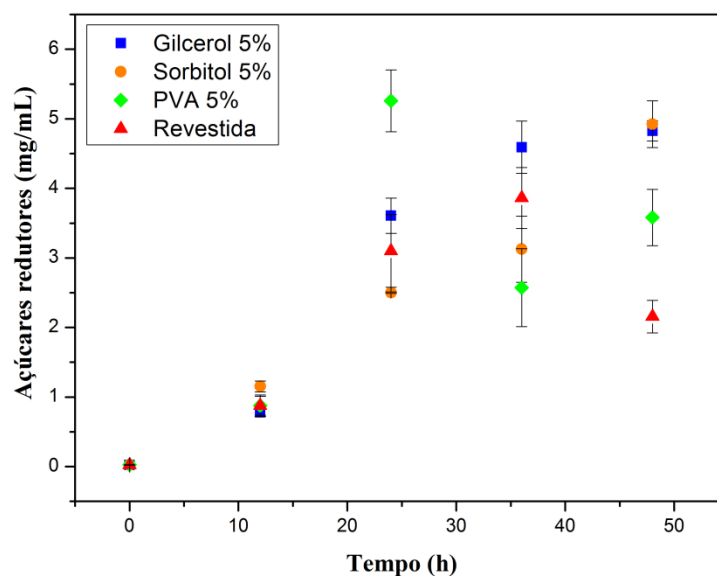


Figura 33. Concentração de açúcares redutores durante na degradação enzimática das bandejas de espuma de amido pela ação de amilases *Homemade*, por 48 horas a 30°C.

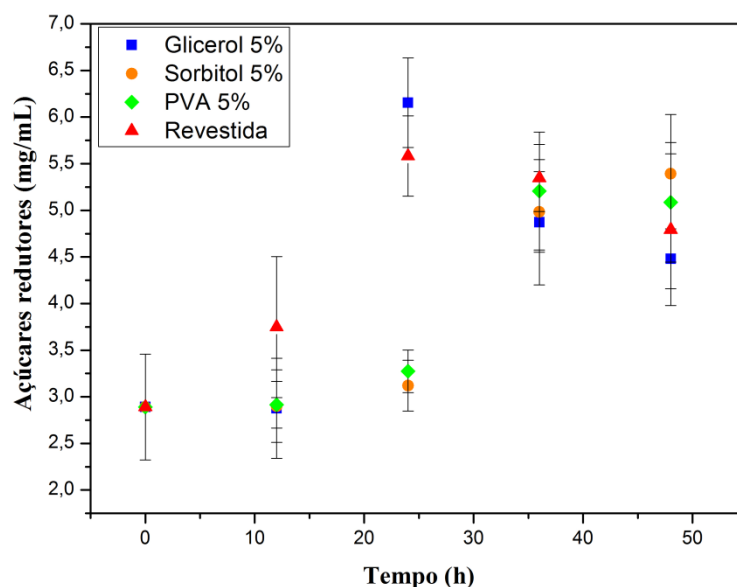


Figura 34. Concentração de açúcares redutores durante degradação enzimática das bandejas de espuma de amido pela ação de amilases *Termamyl*®, por 48 horas a 30°C.

A concentração de açúcares redutores no início do teste foi maior para a enzima *Termamyl*® do que para a enzima *homemade*, devido à presença de sacarose na formulação da enzima comercial (NOVOZYMES, 2015).

Avaliando a ação da enzima *homemade* (Figura 33), percebe-se a hidrólise de amido das amostras, após 12 horas, pela liberação de aproximadamente 1 mg.mL⁻¹ de açúcares redutores para todas as bandejas testadas. Para a enzima *Termamyl*®, após 12 horas, houve maior liberação de açúcares redutores na hidrólise da amostra de bandeja revestida do que nas demais amostras. Isto se deve ao fato de que as amostras das bandejas revestidas apresentam interiores com espaços vazios maiores do que as demais amostras e, conseqüentemente, maior superfície de contato entre enzima e substrato.

As maiores concentrações de açúcares redutores liberados ocorreram após 24 horas pela amostra de bandeja de amido com PVA 5% sob ação da enzima *homemade* (5,25 mg.mL⁻¹), e pelas amostras glicerol 5% (6,15 mg.mL⁻¹) e revestida (5,58 mg.mL⁻¹) em exposição à enzima *Termamyl*®.

Ishiaku *et al.* (2002) relataram concentrações de glicose, liberadas na degradação enzimática de filmes de amido de mandioca/poli(caprolactona), de 24 a 40 mg.mL⁻¹, respectivamente. Estes valores são superiores aos resultados obtidos neste trabalho, podendo estar relacionados ao tipo de enzima utilizada e à presença de grânulos de amido não dissolvidos nos filmes.

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que as bandejas de espumas de amido de

mandioca na presença de diferentes plastificantes e com a aplicação de revestimento são biodegradáveis devido à ocorrência da hidrólise do amido pela ação de enzimas excretadas por microrganismos, que pôde ser evidenciada pela presença de glicose no meio. Ishiaku *et al.* (2002) destacam que a hidrólise é umas das vias de biodegradação e que a determinação da glicose liberada durante a exposição à enzima, indica o grau de biodegradação.

Preechawong *et al.* (2004) realizaram degradação enzimática de amostras de espumas de amido de mandioca com e sem a adição de PVA, utilizando a enzima *Termamyl*®. Neste estudo, os pesquisadores observaram que a adição de PVA às espumas de amido teve pouca influência sobre a degradação enzimática das espumas, resultando na degradação completa das amostras.

O método de degradação enzimática, pela ação de amilases originadas de *Aspergillus niger*, foi utilizado por Abbasi (2012) para avaliar a biodegradabilidade de filmes compostos por amido, PVA e nanopartículas de SiO₂. Os resultados demonstraram que o aumento na concentração de nanopartículas no material, reduziu a quantidade de açúcares redutores liberados, indicando uma diminuição na biodegradabilidade do filme.

5.6 Aplicação das bandejas no acondicionamento de morangos

As bandejas a base de espuma de amido de mandioca adicionada de PVA 5%, com e sem recobrimento de PLA 15%, foram testadas, comparadas com bandejas de EPS, no acondicionamento de morangos. O aspecto visual das bandejas utilizadas no teste, realizado durante 9 dias a 5°C, pode ser observado nas Figura 35.

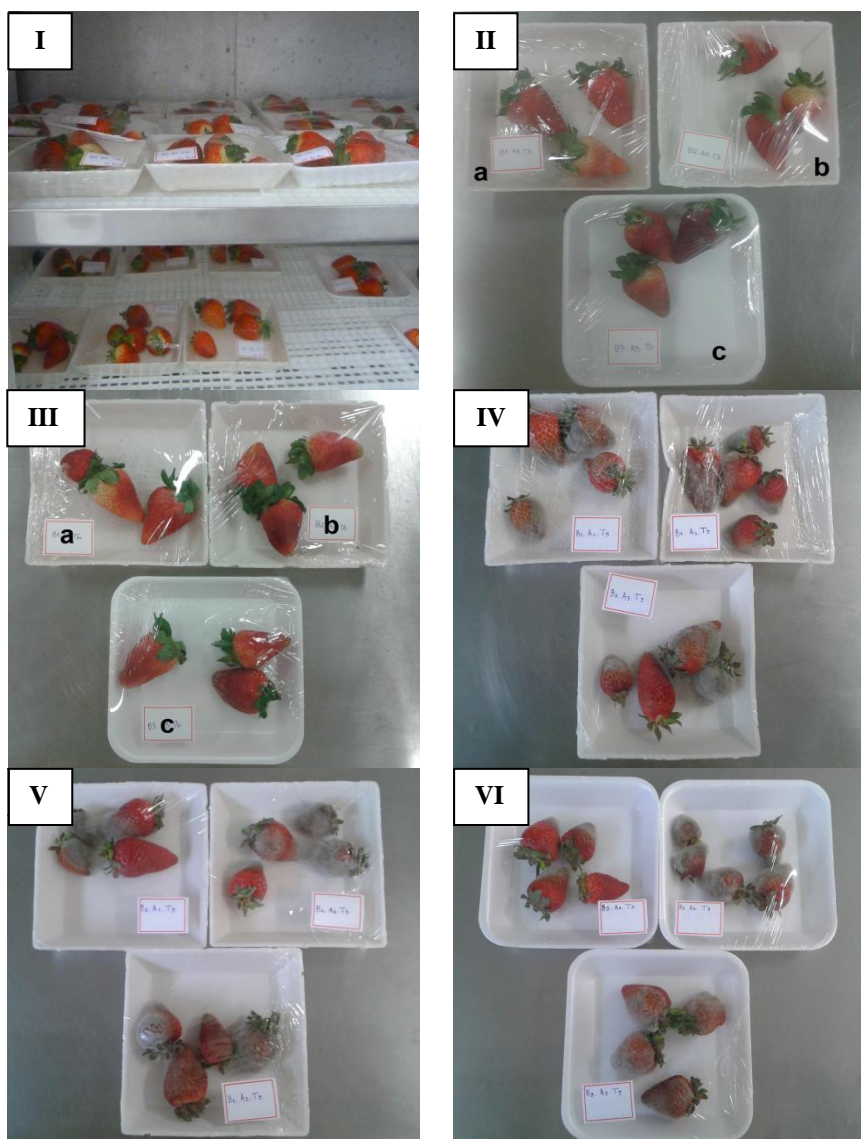


Figura 35. Bandejas com morangos armazenadas a 5°C por: 0 dias (I); 3 dias (II); 6 dias (III); 9 dias na bandeja sem recobrimento (IV); 9 dias na bandeja com recobrimento (V) e 9 dias na bandeja de EPS (VI). **a:** bandeja amido sem revestimento, **b:** bandeja amido revestida com PLA 15%, **c:** bandeja de EPS.

Observa-se na Figura 35 que os morangos acondicionados nas bandejas mantiveram-se bem conservados até o 6º dia de armazenamento, em todas as bandejas, sem o desenvolvimento de bolores (fungos) e ausência de sinais de manchas ou podridão, indicando que as bandejas a base de amido se assemelham às bandejas de EPS no armazenamento e conservação dos morangos. Até o 3º dia de armazenamento todas as bandejas mantiveram-se íntegras, sem sinais de inchamento ou deformação. No 6º dia notou-se uma leve deformação na borda lateral da bandeja de amido sem revestimento de PLA (Figura 35 – III:a), provavelmente ocasionada pela sensibilidade que a embalagem à base de amido apresenta perante a umidade de morango. As demais bandejas mantiveram-se íntegras após 6 dias de

armazenamento.

Shogren *et al.* (2002) acondicionaram hambúrguer e pão em bandejas a base de amido e as submeteram ao aquecimento em forno de micro-ondas, notando que a bandeja deformou-se levemente. Desta forma, concluíram que a bandeja a base de amido serve para alimentos úmidos, porém com tempo de contato curto.

Após 9 dias de armazenamento (Figuras 35 - IV, V e VI), observa-se o desenvolvimento de bolores nos morangos embalados em todas as bandejas. No entanto, os morangos armazenados nas bandejas de EPS apresentam-se com alguma deterioração em comparação àqueles contidos nas bandejas de amido de mandioca, com e sem revestimento. O fato de ocorrer maior deterioração nos morangos embalados nas bandejas de EPS pode estar relacionado à falta de qualidade higiênico-sanitária desta embalagem, oriunda de falta de cuidados no armazenamento e na manipulação das embalagens pelos seus fabricantes ou distribuidores.

Em relação ao aspecto visual, as bandejas de amido de mandioca sem revestimento de PLA mostraram que a deformação na borda lateral, que apresentou as primeiras evidências no 6º dia, acentuou-se após 9 dias. No entanto, a bandeja não chegou a se desmanchar, não havendo a solubilização do amido. Por outro lado, a bandeja de amido com revestimento de PLA não apresentou deformações, demonstrando a resistência à umidade dos morangos, assim como a bandeja de EPS.

Na Tabela 15 estão relatados os valores de umidade para embalagens e morangos.

Tabela 15. Valores de umidade para embalagens de amido de mandioca e de EPS e morangos armazenados nos três tipos de embalagem a 5°C durante 9 dias.

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento		Bandeja de amido com revestimento		Bandeja de EPS	
	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos
0	11,55 ± 1,10 ^g	93,03 ± 2,63 ^a	12,75 ± 0,18 ^g	92,51 ± 2,58 ^a	10,34 ± 0,08 ^g	93,50 ± 1,70 ^a
3	42,87 ± 0,60 ^{ef}	59,72 ± 0,19 ^b	38,61 ± 2,27 ^f	60,34 ± 0,90 ^b	39,53 ± 1,65 ^g	58,24 ± 0,40 ^b
6	50,85 ± 0,09 ^d	47,21 ± 2,11 ^{de}	47,27 ± 2,48 ^{de}	45,98 ± 3,48 ^{de}	47,60 ± 2,49 ^d	44,25 ± 2,21 ^e
9	55,55 ± 0,97 ^c	40,67 ± 0,51 ^f	50,52 ± 0,82 ^d	42,16 ± 0,68 ^{ef}	50,83 ± 2,52 ^d	41,53 ± 0,33 ^f

^{a,b,c,d,e,f,g} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais indicam que não há diferença significativa a 5% (p<0,05) no parâmetro avaliado.

No início do período de armazenamento os morangos apresentaram em torno de 93% de umidade, e ao final do período de armazenamento a houve redução na umidade das

amostras de morangos armazenadas nos três tipos de embalagem. A amostra que apresentou maior perda de umidade foi a de morango acondicionada na embalagem de amido sem revestimento com queda de 56,28%, seguida das amostras de morango armazenadas na embalagem de EPS e na embalagem de amido de mandioca com revestimento, apresentando redução na umidade de 55,58% e 54,42%, respectivamente.

As embalagens de amido de mandioca com e sem revestimento inicialmente apresentaram um maior teor de umidade quando comparadas as embalagens de EPS. Ao final do período de armazenamento todas as embalagens apresentaram aumento da umidade, sendo que a embalagem de amido de mandioca sem revestimento foi a que apresentou um maior teor de umidade (55,55%). A embalagem de amido de mandioca com revestimento e a embalagem de EPS apresentaram valores de 50,52% e 50,83% de umidade, valores que não se diferenciaram estatisticamente entre si e que mostraram que o revestimento de PLA na embalagem de amido de mandioca foi eficiente no controle da umidade da embalagem.

A perda de umidade das amostras de morango bem como o aumento da umidade das embalagens pode estar associada à permeabilidade de vapor de água de cada embalagem. Segundo Clasen (2014) os polímeros derivados de fontes naturais apresentam alta permeabilidade a gases e a vapores, se comparados aos polímeros de origem petroquímica.

Naime (2010) em estudo para a elaboração de embalagens ativas de fonte renovável a base de amido de mandioca concluiu que a propriedade higroscópica das embalagens de fonte renovável, como o amido, pode ser melhorada por meio da impermeabilização com filmes também biodegradáveis, como é o caso do PLA que segundo QIN *et al.* (2011) a baixa permeabilidade ao vapor de água está ligada a característica hidrofóbica do PLA.

Segundo SOARES (2012) polímeros biodegradáveis, como o PLA, tem sido testados com objetivo de melhorar as propriedades das embalagens de amido como higroscopicidade e alta permeabilidade ao vapor de água. Em seu estudo realizado na obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas de laminados de poli (ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada, o autor conclui que a permeabilidade ao vapor de água diminuiu 33% nas embalagens com recobrimento quando comparadas as embalagens sem recobrimento.

Os resultados da análise de perda de massa do sistema (embalagem + morangos) estão expressos na Tabela 16.

Tabela 16. Percentual de perda de massa do sistema (embalagem + morangos) durante o período de armazenamento de nove dias a 5°C.

Tempo de armazenamento	Embalagem de amido sem revestimento	Embalagem de amido com revestimento	Embalagem de EPS
0 dias	0,00 ± 0,00 ^f	0,00 ± 0,00 ^f	0,00 ± 0,00 ^f
3 dias	1,88 ± 0,25 ^e	6,17 ± 0,15 ^d	5,55 ± 0,58 ^d
6 dias	5,96 ± 0,56 ^d	11,53 ± 0,52 ^{ab}	10,87 ± 0,20 ^b
9 dias	8,36 ± 0,18 ^c	12,48 ± 0,12 ^a	11,96 ± 0,50 ^a

^{a,b,c,d,e,f} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

A perda de massa ocorreu nos três tipos embalagens testadas, porém em maior escala para a embalagem de EPS e para a embalagem de amido de mandioca com revestimento que tiveram valores de perda de massa de 11,96% e 12,48%, respectivamente, valores que não se diferenciaram estatisticamente.

Comparando os resultados encontrados de umidade com os resultados de perda de massa do sistema foi possível perceber que a embalagem de amido de mandioca sem revestimento, que obteve maior resultado de umidade para a embalagem e menor resultado de umidade para o morango no final do período de armazenamento, foi o sistema que menos perdeu massa, ou seja, a umidade do morango foi absorvida pela embalagem no decorrer do armazenamento. As embalagens de amido de mandioca com revestimento e EPS, que obtiveram valores de umidade de embalagens menores e valores de umidade de morangos maiores na relação com a perda de massa do sistema, foram as embalagens que mais perderam massa, podendo concluir que as mesmas absorveram menos água do sistema.

Olivato *et al.* (2006), avaliaram o efeito de embalagem biodegradável de amido de inhame no armazenamento de queijo prato fatiado. Neste estudo, o queijo foi submetido a três tratamentos: produto embalado de forma convencional, com filme de polipropileno como embalagem primária e embalagem secundária de polietileno; bandejas embaladas com filme a base de amido como embalagem primária e embalagem secundária de polietileno; filme sem embalagem (controle). Após terem recebido as diferentes embalagens, as fatias de queijo foram armazenadas em temperatura de 4°C durante 30 dias. As análises revelaram que a menor perda de massa ocorreu nas amostras em embalagem convencional. Os autores explicam que o fato se deve, principalmente, pela diferença de permeabilidade ao vapor de água entre os filmes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das análises físico-químicas de pH, acidez titulável e sólidos solúveis (°Brix) dos morangos embalados nas bandejas de amido com e sem revestimento e em bandejas de EPS, armazenadas a 2°C durante 9 dias, estão apresentados a seguir nas Tabela 17 a 19.

Tabela 17. Valores de pH dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, armazenados a 2°C durante 9 dias.

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento	Bandeja de amido com revestimento	Bandeja de EPS
0	3,47 ± 0,03 ^a	3,47 ± 0,03 ^a	3,47 ± 0,03 ^a
3	3,32 ± 0,06 ^a	3,40 ± 0,01 ^a	3,48 ± 0,01 ^a
6	3,46 ± 0,08 ^a	3,50 ± 0,08 ^a	3,75 ± 0,57 ^a
9	3,63 ± 0,15 ^a	3,72 ± 0,05 ^a	3,62 ± 0,10 ^a

^a Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais indicam que não há diferença significativa a 5% (p<0,05) no parâmetro avaliado.

Conforme demonstra a Tabela 17, os morangos apresentaram valores de pH entre 3,32 ± 0,06 e 3,75 ± 0,57. Embora não sejam constatadas diferenças significativas no valor de pH dos morangos embalados, observa-se um aumento de pH ao longo de tempo de armazenamento. Este aumento, também verificado por Naime *et al.* (2012), é resultado do consumo dos ácidos orgânicos decorrente da própria maturação dos frutos, não havendo influência do tipo de bandeja utilizada no armazenamento.

Tabela 18. Valores de acidez titulável (mg de ácido cítrico.100g⁻¹ de amostra) dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, a 2°C durante 9 dias.

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento	Bandeja de amido com revestimento	Bandeja de EPS
0	0,88 ± 0,05 ^a	0,88 ± 0,05 ^a	0,88 ± 0,05 ^a
3	0,63 ± 0,01 ^c	0,76 ± 0,05 ^b	0,74 ± 0,05 ^b
6	0,41 ± 0,03 ^e	0,58 ± 0,03 ^d	0,63 ± 0,04 ^c
9	0,35 ± 0,02 ^e	0,52 ± 0,07 ^d	0,37 ± 0,06 ^e

^{a,b,c} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais indicam que não há diferença significativa a 5% (p<0,05) no parâmetro avaliado.

Em relação à acidez determinada nos morangos, foram constatadas diferenças significativas nos fatores tempo de armazenamento e tipo de bandeja utilizada para embalar os frutos. Em geral, a acidez titulável dos frutos diminuiu significativamente ao longo do período

de armazenamento. Os resultados encontrados estão de acordo com o esperado, pois os ácidos orgânicos tendem a diminuir durante o amadurecimento, em virtude de sua utilização como substrato para a respiração (MORAES *et al.*, 2008).

O teor de sólidos solúveis presente nos morangos variou entre $5,60 \pm 0,18$ e $8,10 \pm 0,20$. O período de armazenamento afetou significativamente o teor de sólidos solúveis (Tabela 20). Françoso *et al.* (2008) também observaram decréscimo deste teor durante o período de armazenamento. De acordo com Yamashita *et al.* (2006), há uma diminuição do teor de sólidos solúveis com o decorrer do tempo de armazenagem, pois os frutos utilizam açúcares como fonte de energia para manter a atividade metabólica.

A diferença encontrada para a variável sólidos solúveis (°Brix) também pode ser explicada pela variabilidade das amostras de morango, que apesar de terem sido selecionadas no início do experimento, possivelmente apresentavam diferenças entre si.

Tabela 19. Teor de sólidos solúveis (°Brix) dos morangos embalados em bandejas de amido e de EPS, armazenados a 2°C durante 9 dias.

Tempo de armazenamento	Bandeja de amido sem revestimento	Bandeja de amido com revestimento	Bandeja de EPS
0 dias	$8,10 \pm 0,20^a$	$8,10 \pm 0,20^a$	$8,10 \pm 0,20^a$
3 dias	$6,60 \pm 0,26^b$	$6,82 \pm 0,10^b$	$6,55 \pm 0,57^b$
6 dias	$6,80 \pm 0,36^b$	$6,63 \pm 0,45^b$	$6,93 \pm 0,26^b$
9 dias	$6,68 \pm 0,50^b$	$5,60 \pm 0,18^c$	$5,73 \pm 0,32^c$

^{a,b,c} Valores foram determinados em triplicata. Letras iguais indicam que não há diferença significativa a 5% ($p < 0,05$) no parâmetro avaliado.

Os resultados das análises microbiológicas de contagem de bolores e leveduras, número mais provável (NMP) de coliformes termotolerantes e pesquisa de *Salmonella* sp. em morangos e bandejas estão apresentados nas Tabela 20 a 22.

O resultado da análise de bolores e leveduras demonstrou uma contagem inicial nos morangos de $2,25 \times 10^3$ UFC/g. As bandejas de amido sem recobrimento apresentaram contagem $< 1,5 \times 10^3$ UFC/g para bolores de leveduras e as bandejas com recobrimento, resultado negativo.

As amostras de morangos embalados em bandejas de EPS apresentaram resultados para bolores e leveduras “incontável” a partir do 6º dia de armazenamento, estando de acordo com a avaliação do aspecto visual realizado nas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 20. Contagem de bolores e leveduras das bandejas e dos morangos, armazenados a 2°C durante 9 dias (UFC/g amostra)

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento		Bandeja de amido com revestimento		Bandeja de EPS	
	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos
0	$< 1,5 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	<i>negativo</i>	$2,25 \times 10^3$	n.a	$2,25 \times 10^3$
3	$< 1,5 \times 10^3$	$2,4 \times 10^4$	$< 1,5 \times 10^3$	$3,3 \times 10^3$	n.a	$7,0 \times 10^4$
6	$2,8 \times 10^3$	$5,5 \times 10^4$	$< 1,5 \times 10^3$	$9,75 \times 10^3$	n.a	<i>incontável</i>
9	$3,375 \times 10^3$	$9,8 \times 10^4$	$2,6 \times 10^3$	$6,5 \times 10^4$	n.a	<i>incontável</i>

n.a: Não avaliado.

A Tabela 21 demonstra ausência de *Salmonella* sp. em 25 g de amostra de bandejas e de morangos no início e no fim do período de armazenamento, indicando que as bandejas e os morangos encontram-se em conformidade com a legislação brasileira que estabelece o regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos, a Resolução RDC nº12/2001 da ANVISA (BRASIL, 2001).

Tabela 21. Pesquisa de *Salmonella* sp. em 25 g de amostra das bandeja e dos morangos armazenados a 2°C durante 9 dias.

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento		Bandeja de amido com revestimento		Bandeja de EPS	
	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos
0	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
9	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

O resultado na análise de coliformes termotolerantes através da técnica de NMP, apresentado na Tabela 22, releva conformidade dos morangos e das bandejas utilizadas como embalagem com a legislação brasileira vigente, Resolução RDC 12/2001 da ANVISA (BRASIL, 2001).

Tabela 22. NMP de coliformes termotolerantes nas amostras de bandejas e morangos, armazenados a 2°C durante 9 dias.

Tempo (dias)	Bandeja de amido sem revestimento		Bandeja de amido com revestimento		Bandeja de EPS	
	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos	Bandeja	Morangos
0	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP
9	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP	< 0,3 NMP

Os resultados das análises microbiológicas de *Salmonella* sp. e coliformes termotolerantes são satisfatórios não apenas ao fato de estarem dentro dos padrões legais estabelecidos, mas também por demonstrarem que as embalagens protegeram o produto contra contaminações microbiológicas ao longo do período de armazenamento.

O desenvolvimento de embalagens a base de amido para acondicionamento de alimentos foi relatada em diversos trabalhos. Porém, os autores declaram que sua aplicabilidade é restringida a alimentos com baixa umidade (SALGADO *et al.*, 2008; DEBIAGI *et al.*, 2012; KAISANGSRI *et al.* 2014; MELLO e MALI, 2014). Os resultados do presente trabalho comprovam a possibilidade da utilização da embalagem à base de amido de mandioca em alimentos com alta atividade de água.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho que teve como proposta desenvolver e caracterizar bandejas a base de espuma de amido de mandioca para embalagem de alimentos, obtidas pelo processo de expansão térmica, foram obtidas as seguintes conclusões:

- O amido de mandioca é uma alternativa para o desenvolvimento de bandejas de espuma através do processo de expansão térmica, utilizando água como agente expensor. Dentre as formulações estudadas com diferentes quantidades de amido e água, os melhores resultados foram obtidos em formulações contendo 47,5% (m/m) de amido e 52,5% (m/m) de água.
- Os plastificantes glicerol, sorbitol e poli (álcool vinílico), nas concentrações de 2,5; 5,0 e 7,5% (m/m) sob a massa de amido, foram avaliados no processamento de espumas de amido no processo de expansão térmica, sendo que o PVA na concentração de 5%, apresentou os melhores resultados visando a aplicação como embalagem de alimentos, pois as espumas na presença deste plastificante apresentaram menor hidrofília.
- Foi aplicado revestimento a base de PLA, nas concentrações de 10,0; 12,5 e 15,0% (m/m) na superfície das bandejas com PVA 5%. Melhores resultados foram obtidos com revestimento de PLA 15% (m/m), pois reduziu em 86% a capacidade de absorção de água pelas bandejas e o ângulo de contato de subiu de 55,2 da bandeja sem revestimento para 84,4° (mais hidrofóbico).
- As bandejas com e sem revestimento de PLA foram testadas como embalagem no armazenamento de morangos, comparadas a bandejas de EPS. Resultados sugerem a aplicabilidade das bandejas desenvolvidas como embalagem de alimentos com alta umidade, como os morangos. Porém, as bandejas sem revestimento de PLA devem ser utilizadas em aplicações de curtos períodos de armazenamento, até 3 dias. Já as bandejas com revestimento podem ser utilizadas por 9 dias em condição refrigerada.
- As bandejas com os diferentes plastificantes e revestidas com PLA mostraram-se sensíveis à ação de enzimas amilases microbianas devido à ocorrência da hidrólise do amido já nas primeiras horas de reação, indicando potencial biodegradabilidade das bandejas desenvolvidas.

8 REFERÊNCIAS

ABAM. **Estatísticas Produção**. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/estatisticas-producao.php>>. Acesso em out/2014.

ABBASI, Z. Water resistance, weight loss and enzymatic degradation of blends starch/polyvinyl alcohol containing SiO₂ nanoparticle. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 34, p. 264 – 269, 2012.

ABNT – Associação Brasileira de normas Técnicas; NBR NM ISO 535:1999. **Papel e Cartão: Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb**. ABNT: São Paulo, 1999.

AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN, W. A. M., MAGEE, T. R. A. Moisture sorption isotherms characteristics of food products: a review. **Chemical Engineering Research & Design (Trans IChemE)**, v. 80, p. 118 - 128, 2002.

AL-MUHTASEB, A. H.; McMINN, W. A. M., MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 62, p. 135-142, 2004.

AMARAL, J. S.; SEPÚLVEDA, M.; CATETO, C .A.; FERNANDES, I. P.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N.; BARREIRO, M. F. Fungal degradation in lignin-based rigid polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2069 – 2076, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **D882-10**. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. EUA, 2012.

ANDRADE, R. D.; LEMUS M, R.; PÉREZ C, C. E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Revista de la Facultad de Química Farmacéutica**, v. 18, p. 325 – 334, 2011.

AOAC. **Official methods of analysis**. 14 ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, 2003.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vinílico) eterificado com cadeias hidrocabônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001.

ARCHAVIBOONYOBUL, T.; JINKARN, T.; SANE, S.; CHARİYACHOTILERT, S.; KONGCHAROENKIAT, S. Water Resistance and Barrier Properties Improvement of Paperboard by Poly(Lactic Acid) Electrospraying. **Packaging Technology and Science**, v. 27, p. 341 – 352, 2014.

BASTOS, D. C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BARBAROTO, P. R. **Microscópio eletrônico de varredura: medidas para caracterização e análise de materiais**. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>>. Acesso em nov, 2014.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. e VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of foods**, Chapman & Hall, 330 p., 1996.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p.306 - 319, 2011.

BIALOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 141-147, 2003.

BOBBIO, O. F.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**, Editora Varela, 2003.

BOONCHASURIYA, A.; CHUNGSIRIPORN, J. Biodegradable foams based on cassava starch by compression process. In: The 5th PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology, 2011, Phuket. **Anais...Phuket**, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução RDC nº 12 de 02 de janeiro de 2001. Regulamento técnico sobre padrões microbiológicos para alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2001. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9cbab600417aa4088799e722d1e56fc9/anexos_res0012_02_01_2001.pdf?MOD=AJPERES> Acesso em dez. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº62 de 26 de agosto de 2003. Oficializar os métodos analíticos oficiais para análises microbiológicas para controle de produtos de origem animal. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 set. 2003. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegisl>>

acaoFederal>. Acesso em dez. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº263 de setembro de 2005 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova o Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 set. 2005. P. 368 – 369. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18822&word=>>. Acesso em: mai. 2014.

BREUNINGER, W. F., PIYACHOMKWAN, K., SRIROTH, K. Tapioca/Cassava starch: production and use. *In: Starch: Chemistry and Technology*. 3 ed. Elsevier Copyright. 2009.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v.6.2, 127-139, 2011.

CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber: São Paulo, 2004.

CARR, L. G.; PARRA, D. F.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B.; BULCHER, P. M. Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 14, p. 179 – 183, 2006.

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**. Fundação Cargill: São Paulo, 2001.

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

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed. Lavras, UFLA, 2005. 785p.

CLASEN, S H. **Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli (ácido láctico) enxertado com anidrido maleico.** Florianópolis: UFSC, 2014.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema.** 4 ed. São Paulo: Artmed, 2008.

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

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

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

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

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema de produção de morango.** Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Morango/SistemaProducaoMorango/index.htm>>, acesso em: 01 out. 2014.

FANG, J. M., FOWLER, P. A., SAYERS, C. W., WILLIAMS, P. A. The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p.283 - 289, 2004.

FENNEMA, O. R. **Química de los Alimentos.** 2 ed. Zaragoza: Acribia, 2000.

FVG/IBGE. **Estudo macroeconômico da embalagem.** Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado>. Acesso em out/2014.

FRANÇOSO, I. L. T.; COUTO, M. A. L.; CANNIATTI-BRAZACA, S. G.; ARTHUR, V. Alterações físico-químicas em morangos (*Fragaria anassa Duch.*) irradiados e armazenados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 614 – 619, 2008.

GALDEANO, M .C., WILHELM, A. E., GROSSMANN, M. V. E., MALI, S. Efeito do processamento e das condições ambientais nas propriedades de materiais biodegradáveis de

amido de aveia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2013.

GLENN, G. M.; ORTS, W. J. Properties of starch-based foam formed by compression: explosion processing. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 135-143, 2001.

GLENN, G.; KLAMCZYNSKI, A., LUDWIG, C., CHIOU, B., IMAM, S. SHEY, J., ORTS, W., WOOD, D. In Situ Lamination of Starch-based Baked Foam Packaging with Degradable Films. **Packaging Technology and Science**, v. 20, p. 77 – 85, 2007.

GLENN, G., KLAMCZYNSKI, A., HLTMAN, K. M., SHEY, J., CHIOU, B., BERRIOS, J., WOOD, D. ORTS, W. J., IMAM, S. H. Heat Expanded Starch-Based Compositions, **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 55, p. 3936-3843, 2007.

GRIMA, S.; BELLON-MAUREL, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. Aerobic degradation of polymer in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. **Journal of Polymers and Environmental**, v. 8, p. 183 – 195, 2000.

HONGBO, L., HUNEAULT, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 2439 – 2448, 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

ISHIAKU, U.S; PANG, K. W.; LEE, W. S.; ISHAK, Z. A. M. Mechanical properties and enzymatic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(ϵ -caprolactone). **European Polymer Degradation**, v. 38, p. 393 – 401, 2002.

ISOTTON, F. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes de amido de milho esterificado com plastificante glicerol, sorbitol e poli(álcool vinílico)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.

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

KAEWATIP, K., TANRATTANAKUL, V., PHETRAR, W. Preparation and characterization of kaolin/starch foam. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 413 – 416, 2013.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and Products**,

v. 37, 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.

KHWALDIA, K.; ARAB-TEHRANY, E.; DESOBRY, S. Biopolymer coatings on paper packaging materials. **Food Science and Food**, v. 9, p. 82 - 91, 2010.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of Rice starch films. **Starch/Stärke**, v. 56, p. 348-356, 2004.

LIU, H., YU, L., DEAN, K., SIMON, G., PETINAKIS, E., CHEN, L. Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, 395 – 400, 2009.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 157-164, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K., SRIDHAR, R. Degradation behavior of biocomposites based on cassava starch buried under indoor soil conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 20 – 28, 2014.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**. V XY, 2013.

MARTINEZ, C. Y.; CUERVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz**. Guia Del Studio. Cali: CIAT, 1989.

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

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

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Biochemistry**, v. 31, p. 426 – 428, 1959.

MORAES, I. V. M.; CENCI, S. A.; BENEDETTI, B. C.; MAMEDE, A. M. G. N.; SOARES, A. G.; BARBOZA, H. T. G. Características físicas e químicas de morango processado minimamente e conservado sob refrigeração e atmosfera controlada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 274 – 281, 2008.

MOURA, W. S. **Extração e caracterização de do amido de Hedychium coronarium e elaboração de filmes biodegradáveis**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.

MOUNTHOUB, D. I.; RAHMAN, W. A. W. A. Tensile and water absorption properties of biodegradable composites derived from cassava skin/polyvinyl alcohol with glicerol as plasticizer. **Sains Malaysiana**, v. 40, p. 713 – 718, 2011.

NAFCHI, A. M. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. **Starch/Stärke**, v. 65, p. 61 – 72, 2013.

NAIME, N. **Embalagens ativas de fonte**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

NAIME, N.; BRANT, A. J. C.; LUGÃO, A. B.; PONCE, P. Embalagem ativa biodegradável para tomates-cereja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2012, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2012.

NOVOZYMES. **Ficha de informação de produto: Termamyl®**. Disponível em: <http://www.lnf.com.br/downloads/termamyl_2x.pdf>. Acesso em março de 2015.

OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, p. 81 – 88, 2006.

OLIVEIRA, M. I. S.; TONON, R. V.; NOGUEIRA, R. I.; CABRAL, L. M. C. Estabilidade da polpa de morango atomizada utilizando diferentes agentes carreadores. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, p. 310 – 318, 2013.

OS POLIÓIS. **Aditivos e Ingredientes**. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/81.pdf>. Acessado em nov, 2014.

OZA, H. G. **Influence of additives on the foamability of potato starch based biopolymers**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência Aplicada) – McMaster University, 2011.

PÉREZ, S.; BALDWIN, P. M.; GALLANT, D, J. Structural Features of Starch granules I. *In*: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch chemistry and technology**. 3.ed. Orlando, USA: Academic Press, p. 149 – 192, 2009.

PREECHAWONG, D.; PEESAN, M.; RUJIRAVANIT, R.; SUPAPHOL, P. Preparation and properties of starch/poly(vinyl alcohol) composite foams. **Macromolecular Symposia**, v. 216, p. 217 – 227, 2004.

QIN, L.; QIU, J.; LIU, M.; DING, S.; SHAO, L.; LÜ, S.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; FU, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 772-228, 2011.

RABELO, M. S. **Aditivação de polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RHIM, J.W., MOHANTY, K. A., SINGH, S. P., & NG, P. K.W. Effect of the processing method on the performance of polylactide films: thermocompression versus solvent casting. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 3736–3742, 2006.

RHIM, J-W; LEE, J-H.; HONG, S-I. Increase in water resistance of paperboard by coating with poly(lactide). **Packaging Technology and Science**, v. 20, p. 393 – 402, 2007.

RHIM, J-W.; HONG, S-I.; HA, C. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/Nanoclay composite films. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 612 – 617, 2009.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher: Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

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

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., OLIVEIRA, L. M., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES,

R. M. V., GARCIA, E. E. C. **Embalagens flexíveis** – principais polímeros e avaliação das propriedades. Campinas, CETEA/ITAL, 2002.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, Caracterização e Degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n.1, 6 – 13, 2010.

SCHMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Water absorption and mechanical properties of starch foam trays impregnated with starch acetate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, p. 34 – 42, 2009.

SEHNEM, N. T.; DE BITTENCOURT, L. R.; CAMASSOLA, M.; DILLON, A. J. P. Cellulase production by *Penicillium echinulatum* on lactose. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 72, p.163 – 167, 2006.

SHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape-casting**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

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

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; TIEFENBACHER, K. F. Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties. **Industrial Crops and Products**, v 16, 69 – 79, 2002.

SILVA, W. A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C. W. P.; FERRUA, F. Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência Agrotécnica**, v. 31, 154 – 163, 2007.

SJÖQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and water absorption behavior of foamed potato starch. *Journal of Cellular Plastics*, v. 46, p. 497 – 517, 2010.

SOARES, I. A.; FLORES, A. C.; ZANETTIN, L.; PIN, H. K.; MENDONÇA, M. M.; BARCELOS, R. P.; TREVISOL, L. R.; CARVALHO, R. D.; SCHAUREN, D.; ROCHA, C. L. M. S. C.; BARONI, S. Identificação do potencial amilolítico de linhagens mutantes do

fungo filamentosos *Aspergillus nidulans*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 700 – 705, 2010.

SOARES, F. C. **Laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada: obtenção e avaliação das propriedades**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SOARES, F. C., YAMASHITA, F., MÜLLER, C. M. O., PIRES, A. T. N. Thermoplastic starch/poli(lactic acid) sheets coated with cross-linked chitosan. **Polymer Testing**, v. 32, 94 – 98, 2013.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Volume 2. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2012.

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

TIEFENBACHER, K. F. Starch-based foam materials – use and degradation properties. **Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry**, v. 30, p. 727 – 731, 1993.

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

USLU, M-K.; POLAT, S. Effects of glioxal cross-linking on based starch foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, 1994 – 1999, 2012.

YAMASHITA, F. VEIGA, G. F.; BENASSI, M. T.; ROBERTO, S. R. Morangos embalados com filme de Policloreto de Vinila (PVC). **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, p. 429 – 436, 2006.

VAN TULL, R.; FOWLER, P.; LAWTHORP, M.; WEBER, C. J. Properties of biobased packaging materials. In: WEBER, C. J. **Biobased packaging materials for the food industry**. Denmark: KVL, p. 13 – 44, 2000.

VERCELHEZE, A. E. S. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras de bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas pelo processo de termoformagem**. 2011. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual

de Londrina, Londrina, 2011.

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

VICENTINI, D. S. **Efeito da incorporação de peneiras moleculares, poli (vinil álcool), montmorilonitas e dióxido de titânio em membranas de quitosana**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

VILELA, N. J.; HENZ, G. P. Situação atual da participação das hortaliças no agronegócio brasileiro e perspectivas futuras. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, v.17, p. 71-89, 2000. Disponível em <<http://webnotes.sct.embrapa.br/pdf/cct/v17/cc17n104.pdf>>. Acesso em 15 dez. 2014.

WELSH, G.C. Polystyrene packaging applications: Foam sheet and oriented sheet. In: **Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers**. John Wiley & Sons, Inc., p.233-246, 2003.

WOLF, W.; SPIESS, W.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. 1 ed. London: Elsevier Science Publishing Co., 239 p, 1985.