

**LAURA GONÇALVES CARR**

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL TIPO  
ESPUMA A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do Título de Doutor em Engenharia.

São Paulo  
2007

**LAURA GONÇALVES CARR**

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL TIPO  
ESPUMA A PARTIR DE FÉCULA DE MANDIOCA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção  
do Título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Professor Titular Pedro Maurício Büchler

São Paulo  
2007

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, 02 de julho de 2007.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Carr, Laura Gonçalves**

**Desenvolvimento de embalagem biodegradável a partir de fécula de mandioca / L.G. Carr. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.  
93 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1.Amido 2.Embalagens 3.Polímeros (Materiais)  
I.Universidade  
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha família (pais, irmãos e marido).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família (pais, irmãos, marido) pelo apoio, incentivo e paciência.

Ao professor Pedro Mauricio Büchler pelos ensinamentos transmitidos.

Com todo carinho quero agradecer aos grandes amigos do Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN (*Dra Patrícia Ponce, Luciane Mendonça, Juliana Sanae Sato, Laércio Fernandes, José Antonio Pereira*).

Ao *Dr. Ademar Benévolo Lugão* e *Dra. Duclerc Fernandes Parra*, por permitirem que este trabalho se tornasse “Tese”.

Aos amigos da manutenção do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN *Edson Takeshi* e *João Batista* pela essencial ajuda.

Ao Laboratório do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN por permitir o uso de equipamento da análise de imagem.

Ao Laboratório de Engenharia de Alimentos da POLI (*Professora Carmen Cecília Tadini, Dra Cynthia Dietchfield, Dra Lucia S.F.C.A.Collet* e técnicos) pelo uso do equipamento para as análises das propriedades mecânicas das espumas.

Aos professores *Samuel Marcio Toffoli* e *Francisco Rolando V. Diaz* pelas importantes sugestões ao trabalho.

A Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

A CBPAK Embalagens pelo apoio técnico e financeiro.

Agradeço também aos provadores por terem colaborado na análise sensorial, pela dedicação e seriedade que tiveram pelo projeto.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

## RESUMO

Este projeto tem por objetivo o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável tipo espuma, obtida a partir de fécula de mandioca, para o armazenamento de alimentos. As espumas foram obtidas pelo processo de termo-expansão de uma massa de amido, água e aditivos. O estudo das formulações foi dividido em três etapas: na primeira etapa, foi estudada a influência dos sólidos na espuma, foram feitas 5 formulações variando a quantidade de sólidos. Na segunda etapa foi estudada a influência dos plastificantes na espuma e foram testados quatro diferentes plastificantes (PEG 300, PEG 1500, PEG 6000 e PVA). Na terceira etapa foi estudada a influência das cargas minerais nas espumas, foram adicionadas três diferentes tipos de cargas (caulim, talco,  $\text{CaCO}_3$ ) em diversas concentrações (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 e 30%). Em todas as formulações foram analisadas a perda de produção e as características mecânicas das espumas. Os resultados indicaram que a quantidade de fécula influencia a viscosidade da massa, e a mesma está diretamente ligada à perda de produção das espumas. No estudo dos plastificantes, dentre os PEGs, o que apresentou melhor interação com o polímero foi o de menor massa molar (PEG 300), com espumas mais resistentes e flexíveis. As espumas produzidas com PVA apresentaram uma estrutura interna mais homogênea, com alvéolos menores e uniformes em relação às espumas com PEG 300. Isso ocorreu devido o PVA ter propriedades adesivas. A adição de cargas minerais diminuiu a flexibilidade e a resistência à compressão das espumas conforme a quantidade de carga adicionada. Isso indica que não houve uma boa adesão entre as cargas e o polímero (fécula). Verificou-se um acúmulo das cargas inorgânicas na superfície das espumas. As espumas sem adição de carga apresentaram boas características mecânicas, compatíveis com as embalagens comerciais. Foi feita a análise de biodegradabilidade por perda de massa e a espuma se degradou em 20 dias. Tanto a espuma, como os ingredientes utilizados para sua produção (plastificante, amido) não apresentaram toxicidade. Para encerrar o trabalho foi realizada uma análise para verificar a aceitação do produto pelos consumidores. Em todos os parâmetros avaliados (aparência, resistência, confiabilidade e intenção de compra) os consumidores aprovaram o produto.

PALAVRAS-CHAVE: amido. embalagem biodegradável. embalagem de alimentos. propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

The objective of this project is the development of biodegradable food packaging, starch foam, made by cassava starch. Starch foam was obtained with a batter of starch, water and additive, through thermo expansion process. Formulation study was divided in three parts: the first step was to verify the starch quantity influence in the starch foam and five formulations with different starch quantities were tested. The second step was to verify the plasticizer influence in the starch foam and four plasticizers were tested (PEG 300, PEG 1500, PEG 6000 and PVA). The third step was to verify the filler influence in the starch foam and three different filler kind were tested (kaolin, talc,  $\text{CaCO}_3$ ) in different quantities (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 and 30%). Mechanical properties and lost of production of starch foam were analyzed in all formulations. Results of first step indicated that the starch quantity in the formulation influenced the batter viscosity and the lost of production of the starch foams. In the second step, the plasticizer PEG 300 (with low molecular weight) presented better performance as compared with PEG 1500 and PEG 6000. Starch foam with PVA presented internal structure more homogeneous than starch foam with PEG 300, due the PVA adhesiveness properties. In the third step, the filler addition did not improve the mechanical properties of starch foam, due there was not interaction between the filler and the polymer (starch). Observing the MEV, there were filler accumulated in the starch foam surface. According biodegradable analysis, starch foam degraded in 20 days. Even starch foam, as all the ingredients (starch, plasticizer), did not present toxicity. Starch foam without filler addition presented mechanical properties similar to the commercials food packaging made by expanded polystyrene and cardboard paper. To finish the work, was realized the acceptance analysis to verify the acceptability of the starch foam. As result, all parameters analyzed (appearance, resistance, trusty and purchase intention) were approved by consumers.

KEY-WORDS: starch. biodegradable packaging. food packaging. mechanical properties.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Composição percentual em massa dos materiais que compõem os resíduos sólidos urbanos.....	6
Figura 2.2 – Mandioca, Manihot esculenta Crantz.....	10
Figura 2.3 – Fluxograma do processo de obtenção da fécula de mandioca....	13
Figura 2.4- Amilopectina, unidades de glicose ligadas pelas posições $\alpha$ 1- 4 e $\alpha$ 1-6.....	14
Figura 2.5 – Amilose, unidades de glicose ligadas pela posição $\alpha$ 1- 4.....	15
Figura 2.6 – Filme produzido a partir de amido.....	19
Figura 2.7 - Acondicionamento de goiabas e pepinos em bandejas feitas de fécula e bagaço de mandioca.....	20
Figura 2.8 - Princípios da termo-expansão.....	21
Figura 2.9 – Estrutura química do PVA.....	25
Figura 2.10 – Estrutura química do PEG .....	26
Figura 2.11 - Estrutura dos compósitos.....	28
Figura 2.12 - Cristal de talco .....	29
Figura 2.13 - Cristal de caulinita.....	30
Figura 2.14 - Cristal de calcita.....	32
Figura 3.1- Fluxograma do processo de obtenção de espumas de fécula de mandioca por termo-expansão.....	37
Figura 3.2 – Ingredientes e Processo de mistura da massa .....	38
Figura 3.3a - Processo de obtenção das espumas de fécula.....	38
Figura 3.3b - Processo de obtenção das espumas de fécula.....	39
Figura 3.4 - Espumas formadas completas e incompletas.....	42
Figura 3.5 - Equipamento utilizado para o teste de resistência à compressão e flexibilidade.....	43
Figura 3.6 – Exemplo de curva força-distância gerada pelo analisador de textura TA-XT2i na análise de resistência à compressão e flexibilidade das espumas.....	44
Figura 3.7 - Julgadores durante análise de aceitabilidade da espuma.....	47
Figura 3.8a - Modelo da ficha de avaliação utilizada para análise de aceitabilidade da espuma de fécula como embalagem.....	48

Figura 3.8b - Modelo da ficha de avaliação utilizada para análise de aceitabilidade da espuma de fécula como embalagem - continuação.....	49
Figura 4.1- Resistência à compressão das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).....	52
Figura 4.2- Flexibilidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).....	52
Figura 4.3- Densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).....	53
Figura 4.4- Resistência à compressão das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.....	56
Figura 4.5- Flexibilidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.....	56
Figura 4.6- Densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.....	57
Figura 4.7- Microscopia eletrônica de varredura das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.....	58
Figura 4.8- Resistência à compressão das espumas feitas com a formulação sem carga e com adição de cargas minerais.....	63
Figura 4.9- Flexibilidade das espumas feitas com a formulação sem carga e com as formulações adicionadas de cargas minerais.....	64
Figura 4.10- Densidade das espumas feitas com a formulação sem carga e com as formulações adicionadas de cargas minerais.....	64
Figura 4.11- Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com CaCO <sub>3</sub> .....	66
Figura 4.12- Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com talco.....	67
Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com caulim.....	68
Figura 4.14 - Resistência à compressão da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão.....	70
Figura 4.15 - Flexibilidade da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão.....	70
Figura 4.16 - Densidade da espuma de fécula comparada com embalagens de	

poliestireno expandido e papel cartão.....	70
Figura 4.17 - Espumas de fécula de mandioca armazenando alimentos.....	72
Figura 4.18 - Perda de massa da espuma de fécula e do isopor enterrados por 22 dias.....	73
Figura 4.19 - Espuma de amido e isopor antes e após serem enterrados por 20 dias.....	73
Figura 4.20 - Resultado da análise de citotoxicidade da espuma de amido.....	74
Figura 4.21 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à aparência geral do produto.....	75
Figura 4.22 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à resistência do produto.....	76
Figura 4.23 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à confiabilidade do produto.....	76
Figura 4.24 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à intenção de compra do produto.....	77

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. OBJETIVO .....	4
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	6
2.1. Embalagens.....	6
2.2. Mandioca .....	9
2.2.1. Obtenção da fécula.....	12
2.3. Amido.....	13
2.4. Produção de embalagens biodegradáveis.....	17
2.4.1. Filmes a base de amido.....	18
2.4.2. Papel Kraft a base de amido e bagaço.....	19
2.4.3. Espumas a base de amido.....	20
2.5. Aditivos .....	23
2.5.1 Plastificantes .....	24
2.5.2. Cargas.....	26
2.5.2.1 Talco .....	28
2.5.2.2 Caulim .....	29
2.5.2.3 CaCO <sub>3</sub> – Calcita .....	31
2.6. Embalagens para alimentos .....	32
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Equipamentos.....	34
3.3. Metodologia.....	35
3.3.1. Obtenção das espumas.....	35
3.3.2. Formulações.....	38
3.3.2.1. Primeira etapa: Variação da quantidade de sólidos na formulação.....	38
3.3.2.2 Segunda etapa: Verificação da influência dos plastificantes.....	39
3.3.2.3. Terceira etapa: Adição de cargas inorgânicas na massa.....	39
3.3.3. Teste da estabilidade da massa.....	39
3.3.4. Análise mecânica das espumas .....	40
3.3.4.1. Densidade.....	41
3.3.4.2. Resistência à compressão e flexibilidade .....	41

3.3.5. Análise estatística.....	43
3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	43
3.3.7. Análise de biodegradabilidade.....	44
3.3.8. Análise de citotoxicidade.....	44
3.3.9. Análise sensorial – Teste de aceitabilidade e intenção de compra... 45	
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
4.1. Resultados das formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).....	50
4.2. Resultados das formulações com diferentes plastificantes .....	54
4.3. Resultados das formulações com adição de cargas minerais .....	59
4.4. Resultados das análises mecânicas da espuma de fécula comparadas com outras embalagens.....	69
4.5. Teste de biodegradabilidade das espumas de fécula.....	72
4.6. Resultados da análise de citotoxicidade.....	74
4.7. Resultados da análise de aceitabilidade da espuma de fécula.....	75
4.8. Avaliação econômica das espumas de fécula.....	78
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>85</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Tão logo o homem aprendeu a valorizar seus bens, aprendeu a proteger não só aquilo que lhe era mais caro, mas também o que lhe era indispensável. Portanto, a operação de envasar, ou seja, colocar um bem em um recipiente para sua melhor conservação, é tão antiga quanto o homem e nasceu como um ato espontâneo em resposta a uma improrrogável exigência (BARUFFALDI, OLIVEIRA, 1998).

As primeiras embalagens foram chifres ocos, crânios de animais e grandes conchas, posteriormente foram peles e cordas feitas de fibras vegetais.

Em aproximadamente 4.000 a.C. iniciou-se o intercâmbio de mercadorias entre a Mesopotâmia e o Egito e a embalagem como conceito de conter para transportar e armazenar com finalidades comerciais, teve sua origem neste período.

Os produtos eram acondicionados a granel e embarcados em navios. Os contentores eram basicamente de argila e fibras naturais. Antes disto, as trocas comerciais de mercadorias eram feitas passando-se o produto de um recipiente para outro.

Por volta do ano 3.000 a.C. os egípcios iniciaram a confecção de garrafas de vidro, por meio da moldagem em areia. Eram recipientes rústicos, usados para acondicionar óleos, perfumes e cosméticos.

Na Grécia (753 a.C) eram utilizados vasos cerâmicos para armazenar água, vinho, azeite e mantimentos. Esses recipientes eram pintados com figuras representativas das pessoas em suas atividades diárias, poemas e cenas da mitologia e foi por intermédio deles que viemos a conhecer os objetos de uso corrente da época, seus trajes, móveis, esportes e religião que praticavam. Tais vasos tinham tamanha importância que eram cedidos como troféus aos vencedores de competições (GOMBRICH, 1993).

Em 751 d.C. os árabes capturaram fabricantes chineses e aprenderam a produzir papel a partir de fibras de linho. A partir daí, o papel foi sendo difundido pela Europa. Há registros de que por volta de 1310 d.C. iniciou-se a fabricação de papel na Inglaterra.

Com o passar dos anos, o comércio se desenvolveu, mas poucas inovações ocorreram em termos de embalagem. As funções continuavam sendo o transporte, a armazenagem e a proteção. Os primeiros apelos mercadológicos só surgiram na Era Contemporânea, iniciada a partir de 1789, com a Revolução Francesa. Com a necessidade de se proteger os produtos transportados, evitando-se perdas e contaminações, foi desenvolvido nesta época, o conceito de recipientes fechados ou lacrados. Em 1809, o confeitoiro francês Nicolas Appert inventou o processo de conservação de alimentos por aquecimento e selagem em recipientes com pouco ar. Em 1810, na Inglaterra, Auguste de Heine e Peter Durand patentearam a utilização de latas para conservação de alimentos e, em 1960, iniciou-se a industrialização do alumínio e do plástico. É o início da moderna indústria de embalagem.

Atualmente o setor de embalagem apresenta-se como prioritário e vem adquirindo importância significativa na produção, distribuição e comercialização de produtos industrializados e *in natura*, destinados tanto ao mercado nacional como às exportações. Visualiza-se a embalagem como um excelente mecanismo para melhorar o nível de vida do país, como contribuinte para a minimização de custos, como um fator que auxilia na mudança de hábitos e costumes da sociedade, sendo cada vez mais um facilitador na vida do consumidor (ITAL, 2002).

A urbanização tem crescido muito nos últimos anos em nível mundial com conseqüente aumento de consumo de produtos industrializados. Deriva disso um aumento da quantidade de resíduos gerados, acumulando grandes quantidades de lixo dia após dia nos aterros sanitários. O setor de embalagens constitui um alvo nas políticas de gestão de resíduos sólidos, pois pode representar sozinho, aproximadamente 30 % em peso do consumo total de acordo com dados de mercado nos EUA e Brasil. A matéria prima da maior parte das embalagens é constituída de compostos orgânicos fabricados pelo homem, como os polímeros sintéticos (plásticos) que provêm de fontes não

renováveis e não são biodegradáveis. Uma das alternativas mais ecológicas e economicamente viável para a diminuição de resíduos acumulados seria a utilização de matéria prima proveniente da agricultura para a manufatura de embalagens, não agressora do meio ambiente por ser biodegradável e provir de uma fonte renovável. Entre as matérias-primas vegetais mais utilizadas para a obtenção de materiais biodegradáveis pode-se destacar o amido, pela sua versatilidade e principalmente pelo baixo custo.

Uma fonte rica em amido e em abundância na América do Sul é a mandioca (*Manihot esculenta Crantz*), a qual pode ser então utilizada como matéria prima para embalagens. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de mandioca sendo esta cultivada em todos os estados brasileiros, apresentando em decorrência disso, baixo custo para o fabricante e geração de empregos para a população. Assim, considera-se ser de interesse tanto ambiental como econômico, promover industrialmente a obtenção de embalagens a partir da mandioca.

## 1.1. OBJETIVO

Este projeto tem por objetivo o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável tipo espuma, obtida a partir de fécula de mandioca. Essa embalagem tem como finalidade o armazenamento de alimentos.

Foram testadas diversas formulações objetivando uma embalagem com boas características mecânicas, baixo custo, atóxica e biodegradável.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Verificar a influência da quantidade de sólidos da formulação no produto final. Foram testadas cinco diferentes formulações com diferentes quantidades de fécula;
- Investigar a influência de diferentes tipos de plastificantes sobre as propriedades mecânicas da embalagem. Foram utilizados como plastificantes o PEG com diferentes massas molares (300, 1500 e 6000) e o PVA;
- Investigar a influencia de diferentes tipos e quantidades de cargas nas propriedades de reforço da embalagem. Foram adicionados o caulim, o talco e o carbonato de cálcio nas concentrações de 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 e 30%.

A espuma foi obtida por uma massa de fécula, água e aditivo pelo processo de termo-expansão.

As massas de todas as formulações foram analisadas quanto a sua estabilidade e as espumas foram analisadas quanto as suas características mecânicas (resistência à tensão, flexibilidade e densidade). Foi feita também a análise de microscopia eletrônica de varredura nas espumas para verificar sua estrutura interna.

Nas espumas foi feita a análise de biodegradabilidade por perda de massa para verificar sua degradabilidade e também a análise de citotoxicidade para verificar se tanto a espuma como seus ingredientes são tóxicos.

Para encerrar o trabalho foi realizada uma análise para verificar a aceitação do produto pelos consumidores, analisando os seguintes parâmetros: aparência, resistência, confiabilidade e intenção de compra.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Embalagens:

As embalagens fazem parte da vida do homem desde a antiguidade. O crescimento da população mundial e do seu poder aquisitivo gerou um aumento de consumo de produtos comercializados e como conseqüência, um aumento da quantidade de resíduo gerado (embalagens).

Hoje em dia, o setor de embalagens constitui um alvo nas políticas de gestão de resíduos sólidos, pois representam aproximadamente cerca de 30 % em peso do consumo total de acordo com dados de mercado nos EUA e Brasil (ITAL, 2002).

Dentre os produtos mais utilizados como embalagens, destacam-se o papel, papelão e os polímeros sintéticos, conhecidos comercialmente como plásticos. Tal fato pode ser verificado pela quantidade desses materiais descartados nos lixões e aterros municipais, como mostra a Figura 2.1.

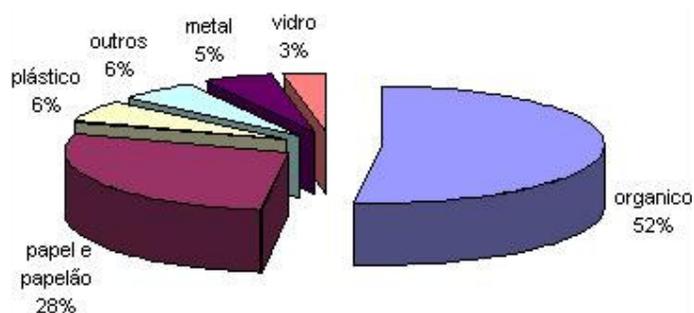


Figura 2.1 - Composição percentual em massa dos materiais que compõem os resíduos sólidos urbanos.

Fonte - YOSHIGA, 2004.

A contribuição do plástico no resíduo sólido municipal é pequena se comparada a resíduos com material orgânico ou papel e papelão, entretanto o aspecto negativo é o seu volume aparente e o tempo que este tipo de resíduo necessita para se decompor (YOSHIGA, 2004).

A Tabela 2.1 apresenta o tempo de degradação de alguns materiais utilizados como embalagens, quando são descartados em lixões.

Tabela 2.1 – Tempo de degradação de materiais quando descartados em lixões.

Material	Tempo de degradação
Aço (latas)	10 anos
Alumínio	200 a 500 anos
Isopor	Indeterminado
Madeira	6 meses
Madeira pintada	13 anos
Papel	1 a 6 meses
Plásticos	450 anos
Plástico (PET)	100 anos
Longa Vida	100 anos
Vidro	Indeterminado

Fonte: MAGALHÃES, 2007.

A cidade de São Paulo gera mais de 13 mil toneladas/dia de resíduos sólidos, dos quais mais de 700 toneladas são constituídas por embalagens plásticas. Até o momento, a forma mais utilizada no Brasil para o descarte de resíduos ainda é a adoção generalizada de lixões. Os lixões consistem de lançamento dos resíduos ao solo, a céu aberto, o que perfaz uma forma de descarte final inadequada que pode causar danos ao meio ambiente e problemas de saúde pública (PIVA e WIEBECK, 2005).

A reciclagem de resíduos sólidos como uma solução ambiental é uma prática muito comum para os transformadores de plásticos norte-americanos e europeus, porém no Brasil, recicla-se apenas 8% do resíduo sólido descartado

(PIVA e WIEBECK, 2005). A reciclagem das embalagens plásticas é dificultada pelo fato das embalagens serem feitas de diferentes tipos de polímeros, com diferentes aditivos como cargas, colorantes e plastificantes. Toda essa diversidade dos componentes das embalagens dificulta o processo de seleção para o re-processamento, tornando a reciclagem um processo de alto custo (DAVIS e SONG, 2006).

Dados estatísticos mostraram que a produção brasileira anual dos polímeros sintéticos é aproximadamente 2,2 milhões de toneladas, das quais 40% destinam-se à indústria de embalagens. Dentre as embalagens, 50% se destinam ao setor alimentício (HARADA, 2005).

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de substituir os polímeros sintéticos por matérias-primas que possam ser assimiladas pelo meio ambiente, como por exemplo, a utilização de polímeros biodegradáveis, que são degradados por microrganismos pela biodegradação.

A biodegradação é um processo natural cuja degradação do material é resultante da ação de microrganismos da natureza, e convertido em compostos mais simples, redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono, nitrogênio e enxofre (ROSA e FILHO, 2003).

Os polímeros biodegradáveis são atacados e desintegrados por enzimas que ocorrem naturalmente em microrganismos (bactérias e fungos) encontrados no solo. A biodegradação começa quando os microrganismos se desenvolvem na superfície do polímero e secretam enzimas que quebram o polímero, transformando a macromolécula em pequenos fragmentos. O processo de biodegradação depende de diversos fatores, como a atividade microbiana no ambiente, temperatura, pH, peso molecular e cristalinidade do polímero (AVELLA et al, 2005; DAVIS e SONG, 2006).

Pode ocorrer a biodegradação em condições aeróbias ou anaeróbias, e em ambos os casos há a liberação de substâncias atóxicas e que não deixam resíduo no ambiente.



Os polímeros sintéticos não são biodegradáveis, pois as enzimas dos microrganismos não são capazes de degradar o polímero (DAVIS e SONG, 2006).

De acordo com Yu; Dean e Li (2006), os polímeros biodegradáveis são classificados em diferentes tipos:

- Polímeros naturais de origem agrícola, ex.: amido, proteína..
- Polímeros formados a partir da ação de microrganismos, ex.: poli(hidroxi)butirato (PHB).
- Polímeros produzidos sinteticamente, obtidos da indústria petroquímica, ex.: poli(capro)lactona (PCL).
- Polímeros sintéticos de monômeros naturais, ex.: poli(acido)lático (PLA).

Entre os insumos que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de embalagens biodegradáveis, os materiais de origem agrícola são os mais utilizados, pois são mais baratos, disponíveis o ano todo e provêm de fonte renovável.

Dentre os produtos desse segmento, o amido recebe especial atenção, pois é um polímero natural que possui a propriedade de formar filmes e espumas quando gelatinizado e seco, dependendo do processo utilizado (FANG e HANNA, 2001; LÖRCKS, 1998; GLENN e IRVING, 1995).

Amido e fécula são sinônimos, entretanto no Brasil chama-se de amido a substância amilácea encontrada nos órgãos aéreos, tais como grãos e frutos e de fécula a substância encontrada nas raízes e tubérculos. A diferença de denominação indica a origem do produto amiláceo (VILELA e FERREIRA, 1987).

Dos produtos agrícolas nacionais, a mandioca se destaca por ser uma boa fonte de amido, possuindo uma grande quantidade desse polissacarídeo em sua composição e apresenta disponibilidade e um baixo custo.

## 2.2. Mandioca:

Denominada botanicamente de *Manihot esculenta Crantz*, a mandioca (Figura 2.2) é uma cultura amplamente difundida por todo o território brasileiro. Originária da América do Sul é um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento (EMBRAPA, 2007).



Figura 2.2 – Mandioca, *Manihot esculenta Crantz*.  
Fonte - EMBRAPA, 2007.

Mais de 80 países produzem mandioca, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial. De acordo com números da FAO (Food and Agriculture Organization), o Brasil foi responsável pela produção de 22,2 milhões de toneladas (11,6% da produção mundial), com um rendimento de 13,3 toneladas por hectares (ABAM, 2006).

A cultura da mandioca é uma das mais antigas e tradicionais do Brasil, já sendo cultivada pelos índios na época do seu descobrimento. Hoje em dia, é cultivada em todos os estados brasileiros, pois se adapta melhor em climas quentes e úmidos. De acordo com o IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - (2005), os estados que mais produziram mandioca em 2004 foram Bahia (4,4 milhões de toneladas), Pará (4,3 milhões de toneladas) e Paraná (3,2 milhões de toneladas). Já as maiores produtividades foram observadas em São Paulo (24,7 t/ha), Paraná (19,6 t/ha) e Santa Catarina (18,4 t/ha).

A mandioca é uma planta arbustiva com muitos galhos, chegando a atingir 3 m de altura. Possui raízes com cerca de 30 cm de comprimento por 7

cm de diâmetro. A planta de mandioca pode produzir de 6 a 8 raízes com peso médio de 600g por raiz (CONCEIÇÃO, 1983; LIMA, 2001).

São conhecidas mais de mil variedades de mandioca, sendo que estas podem ser divididas em duas categorias: “bravas” ou “mansas”. As chamadas mandiocas "bravas" servem para a industrialização e não podem ser consumidas cozidas ou fritas, em razão de possuírem dois glicosídeos cianogênicos, a linamarina e a lotaustralina, ambos capazes de produzir ácido cianídrico quando em presença dos ácidos e enzimas do estômago. As variedades "mansas", conhecidas também como aipim ou macaxeira, possuem os glicosídeos cianogênicos, mas em quantidades inócuas e por isso, podem ser consumidas *in natura* (CEREDA, 1994; EMBRAPA, 2007).

As raízes de mandioca são compostas basicamente de uma película parda, entrecasca e polpa. Cada variedade possui sua peculiaridade, diferenciando-se apenas na quantidade de determinados componentes, sendo o teor de amido aquele que mais oscila de uma variedade para outra. Esta diferença também pode ser atribuída à diversidade de clima, época de plantio, sistema de cultivo e momento da colheita (AMANTE, 1986; LIMA, 2001). Na Tabela 2.2 apresenta-se a composição média das raízes de mandioca.

Tabela 2.2 – Composição média das raízes de mandioca (100 g)

Composição	(%)
Umidade	62,5
Proteínas	0,6
Lipídeos	0,9
Amido	33,0
Fibras	1,7
Cinzas	1,3

Fonte: CEREDA, 1994.

As raízes de mandioca apresentam uma umidade próxima a 70%, o que implica que o amido na matéria seca pode se concentrar a teores em torno de 90%, devido às pequenas percentagens dos outros componentes.

Aproximadamente 60% das raízes de mandioca produzidas no mundo inteiro destinam-se ao consumo humano, seja *in natura* ou na forma industrializada. A utilização para a alimentação animal vem em segundo lugar, com aproximadamente 33%, seguida das aplicações em indústrias têxteis, de papel e química, entre outras que consomem cerca de 7% do total de mandioca produzida (PANDEY et al., 2000).

A industrialização da mandioca se apresenta como uma boa alternativa para adicionar valor a esta matéria-prima, proporcionando a geração de empregos e um maior retorno financeiro para a atividade agroindustrial. Os subprodutos provenientes da mandioca mais utilizados são a fécula (amido), a farinha e o polvilho (MOORE, 2001).

O principal produtor de fécula de mandioca no Brasil é o Estado do Paraná, que representou 66,9% do total produzido no ano de 2004, seguido pelo Estado do Mato Grosso do Sul (23,2%), de São Paulo (7,3%), de Santa Catarina (2%) e de outros Estados - Minas Gerais e Ceará, que responderam por 0,6% do total produzido (ABAM, 2006).

Entre os principais compradores de fécula no ano de 2004, destaca-se o setor de papel e papelão, com compras de, aproximadamente, 20,6% do total de fécula produzida, seguido pelo setor de frigoríficos (18,4%), atacadistas (18%), outras fecularias (11,4%), setor de massas, biscoitos e panificação (10,8%), indústrias químicas (9,8%), varejistas (5,9%), setor têxtil (3,8%) e outros setores (1,3) (SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE MANDIOCA DO PARANÁ, 2006).

### **2.2.1. Obtenção da Fécula:**

No processo de industrialização para isolar a fécula, as raízes de mandioca são lavadas, descascadas e raladas, de maneira que os grânulos sejam liberados e separados das fibras e dos componentes solúveis (VILELA e FERREIRA, 1987). As raízes, depois de lavadas e desintegradas, seguem para a etapa de extração, realizada no interior de peneiras cônicas rotativas,

denominadas de GLs, providas de telas de aço, com crivos alongados de 125 – 250  $\mu\text{m}$  de abertura. A água é inserida nessas GLs em contracorrente, para melhor separar a fécula do material fibroso. A fécula carregada pela água segue para a purificação. O resíduo sólido, conhecido também como bagaço, resultante nesta etapa, é composto pelo material fibroso que contém parte da fécula que não foi extraída no processamento. Na etapa de purificação, a suspensão de fécula é purificada com água e centrifugada para a retirada dos componentes solúveis e partículas estranhas. A fécula purificada é concentrada em até 20 – 22 °Be (Baumé) e segue para um filtro rotativo a vácuo, onde ocorre a remoção parcial da umidade. Após esta etapa, a fécula é conduzida a um secador pneumático onde, em tempo bastante curto, é desidratada a teores de umidade entre 12 e 13%. Já na forma de pó, a fécula segue para um silo onde é resfriada, estocada temporariamente e ensacada (LEONEL e CEREDA, 2000; VILELA e FERREIRA, 1987). A Figura 2.3 apresenta o fluxograma genérico do processo de obtenção da fécula.

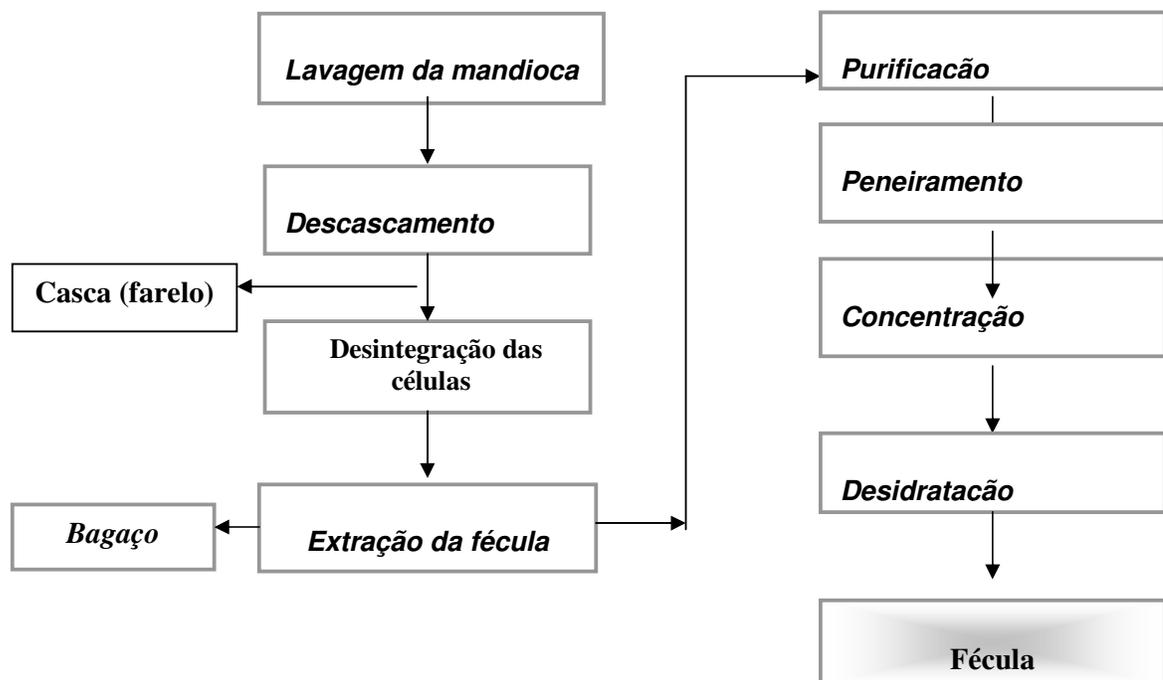


Figura 2.3 – Fluxograma do processo de obtenção da fécula de mandioca.  
Fonte – Matsui, 2002.

### 2.3. Amido:

O amido constitui a mais importante reserva de energia das plantas superiores, sendo que a quantidade de amido é por volta de 60 a 75% do peso da planta. Apresenta-se na forma de grânulos, com tamanho e forma próprios de cada espécie vegetal. Tem coloração branca, é insípido, inodoro e forma uma suspensão leitosa quando em contato com água fria (HOSENEY, 1999; BOBBIO e BOBBIO, 1995).

Os grânulos de amido variam no tamanho, no formato e são semicristalinos, de 15% a 45% de cristalinidade (CARVALHO et al, 2003).

Mishra e Raí (2006) avaliaram a morfologia dos amidos de milho, mandioca e batata, observando os grânulos de amido no microscópio. Neste estudo constatou-se que os grânulos do amido de milho são do formato poliedro, com tamanho de 3,6 a 14,3  $\mu\text{m}$ , o grânulo do amido de batata é elipsóide, com 14,3 a 53,6  $\mu\text{m}$  e o grânulo do amido de mandioca tem o mesmo formato do milho (poliedro), porém com 7,1 a 25  $\mu\text{m}$ . A variação do tamanho e do formato é devida sua origem biológica.

O amido é um polímero natural formado por dois polissacarídeos, a amilose e a amilopectina, ambos contendo somente unidades de anidroglicose ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ).

O amido é um polímero com três grupos hidroxilas por monômero. Possui muitas pontes de hidrogênio intra e intermoleculares (MA; YU e WANG, 2007).

A amilose é um polissacarídeo linear formado por unidades de anidroglicose unidas entre si por ligações  $\alpha$  (1 – 4) em número que varia de 200 a 10000 unidades. A amilopectina constitui a fração altamente ramificada do amido, é formada por aproximadamente 20 ou 25 unidades de anidroglicose também unidas entre si pelas ligações  $\alpha$  (1 – 4), mas se distingue da amilose por apresentar cerca de 4 – 5% das unidades de anidroglicose unidas entre si por ligações  $\alpha$  (1 – 6), resultando em um polímero ramificado com massa molar maior que  $10^8$ . Nas Figuras 2.4 e 2.5 são apresentadas as estruturas da amilopectina e da amilose, respectivamente.

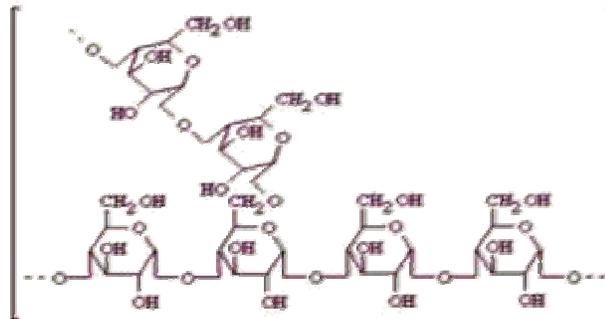


Figura 2.4 - Amilopectina, unidades de glicose ligadas pelas posições  $\alpha$  1- 4 e  $\alpha$  1-6.  
 Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1995.

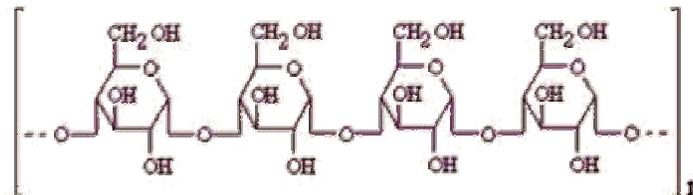


Figura 2.5 – Amilose, unidades de glicose ligadas pela posição  $\alpha$  1- 4.  
 Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1995.

Amidos obtidos de diferentes fontes diferem em suas propriedades químicas e na quantidade de amilose, conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição química e teor de amilose de alguns produtos vegetais fontes de amido.

	Milho	Batata	Mandioca
pH	6,2	7,2	4,8
% amilose	25,6	25,0	16,3
% lipídeos	1,2	0,3	0,5
% proteínas	1,2	0,6	0,5

Fonte: DEBET e GIDLEY, 2006

O amido é praticamente insolúvel em água fria, podendo absorver até 30% do seu peso, com pequeno aumento do volume dos grãos. Quando

aquecido e em presença de excesso de água, as ligações mais fracas de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas e os grânulos de amido começam a absorver água, aumentando o volume dos grãos. Chega-se então ao sistema em que toda a água estará ligada às cadeias de amilose e amilopectina, ou presa no espaço entre os grãos, havendo a destruição da ordem molecular, gerando mudanças irreversíveis nas propriedades do amido, transformando a solução água e amido em uma pasta viscosa e transparente. Esse fenômeno é conhecido como gelatinização (BOBBIO e BOBBIO, 1992). A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é conhecida como temperatura de gelatinização e na Tabela 2.4 apresenta-se o intervalo de temperatura de gelatinização para amidos obtidos de diferentes espécies vegetais.

Tabela 2.4 - Intervalo de temperatura de gelatinização dos amidos obtidos de diferentes espécies vegetais.

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

Fonte: BOBBIO e BOBBIO, 1992.

O amido gelatinizado apresenta um comportamento pseudoplástico e a viscosidade da pasta de amido aumenta conforme o aumento da concentração (MISRHA e RAI 2006).

Beleia; Butarelo e Silva (2006) estudaram a gelatinização do amido de diversos tipos de mandioca e concluíram que vários fatores influenciaram o tempo e a temperatura de gelatinização, como a idade das raízes, genótipo e local da plantação. Quanto menor o tempo de gelatinização, melhor a qualidade da mandioca.

A quantidade de amilose determina a estabilidade da solução viscosa formada quando o calor é aplicado (ARYEE et al, 2006).

Ao se formar o gel, moléculas de amilose poderão se aproximar suficientemente para se unirem e formar zonas micelares cristalinas. A essa transformação denomina-se retrogradação, isto é, no grão de amido formam-se novamente partes cristalinas como aquelas destruídas na formação de gel. Com isso há a expulsão da água ligada às moléculas, a esse fenômeno damos o nome de sinerese (BOBBIO e BOBBIO, 1992).

Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pouca quantidade de água, o fenômeno que indica o rompimento de seus grânulos é conhecido como fusão (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

Quando o amido é processado em quantidade limitada de água sob efeito das forças de cisalhamento, a sua estrutura cristalina pode ser destruída, gerando um material amorfo. A transformação do amido de sua forma nativa de grânulos, para um material amorfo ou parcialmente amorfo ocorre em pelo menos duas etapas. Primeiramente ocorre o intumescimento dos grânulos na presença da água (gelatinização). Depois, em temperaturas maiores e sob efeito de cisalhamento, ocorre a total desordenação do grânulo. O produto amorfo obtido é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado. O processo mais freqüentemente empregado para a obtenção de amido termoplástico é a extrusão a elevadas temperaturas.

O amido foi um dos primeiros materiais a ser investigado como polímero biodegradável no final da década de 70, sendo utilizado como carga, na sua forma nativa de grânulos, para polímeros sintéticos. A quantidade utilizada era

limitada a 10% em peso para não prejudicar as propriedades mecânicas do composto final em relação ao polímero sintético puro (CARVALHO, 2002).

Na década de 90 foram feitas as primeiras referências de emprego do amido praticamente puro como material principal e não como carga (SHOGREN et al, 1998).

#### **2.4. Produção de embalagens biodegradáveis:**

As embalagens feitas de materiais biodegradáveis podem ser utilizadas como alternativa para a diminuição do impacto ambiental causado pelas embalagens convencionais. As vantagens da utilização dessas embalagens quando comparada aos outros tipos de embalagens não-biodegradáveis, destacam-se:

- Processo de fabricação das embalagens envolvendo somente a utilização de substâncias atóxicas;
- Utilização de matéria-prima proveniente de fontes renováveis;
- Embalagens com alta biodegradabilidade, se degradando totalmente em cerca de 30 dias sem deixar resíduos.

Uma vantagem adicional da embalagem biodegradável é que a massa resultante da biodegradação pode agir como fertilizante (THARANATHAN, 2003).

Os Estados Unidos, Alemanha e Japão são os principais detentores de patentes de produtos biodegradáveis, sendo a maioria das descobertas as embalagens, seguida dos materiais absorventes, fraldas para bebês e adultos e tecidos de toalete (VILPOUX e AVEOURUS, 2003).

Segundo Davis e Song (2006), os quatro maiores mercados para os materiais biodegradáveis são: embalagens para alimentos, embalagens para produtos não alimentícios, produtos de uso pessoal e de saúde, produtos de consumo.

De acordo com Vilpoux e Aveourus (2003), os polímeros biodegradáveis de origem natural registrarão nos próximos 10 anos um crescimento anual na

ordem de 30% na Europa e nos Estados Unidos. Esse crescimento é fruto da política dos poderes públicos, das associações de consumidores ecologistas e dos movimentos de proteção ao meio ambiente.

Apesar de promissor, as embalagens biodegradáveis ainda possuem desempenho limitado e alto custo. Esses dois fatores são as maiores barreiras para serem substitutos dos tradicionais polímeros não-biodegradáveis (MOHANTY; MIRSA e DRZAL, 2002).

#### **2.4.1. Filmes a base de amido:**

O amido possui a propriedade de formar filme após os processos de gelatinização e secagem do solvente. O processo mais utilizado para a obtenção dos filmes de amido é o *casting*.

As vantagens do filme feito de amido são sua biodegradabilidade, transparência e flexibilidade, e como desvantagens apresentam fragilidade ao rasgo e alta higroscopicidade.

Muitos trabalhos têm sido publicados utilizando blendas ou compósitos de amido com fibras vegetais (MA; YU e KENNEDY, 2005) ou argilas (CARVALHO; CURVELO e AGNELLI, 2001; CHEN e EVANS, 2005; AVELLA et al, 2005) visando melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados. Também foram estudados diferentes plastificantes a fim de verificar sua influência nos filmes (PARRA et al, 2004; DA RÓZ et al, 2006).

Outra alternativa para aumentar a resistência dos produtos de amido à água é através da sua modificação química, como por exemplo, a acetilação. Na patente US 5.869.647 de Narayan; Bloembergen e Lathia (1999) foram obtidos filmes moldáveis baseados em amido termoplástico modificado, mais especificamente, a invenção relata o processo de modificação do amido, resultando em um produto hidrofóbico.

Muratore et al (2005) estudaram a permeabilidade de água e gás em diferentes embalagens, duas biodegradáveis e uma não-biodegradável (comercial). Eles concluíram que os filmes biodegradáveis possuem um coeficiente de permeabilidade apropriado e pode ser usado para prevenir a

contaminação por microrganismos e insetos, sem reduzir a vida útil do produto armazenado.

A Figura 2.6 apresenta um filme feito a partir de amido.



Figura 2.6 – Filme produzido a partir de amido.

Fonte: Parra et al, 2004.

Não existem dados precisos sobre o consumo de plásticos biodegradáveis no mundo, sabe-se que a Alemanha é de longe o maior consumidor (VILPOUX e AVEOURUS, 2003).

O Brasil possui um mercado bastante promissor para os filmes biodegradáveis, pois de acordo com dados estatísticos da Sociedade Brasileira de Polímeros (2005), 85% das embalagens se destinam ao setor alimentício são filmes.

#### **2.4.2. Papel Kraft a base de bagaço e amido:**

Matsui et al (2004) desenvolveram uma embalagem tipo papel-Kraft utilizando fécula de mandioca e bagaço proveniente de sua industrialização. O material possui características similares às embalagens produzidas com papel reciclado, como as utilizadas em caixas de ovos. Possui também uma maior resistência à água quando comparada ao papelão. As embalagens de papelão são confeccionadas a partir do papel reciclado, que utiliza papéis de origem

muitas vezes desconhecida, o que não é adequado para embalagens de alimentos. Embalagens feitas a partir de mandioca possuem vantagens sanitárias sobre o mesmo, uma vez que são provenientes de fonte conhecida. A Figura 2.7 apresenta a embalagem produzida a partir de fécula e bagaço de mandioca.



Figura 2.7 - Acondicionamento de goiabas e pepinos em bandejas feitas de fécula e bagaço de mandioca.

Fonte: Matsui et al, 2004.

### **2.4.3. Espumas a base de amido:**

Uma massa feita de amido e água possui a propriedade de formar espuma após processos de gelatinização do amido, expansão da massa e secagem.

Para que a formação de espuma ocorra é necessário que haja condições específicas de processo, como por exemplo, o uso de temperatura acima da temperatura de gelatinização do amido e de ebulição da água e um aumento da pressão dentro de um sistema fechado (SHOGREN et al, 1998).

A formação de uma estrutura rígida (espuma) ocorre em três etapas (HOFFMAN et al, 1998):

- Ao adicionar a massa em um sistema fechado e aquecido, a temperatura logo alcança a temperatura de gelatinização do amido;
- Com o aumento da temperatura, esta logo alcança a

temperatura de ebulição da água. Então a água livre (que não foi utilizada na gelatinização) é evaporada e o vapor provoca a expansão da massa;

- Com a saída do vapor através da exaustão, há o ressecamento da massa e seu endurecimento. Está formado então o material com uma estrutura porosa.

A espuma pode ser obtida através de processos como a extrusão, termo-prensagem e a termo-expansão (utilizando molde aquecido).

A Figura 2.8 mostra os princípios básicos do processo de termo-expansão.

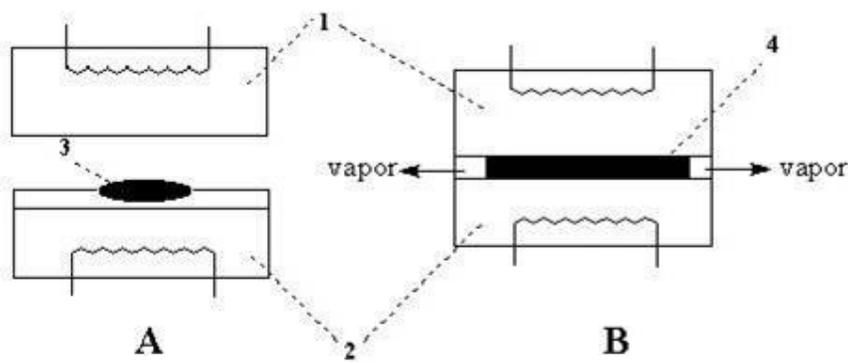


Figura 2.8 - Princípios da termo-expansão: **A**: abertura do molde; **B**: fechamento do molde; **1**. parte superior do molde aquecida; **2**. parte inferior do molde aquecida; **3**. massa (suspensão da fécula em água); **4**. Formação de uma espuma porosa. Fonte: HOFFMAN et al, 1998.

O amido como componente da formulação é responsável pela formação da estrutura sólida da espuma após a remoção da água pela evaporação durante o processo.

A água como componente da formulação exerce diversas funções: ajuda na dispersão dos componentes sólidos na massa, propicia a gelatinização do amido, promove a expansão da massa através da formação do vapor e interfere na viscosidade da massa. Aumentando o conteúdo de água na massa, aumenta o número e tamanho dos alvéolos internos (vazios) na estrutura da espuma, o que diminui a sua densidade. Na teoria, quanto mais água na massa, mais vapor é produzido, e então, maiores células são produzidas no interior. Ao contrário, quanto menos água na formulação, as

espumas produzidas apresentam células menos abertas e mais densas (ANDERSEN e HODSON, 1998).

Glenn; Orts e Nobes (2001) fizeram espumas utilizando amido de milho, trigo, mandioca e batata utilizando o processo de termo-expansão. A massa foi feita misturando amido em água e foram adicionados estearato de magnésio como agente desmoldante e carbonato de cálcio como reforçador. A massa foi aquecida à 180°C por 3 minutos. As espumas foram comparadas com poliestireno expandido (isopor) e papelão. A densidade das espumas foi afetada pelo tipo de amido utilizado, porém todas elas se apresentaram mais densas que as de poliestireno expandido. Espumas feitas com fécula de mandioca foram 30% menos densas do que as feitas com milho e trigo. Todas as espumas feitas de amido se apresentaram menos flexíveis que o poliestireno expandido e papelão.

Cha et al (2001) fizeram espumas de amido de trigo e milho utilizando o processo de extrusão e compararam as espumas produzidas com o poliestireno expandido. Duas formulações e duas temperaturas foram utilizadas e concluiu-se que as espumas de amido apresentaram maior densidade que as de poliestireno expandido e a densidade diminuiu conforme aumentou a temperatura de extrusão. Também pelo processo de extrusão, a patente EP 0712883 A1 de Altieri (1996) obtém um produto biodegradável, com boa flexibilidade, compressibilidade e resiliência. O produto não é resistente à água e é feito de amido com partículas de tamanho específico.

Lacourse e Altieri (1989, 1991) nas patentes US 4.863.655 e US 5.043.196, descreveram uma embalagem biodegradável de amido expandido contendo no mínimo 45% de amilose na sua composição. Segundo ele, aumento da quantidade amilose na formulação proporciona espumas mais densas e resistentes, porém menos flexíveis. Isto ocorre, pois durante a formação da espuma, a amilose forma uma estrutura mais compacta devido sua cadeia ser linear. Os inventos referem-se também ao método de preparação do produto por extrusão com massa contendo menos de 21% de umidade.

A utilização da espuma de amido como substituto do material plástico, embora muito promissora, é ainda limitada devido sua baixa resistência mecânica e susceptibilidade à umidade (MOHANTY; MISRA e DRZAL, 2002).

Para obter essas características desejadas (aumento da resistência mecânica e à água) pode-se modificar o material já existente, através da incorporação de aditivos.

A patente US 6.146.573 de Shogren; Lawton e Tiefenbacher (2000) descreve o processo de fabricação de espumas de amido através da termo-expansão em moldes multipartes. A formulação para produção de espumas compreende amido de milho, batata, amido modificado e umidade entre 100% a 360% em relação ao peso de sólidos. Foi adicionado à mistura o PVA álcool (poli vinílico) como aditivo. As espumas obtidas dessa mistura apresentaram-se mais resistentes à umidade e mais flexíveis. Isso ocorreu, pois o PVA cristalizou com a alta temperatura, e essa estrutura cristalina não absorve água, e com isso aumentou a resistência à umidade do material.

Shey et al (2006) fizeram espumas de amido com látex como aditivo. O látex deixou as espumas mais flexíveis e resistentes à água, pois o aditivo é hidrofóbico, fazendo com as espumas absorvam menos água do ambiente.

A patente US 5.545.450 de Andersen e Hodson (1996), relata a fabricação de uma embalagem biodegradável contendo alta concentração de carga inorgânica (mínimo 50%) e fibras em uma matriz polimérica que pode ser amido, gelatina, etc. A matriz polimérica liga-se com os demais componentes (carga e fibras), formando um compósito, e aumentando a resistência, compressibilidade e flexibilidade do material, porém o material não é resistente à água.

## **2.5. Aditivos:**

Os aditivos são substâncias adicionadas aos polímeros em pequenas quantidades com duas finalidades. A primeira é alterar a propriedade do material e a segunda é de conferir estabilidade ao material durante o processamento.

De um modo geral, devem ser eficientes em sua função, estáveis nas condições de processamento, ter fácil dispersão, ser atóxico e ter baixo custo (RABELLO, 2000).

Nas espumas de amido, os aditivos utilizados são os plastificantes e as cargas.

### **2.5.1. Plastificantes:**

Os plastificantes são aditivos extremamente empregados em materiais poliméricos com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. Em termos práticos, a plastificação de um polímero consiste em adicionar os plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas (RABELLO, 2000).

É desejável aos plastificantes: resistência à luz, ausência de cor, gosto ou odor.

Os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, as moléculas deste começam a penetrar na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Se o plastificante for compatível com o polímero, toda a estrutura deste se desintegra gradualmente no decorrer da diluição, com as moléculas de plastificante se posicionando entre as macromoléculas, provocando a separação entre elas, aumentando a mobilidade das cadeias e unidades. Os grupos polares do plastificante interagem com os grupos polares do polímero, enquanto que os grupos apolares atuam como espaçadores entre os dipolos, resultando em liberdade molecular e mantendo-se a coesão global da estrutura.

O efeito final é a diminuição da força intermolecular na cadeia polimérica, caracterizando então a flexibilidade. Tal plastificação é conhecida como plastificação intraestrutural, caracterizada por uma diminuição contínua na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A diminuição da  $T_g$  implica simultaneamente em uma diminuição na resistência ao calor do material e um aumento em sua resistência ao impacto em temperaturas baixas.

Os plastificantes reduzem as temperaturas de transição vítrea, além de afetar todas as propriedades mecânicas e físicas, mas não alteram a natureza química das macromoléculas.

Quanto menor a molécula do plastificante, maior sua inserção na matriz polimérica e maiores seus efeitos (RABELLO, 2000).

O amido é um polímero com três grupos hidroxilas por monômero, com diversas pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Quando o plastificante forma pontes de hidrogênio com o amido, as pontes de hidrogênio originais dos grupos hidroxilas da molécula de amido são destruídas, dando o efeito de plastificação (MA; YU e KENNEDY, 2005).

Os grânulos de amido são semicristalinos, de 15% a 45% de cristalinidade (CARVALHO et al, 2003). Segundo Rabello (2000), em polímeros semicristalinos a plastificação afeta primariamente as regiões amorfas, de forma que quanto o maior grau de cristalinidade, menor a aceitação de plastificante.

Neste trabalho utilizamos o poli (álcool vinílico) (PVA) e o polietilenoglicol (PEG) como plastificantes.

O álcool (poli vinílico) (PVA) é um biopolímero sintético produzido pela polimerização do vinil acetato e subsequente saponificação total ou parcial do grupo acetato. Sua estrutura química está representado na Figura 2.9:

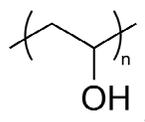


Figura 2.9 – Estrutura química do PVA, onde n = aproximadamente 200-5500.

Fonte – WIKIPÉDIA, 2007.

O PVA possui boas propriedades de adesividade e de formação de filmes. É resistente a óleo, graxa e solvente. Possui boas propriedades de tensão e flexibilidade, boas propriedades de barreira ao O<sub>2</sub> e aromas e não é tóxico, sendo aprovado pelo FDA (Food Drug Administration) (SHOGREN et al, 1998).

O polietilenoglicol (PEG) é um polímero sintético não tóxico, obtido através da polimerização do óxido de etileno. O PEG é solúvel em água, largamente empregado em processos biotecnológicos em indústrias químicas e biomédicas. Sua fórmula química é C<sub>2n</sub>H<sub>4n+2</sub>O<sub>n+1</sub>, e sua estrutura química é representada pela Figura 2.10:

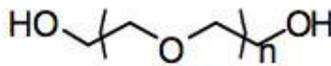


Figura 2.10 – Estrutura química do PEG.  
Fonte – WIKIPÉDIA, 2007.

De acordo com sua massa molar, ele pode se apresentar com diferentes viscosidades, porém suas propriedades químicas permanecem idênticas (WIKIPÉDIA, 2007). O aumento do comprimento da cadeia de PEG pode levar a um aumento da hidrofobicidade (PANCERA, 2006).

### **2.5.2. Cargas:**

Nos anos 60 e 70 os materiais poliméricos atingiram preços exorbitantes e para reduzir um pouco os custos de fabricação, alguns fabricantes usaram cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. A necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico de cargas, de modo que se constitui hoje o aditivo mais empregado nos polímeros e não apenas com a função de enchimento e sim de alterar as propriedades dos materiais. A uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes dos componentes puros é conhecida como compósito. Geralmente, os materiais compósitos são formados pela matriz (fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura) e pela fase dispersa. Para compósitos poliméricos, a matriz é constituída de um material polimérico e a fase dispersa é formada por um componente denominada carga.

Fase matriz: a matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de suas características adesivas e coesivas. Também distribui e transfere as tensões para a fase dispersa e a protege da corrosão.

Fase dispersa: a fase dispersa pode ter a função de reforço ou de enchimento. No reforço ela melhora o desempenho mecânico da matriz e no enchimento ela modifica as propriedades da matriz. Os compósitos podem ser

classificados de acordo com a morfologia da fase dispersa utilizada. Podem ser compósitos fibrosos e compósitos particulados.

As principais alterações causadas pelas cargas são: aumento da viscosidade do material fundido, diminuição da resistência ao impacto, menor resistência à tração, maior estabilidade dimensional, menor dependência das propriedades com a temperatura, maior rigidez, maior dureza, maior densidade e menor custo (RABELLO, 2000).

Para que possam exercer as funções reforçantes, é necessário que haja interação entre a carga e o polímero, que está relacionada com as propriedades químicas da carga, bem como as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão vazios na região de contato entre o polímero e a carga, provocando fragilização do material. A ocorrência ou não de interação entre os componentes de um compósito polimérico pode ser facilmente observada através de uma microscopia eletrônica de varredura.

O tamanho das partículas também é outro fator importante, pois define a área de contato com a matriz. Em geral a resistência aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. É necessária também uma boa dispersão das partículas na matriz, de modo que as cargas não formem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e conseqüente redução nas propriedades mecânicas (RABELLO, 2000).

Um nanocompósito constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a compatibilidade entre as mesmas. Essa uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000).

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de compósito poliméricos é a argila.

A argila é uma carga potencial, pois é abundante na natureza, econômica, não é tóxica e pode ser utilizada em produtos para a área médica, de alimentos, cosméticos, etc (CHEN e EVANS, 2005).

As argilas costumam estar na forma de pó ou microcristais e são insolúveis em praticamente todos os solventes. Existem diversos tipos de argilas, entre elas podemos destacar o caulim, talco, calcita, bentonita, illita, argilas refratárias, terras fuller, dolomita e esmectita.

Neste trabalho utilizaremos três cargas diferentes: o talco, o caulim e o carbonato de cálcio.

A Figura 2.11 mostra a estrutura de composto polimérico, onde as cadeias poliméricas intercalam com a argila.

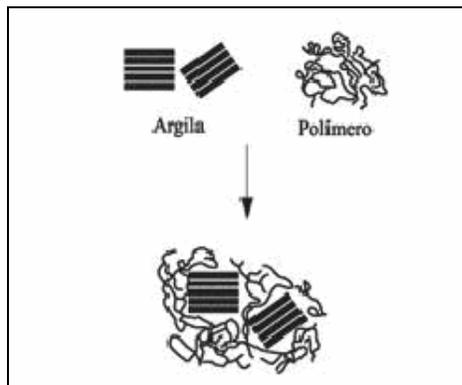


Figura 2.11 - Estrutura dos compósitos.  
Fonte: PAIVA; MORALES e GUIMARÃES, 2006.

### 2.5.2.1. Talco:

Talco ou rocha talcosa é uma rocha mole, untuosa ao tato. O constituinte mineralógico essencial e característico é o mineral talco, que é um mineral do grupo dos silicatos, um silicato hidratado de magnésio, de estrutura lamelar ou em camadas, com a fórmula empírica  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , contendo 63,5% de  $\text{SiO}_2$ , 31,7% de  $\text{MgO}$  e 4,8% de  $\text{H}_2\text{O}$  (SANTOS, 1975).

Pode ser identificado pela sua baixa dureza. Possui dureza 1 na Escala de Mohs, que quantifica a dureza dos minerais. Nessa escala são atribuídos valores de 1 a 10. O valor de dureza 1 é dado ao material menos duro e o valor

10 dado ao diamante que é a substância mais dura existente na natureza (WIKIPÉDIA, 2007).

O talco possui sedosidade, brilho e cor verde pálido, amarelo ou cinza-esverdeado.

Gerado em processos de alteração hidrotermal de minerais magnesianos ou de contato sobre calcários magnesianos ou rochas ultrabásicas. A Figura 2.12 apresenta um cristal de talco.

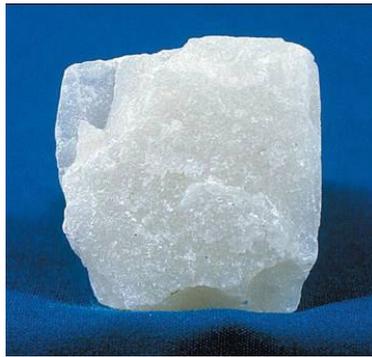


Figura 2.12 - Cristal de talco  
Fonte – WIKIPÉDIA, 2007.

O talco tem um grande número de aplicações industriais, sendo utilizada, após moagem, em indústria de cerâmica, cosméticos, borrachas, papel, inseticidas, tintas e vernizes, sabões, cerâmica e moldes refratários. É utilizado também na forma maciça para a fabricação de isolantes elétricos e eletrônicos e na fabricação de objetos decorativos. No Brasil, registram-se na literatura várias ocorrências de rochas talcosas, principalmente em Ponta Grossa (PR), na Serra das Éguas (BA) e em diversas localidades dos estados de Minas Gerais e São Paulo (SANTOS, 1975).

#### **2.5.2.2. Caulim:**

Caulim é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e/ou halosita. Possui fórmula química -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  - silicato de

alumínio hidratado, com composição 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 46,5%  $\text{SiO}_2$  - 14,0%  $\text{H}_2\text{O}$  (SANTOS, 1975).

Possui Dureza 2 a 2,5, brilho terroso e cor geralmente branco, variando conforme grau de impureza. Funde a  $1800^\circ\text{C}$ . Apresentam plasticidade e resistência mecânica, a seco. A Figura 2.13 apresenta um cristal de caulinita (WIKIPÉDIA, 2007).



Figura 2.13 - Cristal de caulinita

Fonte – WIKIPÉDIA, 2007.

A ocorrência se dá por meio da alteração de feldspatos, feldspatóides e outros silicatos, durante o intemperismo químico e também hidrotermal. Portanto pode ser formado a expensas de muitos minerais e rochas e em quantidades consideráveis.

Dois tipos de caulins são tecnologicamente considerados:

- a) Caulins residuais: quando são encontrados no local em que se formaram pela ação de intemperismo sobre rochas.
- b) Caulins sedimentares: quando resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas caulínicas por meio de corrente de água doce e matéria orgânica.

A origem geológica confere propriedades diferentes aos caulins:

Caulim residual geralmente se apresenta constituído de quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizada. Possui baixa plasticidade e baixa resistência mecânica a cru. Caulins sedimentares são geralmente constituídos de caulinita bem ou mal cristalizada, de granulometria fina, boa plasticidade e

resistência mecânica a cru. O teor de mica e quartzo é geralmente baixo, além de 1% a 2% de dióxido de titânio.

O caulim possui diversas aplicações: são utilizadas na indústria de borracha, tintas, papel, cerâmica, plásticos, etc (SANTOS, 1992).

É matéria-prima básica da indústria cerâmica, para a fabricação da porcelana, louça sanitária etc., em mistura com outros produtos minerais; é também empregada na preparação de pigmentos à base de anilina, veículo inerte para inseticidas, abrasivos suaves, endurecedor na indústria têxtil, carga na fabricação de papel, carga e revestimento de linóleos e oleados, em sabões e pós dentifrícios, carga para gesso para parede, constituinte do cimento Portland branco, em tintas, cosméticos, etc. Substâncias inertes, como barita e talco, podem ser substituídas pelo caulim, em muitos casos.

### **2.5.2.3. $\text{CaCO}_3$ – Calcita (Carbonato de cálcio):**

É um mineral do grupo dos carbonatos (Carbonato de Cálcio). Possui fórmula química  $\text{CaCO}_3$  com 53,0% de CaO e 44,0% de  $\text{CO}_2$ , dureza 3, cor e brilho vítreo.

É um dos minerais mais comuns e disseminados. Ocorre como massas rochosas sedimentares enormes e amplamente espalhadas, nas quais é o único mineral preponderante, sendo o único presente em certos calcários.

As rochas calcárias formam-se por processos orgânicos e inorgânicos. No primeiro caso resulta da deposição em fundo marinho, de grandes camadas de material calcário, sob a forma de carapaças e esqueletos de animais marinhos. Uma proporção menor dessas rochas formam-se inorganicamente pela precipitação direta de carbonato de cálcio em soluções aquosas.

O emprego mais importante da calcita é na fabricação de cimentos e cal para argamassa. Também é usado como corretor de pH em solos ácidos.

O carbonato de cálcio natural é formado principalmente pela calcita. O carbonato moído é branco com tamanho de partícula médio maior que 20  $\mu\text{m}$  (WIEBECK e HARADA, 2005).

A Figura 2.14 apresenta um cristal de calcita.



Figura 2.14 - Cristal de calcita.  
Fonte – WIKIPEDIA, 2007.

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes, encontrados em várias formas e em todo o mundo. É muito estável e por isso amplamente utilizado com carga na indústria do plástico. Os carbonatos contribuem com mais da metade do consumo de cargas em polímeros. A explicação para o seu elevado consumo é o baixo custo, não abrasividade, não toxicidade, baixa absorção de plastificantes, ausência de água de cristalização, resistência à decomposição térmica durante o processamento de composições termoplásticas em que são incorporados e por ser uma carga com cor clara (WIEBECK e HARADA, 2005).

## **2.6. Embalagens para alimentos:**

A embalagem é um dos fatores que compõem o universo da qualidade dos alimentos (PERI, 2006), sendo um importante elemento no desenvolvimento e sucesso do produto entre os consumidores (TUNG e BRITT, 1995).

As embalagens para alimentos podem ser divididas em três categorias (DAVIS e SONG, 2006):

- Embalagem primária: é a embalagem que entra em contato direto com o alimento. Ex.: filmes.
- Embalagem secundária: é a embalagem que recobre a embalagem primária. Ex.: caixa de papel cartão.
- Embalagem terciária: é a embalagem usada para transportar

grande quantidade de embalagens. Ex.: caixa de papelão.

O setor de embalagens para alimentos apresenta importância significativa na produção, distribuição e comercialização de produtos industrializados e *in natura*. As principais funções das embalagens para alimentos são de proteção contra os danos e assegurar sua qualidade (PETERSEN et al, 1999).

Além disso, deve trazer informações importantes sobre o produto, como a data de validade, os ingredientes, o fabricante, modo de preparo, etc.

Os danos aos alimentos podem ser causados durante o transporte, armazenamento e manuseio dos alimentos embalados, e podem ser conseqüências da contaminação por microrganismos, de reações enzimáticas, da temperatura, umidade relativa e iluminação do ambiente em que o produto está exposto (PETERSEN et al, 1999).

Para evitar tais danos, a embalagem deve ter algumas características como boa resistência mecânica, resistência à umidade e não deve permitir migração de substâncias para seu interior. As propriedades mecânicas mais importantes nas embalagens para alimentos são: resistência à compressão, à tração, à torção, ao impacto e à deformação. Tais características são importantes, pois representam a resistência da embalagem em situações reais como empilhamento, queda, vibração, etc, onde ocorrem todas as várias combinações de aplicação de uma força sobre uma embalagem (BARUFFALDI e OLIVEIRA, 1998).

Todas essas características das embalagens estão descritas na Legislação Brasileira de Vigilância Sanitária. Segundo a Portaria SVS/MS nº 326, de 30 de julho de 1997, todo material utilizado para embalagem de alimentos deve ser armazenado em condições higiênico-sanitárias, em áreas destinadas para este fim. O material deve ser apropriado para o produto e não deve transmitir ao produto substâncias indesejáveis que excedam os limites aceitáveis pelo órgão competente. O material de embalagem deve ser seguro e conferir uma proteção apropriada contra a contaminação. As embalagens ou recipientes não devem ter sido anteriormente utilizados para nenhuma finalidade que possam dar lugar a uma contaminação do produto. A

embalagem deve ser processada em condições que excluam as possibilidades a contaminação do produto (ANVISA, 2007).

A vida da embalagem deve combinar com a vida do produto embalado, devendo resistir durante este intervalo de tempo. É necessário que a embalagem resista sob várias condições de temperatura e permita uma boa proteção não só a microrganismos, mas também contra insetos e roedores (VILPOUX e AVEROUS, 2003).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS:**

#### **3.1. Materiais:**

- Fécula de mandioca, fornecida por Fadel Ind e Com Ltda;
- Água destilada;
- Polietilenoglicol (PEG) com massas molares de 300, 1500 e 6000, fornecidos por Oxiteno;
- Poli (álcool vinílico) (PVA), fornecido pela Rhodia;
- Caulim fornecido por Labsynth;
- Talco fornecido por Labsynth;
- $\text{CaCO}_3$  fornecido por Minérios Ouro do Brasil.

#### **3.2. Equipamentos:**

- Agitador mecânico marca Fisaton, com três velocidades, 220 V;
- Amassadeira com duplo espiral marca Lieme, modelo Liemita, com uma capacidade de 2 kg de massa, 220 V;
- Molde de funcionamento hidráulico composto por uma parte inferior e uma superior, aquecido por resistências elétricas instaladas no seu interior, fornecida por Santos Dumont, Campinas, SP. O molde possui o formato de bandejas, nas seguintes dimensões: 165 mm de largura x 240 mm de comprimento x 2 mm de abertura entre as plataformas.
- Balança semi-analítica marca Metler Toledo, capacidade 2Kg, precisão 0,00g, 110V;
- Microscópio eletrônico PHILIPS XL30 e metalizador da marca BAL-TEC, modelo SCD 005 com aceleração de voltagem of 20kv, pertencente ao Laboratório do Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais do IPEN;
- Texturômetro Stable Micro Systems, modelo TA – TX2i, com sonda cilíndrica de 36 mm de diâmetro e base anelar com 63 mm de diâmetro. O equipamento possui interface acoplada a um PC e programa Texture

Expert versão 1.22 e pertence ao Laboratório de Engenharia de Alimentos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- Aquecedor de laboratório da marca Hipperquímica, 110V;
- Capela de fluxo laminar classe 100
- Incubadora CO<sub>2</sub>, modelo CB150 marca Binder
- Espectrofotômetro leitor de ELISA, modelo RC Sunrise da Tecan
- Microscópio invertido, modelo CK-40 marca Olympus
- Vidrarias e utensílios comuns de laboratório.

### **3.3. Metodologia:**

#### **3.3.1. Obtenção das espumas:**

As espumas de fécula de mandioca foram obtidas pelo processo de termo-expansão. Para o preparo da massa inicialmente obteve-se um gel, que consiste de uma pasta feita por parte da fécula de mandioca suspensa em água e aquecida a 70°C até a completa gelatinização. É feita a gelatinização de uma parte do amido para ajudar na dispersão dos componentes da fórmula, mantendo os componentes sólidos na massa, formando uma pasta homogênea e com viscosidade adequada (ANDERSEN e HODSON, 1998).

Após o gel ser resfriado, foi adicionado o restante da fécula de mandioca e o aditivo diluído em água destilada. Todos os ingredientes foram misturados por um agitador mecânico durante 5 minutos, aproximadamente, até completa homogeneização. Nas formulações em que a massa ficou com maior viscosidade, os ingredientes foram misturados na amassadeira até completa homogeneização.

Pequenas porções da massa foram pesadas em uma balança semi-analítica (dosagem) e colocadas na parte inferior do molde pré-aquecido ( $\pm 205^\circ\text{C}$ ). Em seguida, fechou-se o molde com a parte superior para iniciar o processo de termo-expansão. Dentro do molde, com o aumento da temperatura e presença de água na massa, ocorreu a gelatinização dos grânulos de amido. Com o aumento constante da temperatura, houve a evaporação da água e o vapor provocou a expansão da massa, fazendo com que toda a área do molde

fosse preenchida. Após esse processo, a alta temperatura levou à solidificação do material e conseqüente obtenção da espuma. Esse processo durou aproximadamente 60 segundos e após esse tempo o molde foi aberto. A espuma obtida foi retirada manualmente do molde com cuidado, pois ainda apresentava-se frágil, com cerca de 4% de umidade. Após a retirada do molde, as espumas foram empilhadas para o armazenamento de forma que houvesse a passagem de ar entre elas e absorção de água, até atingir 11% de umidade. A água absorvida atua como plastificante, tornando a espuma mais flexível, pois espumas com baixa umidade tendem a ser quebradiças (SHEY et al, 2006). O fluxograma do processo de obtenção de espumas está representado na Figura 3.1:

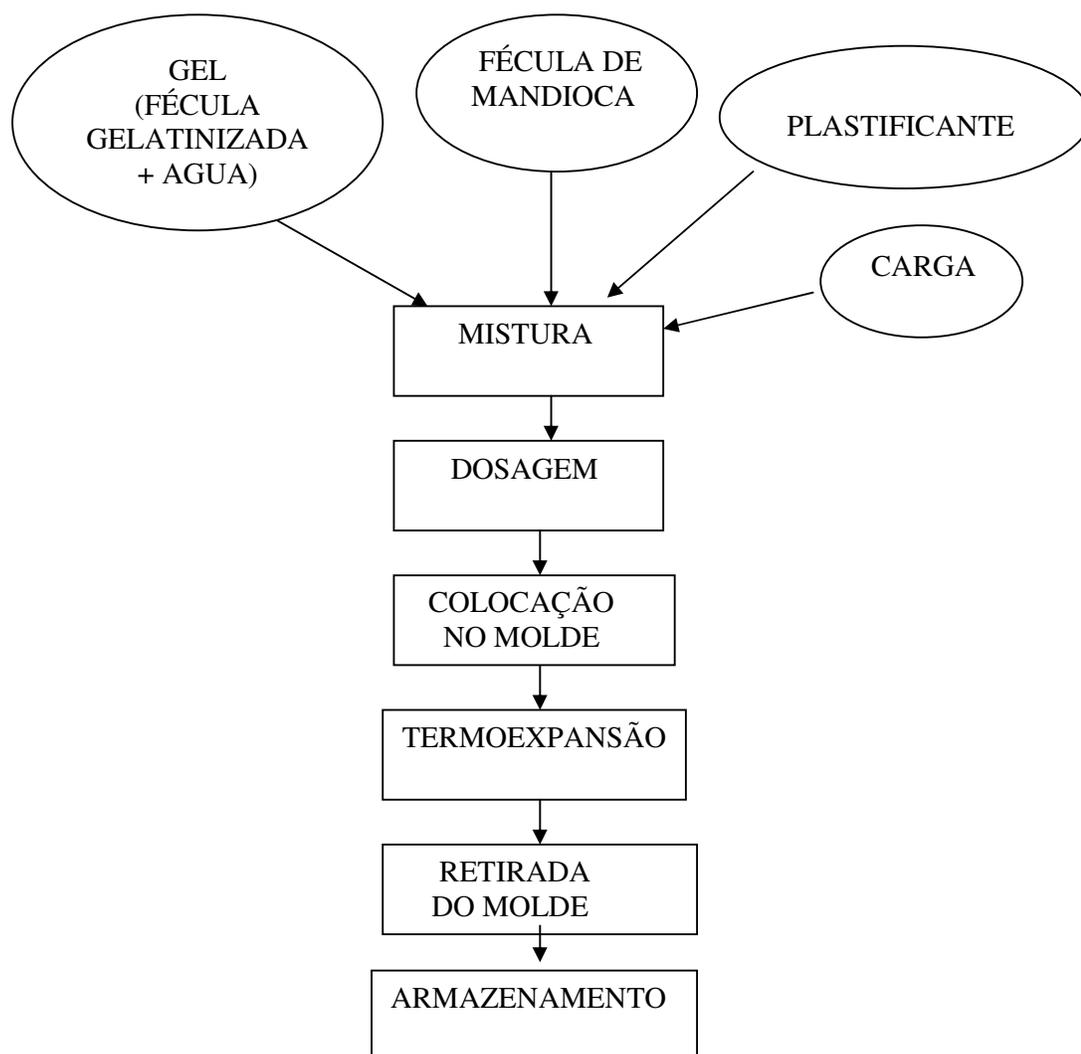


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de obtenção de espumas de fécula de mandioca por termo-expansão.

A Figura 3.2 mostra os ingredientes e o processo de mistura da massa feita de água, fécula (amido) e aditivo para a produção de espumas de fécula de mandioca.

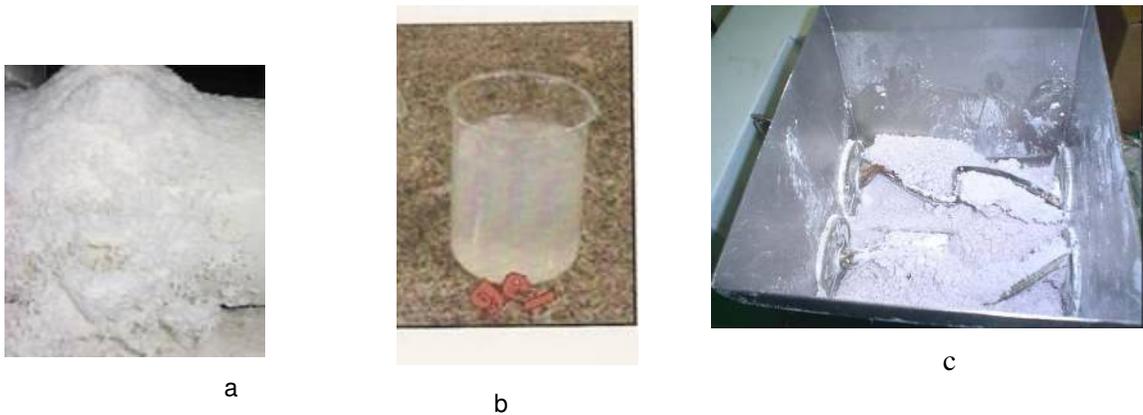


Figura 3.2 – Ingredientes (a - fécula, b - gel) e c - processo de mistura da massa.

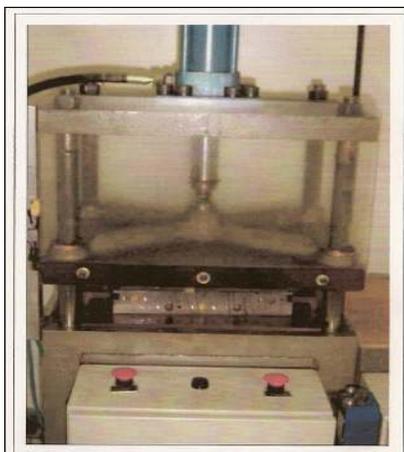
A Figura 3.3 mostra o processo de obtenção das espumas de fécula:



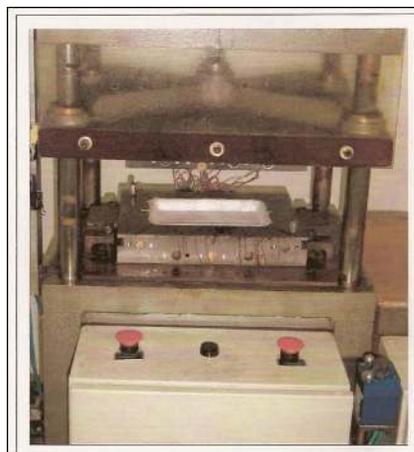
Molde aberto aquecido

Alimentação

Figura 3.3a – Processo de obtenção das espumas de fécula de mandioca.



Molde fechado durante termo-expansão



Espuma pronta

Figura 3.3b (continuação) – Processo de obtenção das espumas de fécula de mandioca.

### **3.3.2. Formulações:**

O estudo das formulações foi dividido em três etapas: na primeira etapa, foi estudada a influência dos sólidos na espuma, para isso foram feitas 5 formulações variando a quantidade de sólidos na massa. Na segunda etapa foi estudada a influência dos plastificantes na espuma e foram então testados quatro diferentes plastificantes (PEG 300, PEG 1500, PEG 6000 e PVA) nas mesmas concentrações. Na terceira etapa do trabalho, foi estudada a influência das cargas minerais nas espumas, para isso, foram adicionadas três diferentes tipos de cargas (caulim, talco,  $\text{CaCO}_3$ ) em diversas concentrações (0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 e 30%). Em todas as formulações foram analisadas a estabilidade da massa e as características mecânicas das espumas e baseando-se nos resultados, verifica-se qual a melhor formulação para a continuação do trabalho.

#### **3.3.2.1. Primeira etapa: Variação da quantidade de sólidos na formulação:**

A massa perde água para o ambiente durante o período, tornando-se mais seca. Com isso, suas características reológicas mudam com o tempo. Tais mudanças provocam a instabilidade da massa, fazendo com que ela altere

a quantidade necessária para fazer uma espuma completa em função do tempo.

Para minimizar as variações e manter a estabilidade da massa foram feitas alterações na viscosidade da massa, aumentando a quantidade de fécula e diminuindo a quantidade de água livre no sistema. As formulações com aumento de fécula foram identificadas como formulações A, B, C, D e E, sendo a formulação A com menor quantidade de fécula, e a formulação E com maior quantidade de fécula. As formulações estão apresentadas na Tabela 3.1. Para normalizar as formulações, o valor total da soma de  $x + y + z$  é igual a 1. As formulações B, C, D e E são variações da formulação A.

Tabela 3.1 - Formulações normalizadas para o teste com o aumento de fécula na massa.

Ingredientes	Formulações (normalizadas)				
	A	B	C	D	E
Fécula	X	1.04 x	1.07 x	1.11 x	1.23 x
Gel	Y	0.96Y	0.93Y	0.89Y	0.77Y
Aditivo PEG 300	Z	Z	Z	Z	Z

A formulação que apresentou menor perda de produção e obteve espumas com boas características mecânicas teve continuidade dos estudos.

### 3.3.2.2. Segunda etapa: Verificação da influência dos plastificantes:

Foram feitas alterações nos tipos de plastificantes adicionados à massa a fim de melhorar as propriedades mecânicas da espuma (aumentar a resistência à compressão e a flexibilidade). Os aditivos utilizados foram PEG 300, 1500, 6000 e PVA nas mesmas quantidades e concentrações.

A formulação que obteve melhores resultados dos testes mecânicos e a menor perda de produção foi escolhida para a continuação do trabalho.

### **3.3.2.3. Terceira etapa: Adição de cargas inorgânicas na massa:**

A esta formulação foram adicionadas cargas minerais como o  $\text{CaCO}_3$ , o caulim e o talco para verificar a influência dessas cargas nas características mecânicas das espumas. Foram adicionadas as cargas minerais nas seguintes proporções: 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 20 e 30%, substituindo parte da fécula. A formulação que obteve melhores resultados dos testes mecânicos e a menor perda de produção foi escolhida para a continuação do trabalho.

### **3.3.3. Teste de estabilidade da massa:**

Para verificar a estabilidade da massa foram feitas espumas a cada 20 minutos, num período de 6 horas, adicionando a quantidade mínima de massa necessária para preencher todo o molde e formar uma espuma completa. A formulação ideal é a mais estável, ou seja, aquela com uma menor variação na quantidade de massa para formar uma espuma completa durante todo o período e que possui uma menor perda de produção. A eq. (1) é utilizada para obter a porcentagem da perda de produção das espumas.

$$\% \text{ de perda de produção} = \frac{\text{espumas incompletas}}{\text{espumas totais}} \times 100 \quad (1)$$

A quantidade de massa no molde determina se uma espuma completa é formada. Se pouca quantidade de massa é colocada no molde, não há material suficiente para preencher todo o molde, e então é formada uma espuma incompleta, como mostra a Figura 3.4. Se muita quantidade de massa for colocada no molde, parte da massa é expelida pelas saídas de vapor, porém nem todo o excesso consegue sair do molde, e então há um aumento excessivo da pressão interna o que faz com que produzam espumas defeituosas, com bolhas internas (LAWTON; SHOGREN e TIEFENBACHER 2004).



Figura 3.4 - Espumas formadas completas e incompletas.

### **3.3.4. Análises mecânicas na espuma:**

Após a retirada das espumas do molde, as amostras foram armazenadas em ambiente com 75-80% de umidade e  $\pm 20^{\circ}$  C de temperatura. As amostras foram analisadas 24 horas após sua formação. Lawton; Shogren e Tiefenbacher (2004) estudaram as propriedades mecânicas das espumas de amido armazenadas em diferentes condições de temperatura e umidade relativa e concluíram que as propriedades mecânicas melhoraram entre 50% e 80% de umidade relativa e  $20^{\circ}$ C de temperatura. A umidade relativa deve ser controlada, pois o amido (fécula) é altamente higroscópico e absorve a água do ambiente. É desejável a absorção de uma quantidade limitada de água pela espuma, pois a água atua como plastificante, tornando a espuma mais flexível. Porém, se muita quantidade de água for absorvida, a espuma se deforma e perde sua resistência.

#### **3.3.4.1. Densidade:**

A análise de densidade consiste na medida direta da massa da espuma, dividida pelo seu volume, obtendo o resultado em  $\text{g/cm}^3$ . Todas as amostras apresentaram a mesma espessura. Foram analisadas oito amostras de cada formulação.

### 3.3.4.2. Resistência à tensão e flexibilidade:

Para as análises de resistência à tensão e flexibilidade utilizou-se o texturômetro TA.XT2i, da Stable Micro Systems, com uma sonda cilíndrica de 36 mm de diâmetro e um apoio anular com 63 mm de diâmetro. As amostras foram preparadas cortando tiras da espuma na medida de 4 x 10 cm. Para cada formulação foram utilizadas oito amostras.

O procedimento de teste consiste em apoiar uma tira de cada vez sobre o a base do equipamento e iniciar o deslocamento da sonda em velocidade constante, medindo-se a carga aplicada na tira.

O teste foi realizado no modo *Measure Force in Compression* sob as seguintes condições:

- Velocidade do Pré-Teste: 2,0 mm/s (antes de a sonda tocar a amostra);
- Velocidade do Teste: 1 mm/s;
- Velocidade do Pós-Teste: 10,0 mm/s;
- Distância: 75 mm (distância em que a amostra é prensada);
- Gatilho: Auto - 5g (ponto inicial da análise, quando a sonda encontra uma resistência igual ou superior a 5 g).

O equipamento utilizado para o teste de resistência à tensão e flexibilidade está apresentado na Figura 3.5:



Figura 3.5– Equipamento utilizado para o teste de resistência à tensão e flexibilidade.

Obeve-se então um gráfico de força x distância, mostrado na Figura 3.6. A resistência à tensão corresponde à força máxima (N) que a amostra resiste e a flexibilidade é a distância (mm) necessária para atingir a força máxima (SHOGREN et al, 1998).

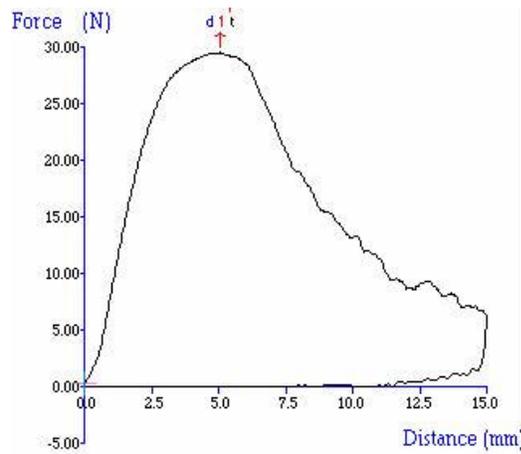


Figura 3.6 – Exemplo de curva força-distância gerada pelo analisador de textura TA-XT2i na análise de resistência à tensão e flexibilidade das espumas.

### 3.3.5. Análise estatística:

Os dados obtidos nas análises de estabilidade da massa e da caracterização mecânica das espumas foram analisados através da Análise de Variância Multifator (ANOVA), no método Tukey, com intervalo de confiança de 95%. Foi utilizado o software Stath Graphics Plus, versão 2.1.

### 3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura:

As espumas de fécula de mandioca foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura nos aumentos de 17, 25, 100 e 200 vezes, porém a melhor visualização dos resultados ocorreu nos aumentos de 17x e 25x.

Para o teste foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30, com fonte de elétrons, filamentos de tungstênio e detector de elétrons secundários e retro-espalhados. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador da marca BAL-

TEC, modelo SCD 005. Todas as amostras foram examinadas usando uma voltagem de aceleração de 20kV.

### **3.3.7. Análise de biodegradabilidade:**

A biodegradabilidade das espumas foi determinada através da medição da perda de massa do material em exposição ao solo. Seguindo a Norma ASTM 6400-99 (Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis), amostras de espumas expandidas de fécula de mandioca (4,0 x 4,0 cm) foram enterradas a uma profundidade de 3 cm da superfície, em vasos contendo terra preta. A cada dois dias as espumas foram cuidadosamente retiradas da terra e pesadas para se determinar a perda de massa durante o tempo em que ficaram enterradas. Essa perda de massa é decorrente da ação dos microrganismos. Após a pesagem as amostras foram novamente introduzidas ao solo para prosseguimento do teste.

Foram enterradas também amostras de poliestireno expandido (isopor) para comparação.

### **3.3.8. Análise de citotoxicidade:**

A citotoxicidade das espumas foi determinada pelo Método de Incorporação do Vermelho Neutro por células vivas.

As amostras foram cortadas em quadrados no tamanho de 1,5 cm x 1,5 cm. Foram esterilizadas com radiação de fonte gama de Co<sub>60</sub> empregando a dose de 25 kGy.

As amostras foram diluídas em 9 mL de solução tampão à 37°C por 24 horas. As soluções obtidas foram diluídas nas concentrações de 100; 50; 25; 12,5 e 6,25%.

As soluções diluídas foram colocadas em uma placa de Petri que contém uma cultura de células da linhagem NCTC (células do tecido conectivo de camundongo) da ATCC (American Type Culture Collection). Em cada placa de Petri há 250.000 células/ml. As placas com as amostras em contato com as

células foram incubadas em estufa à 37° por 24h. As amostras foram feitas em triplicata.

Foram feitos também os controles positivo e negativo para verificar a veracidade da análise. O controle positivo consiste de uma solução de fenol a 0,02%, com o objetivo de eliminar as células, já o controle negativo consiste de uma solução de pellets de PVC a 0,02%, com o objetivo de criar um meio favorável para o desenvolvimento das células. Os controles positivo e negativo também foram colocados em contato com a cultura de células e incubados em estufa. No controle positivo não deve haver o desenvolvimento das células, já no controle negativo as células devem se desenvolver normalmente. Caso as células não se comportem dessa maneira, elas podem estar alteradas, não sendo confiáveis para a análise.

Após 24h, foi adicionado o corante vermelho neutro nas amostras, e as mesmas foram re-encaminhadas à estufa por mais 4 horas. Esse corante deverá ser incorporado pelas células viáveis.

As amostras foram lavadas com solução de PBS para retirada do excesso de corante que não foi incorporado pelas células. Após esse processo, foi adicionada uma solução para romper as células e extrair o corante incorporado. As amostras foram então encaminhadas ao espectrofotômetro para a leitura por densidade ótica a 540 nm.

Quanto maior a quantidade de corante absorvido, maior a quantidade de células vivas. Isso significa que a solução que estava em contato com as células não a prejudicou, não sendo tóxico.

No controle negativo, as células devem estar todas vivas, já no controle positivo as células devem morrer em concentrações maiores que 20%.

### **3.3.9. Análise sensorial – Teste de aceitabilidade e intenção de compra:**

Para encerramento do trabalho, na espuma com melhores características mecânicas, foi feita uma análise sensorial para verificar a aceitação do produto frente aos consumidores. De acordo com Dela Torre et al (2003), os testes sensoriais utilizam os órgãos dos sentidos humanos como

“instrumentos” de medida e devem ser incluídos como garantia de qualidade de produtos por ser uma medida multidimensional integrada e possuir importantes vantagens como, por exemplo, determinar a aceitação de um produto por parte dos consumidores.

Os testes sensoriais são agrupados em analíticos ou afetivos. Os métodos analíticos são utilizados em avaliações em que são exigidas avaliações objetivas e, portanto é necessário serem realizadas por uma equipe treinada, enquanto que nos métodos afetivos são consideradas as preferências e opiniões pessoais dos membros da equipe. Os métodos afetivos devem ser conduzidos por um grupo grande de pessoas que representa os consumidores do produto a ser testado (FERREIRA, 2000).

Neste estudo foi realizado o teste afetivo de aceitação com 67 julgadores não treinados com idade entre 21 e 70 anos, sendo 41 mulheres e 26 homens. O grupo de provadores foi constituído de funcionários, professores e alunos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Alguns julgadores durante o teste de aceitabilidade estão apresentados na Figura 3.7.



Figura 3.7 - Julgadores durante análise de aceitabilidade da espuma.

Os parâmetros analisados foram: aparência geral do produto, resistência, cor, confiabilidade e intenção de compra. A ficha utilizada está apresentada na Figura 3.8.

Nome: \_\_\_\_\_ Idade: \_\_\_\_\_

Você está recebendo uma embalagem biodegradável para ser utilizada na armazenagem de produtos secos. Por favor, observe a embalagem e responda às seguintes questões utilizando as escalas:

O que você achou da APARÊNCIA GERAL da embalagem

- gostei muito
- gostei moderadamente
- gostei ligeiramente
- não gostei nem desgostei
- desgostei ligeiramente
- desgostei moderadamente
- desgostei muito

O que você achou da RESISTÊNCIA da embalagem

- muito resistente
- moderadamente resistente
- ligeiramente resistente
- nem resistente nem fraca
- ligeiramente fraca
- moderadamente fraca
- muito fraca

O que você achou da CONFIABILIDADE da embalagem

- muito confiável
- moderadamente confiável
- ligeiramente confiável
- não confiei nem desconfiei
- desconfiei ligeiramente
- desconfiei moderadamente
- desconfiei muito

Figura 3.8a - Modelo da ficha de avaliação utilizada para análise de aceitabilidade da espuma de fécula como embalagem.

Se essa embalagem estivesse à venda armazenando um produto de seu consumo habitual, você:

- Certamente compraria
- Provavelmente compraria
- Talvez compraria, talvez não compraria
- Provavelmente não compraria
- Certamente não compraria

Figura 3.8b - Modelo da ficha de avaliação utilizada para análise de aceitabilidade da espuma de fécula como embalagem – continuação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Resultados das formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E):

A quantidade de fécula na formulação está apresentada de maneira crescente, sendo a formulação A que possui menor quantidade de fécula e a formulação E, maior quantidade de fécula.

Os resultados dos testes de estabilidade das massas obtidas pelas formulações A, B, C, D e E estão descritos na Tabela 4.1. Nela apresenta-se a quantidade média de massa necessária para formar uma espuma inteira e o percentual de perda da produção (razão da quantidade de espumas incompletas formadas e da quantidade das espumas totais produzidas).

Tabela 4.1 - Resultados dos testes de estabilidade das formulações A, B, C, D e E.

Parâmetros	Formulações				
	A	B	C	D	E
Quantidade média de massa necessária para formar espuma completa (g)	29,38 <sup>a</sup> ± 0,9	29,76 <sup>a</sup> ± 0,2	30,31 <sup>a</sup> ± 0,8	31,47 <sup>a</sup> ± 0,1	33,02 <sup>b</sup> ± 0,7
Perda de produção (%)	30	27	12	20	27

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

As quantidades médias de massa para a formação de espumas completas variaram de 29,38g a 33,02g. De acordo com a análise estatística de variância (ANOVA), houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as amostras. A viscosidade da massa aumentou conforme o aumento da quantidade de fécula na formulação. A formulação com menor quantidade de fécula (A) apresentou a menor viscosidade e foi necessária uma menor quantidade de massa para formar espuma inteira, já a formulação com maior quantidade de fécula (E) apresentou a maior viscosidade e necessitou de uma maior quantidade de

massa para formar espuma inteira. Este resultado está de acordo com Lawton; Shogren e Tiefenbacher (1999) que demonstraram que a quantidade de massa para formar espuma aumenta com o aumento da viscosidade. A influência da viscosidade na expansão da massa de fécula pode ser explicada, pois para que ocorra o processo de formação de espuma (estrutura rígida), é necessário que haja uma determinada quantidade de água na formulação, pois a mesma juntamente com a elevada temperatura, são responsáveis pela geração do vapor, que provoca a expansão da massa. As espumas fabricadas com quantidades elevadas de água na formulação expandem mais facilmente durante o processo, porém não possuem componentes sólidos em quantidade suficiente para formar a estrutura interna. Já as massas com menores as quantidades de água há uma menor expansão da massa, havendo necessidade de mais material para sua fabricação. O ideal é que a massa de fécula seja fluida o suficiente para expandir a massa e tenha viscosidade suficiente para reter (prender) em sua estrutura o vapor de água gerado, formando alvéolos (bolhas) de tamanhos e distribuição uniformes, obtendo assim características de espuma (SHOGREN et al, 1998; LAWTON; SHOGREN e TIEFENBACHER, 1999; ZITNY et al, 2002).

As perdas de produção de espumas variaram de 12% a 30%. A formulação C apresentou a menor perda de produção e as formulações A e E apresentaram grandes perdas de produção. Nota-se mais uma vez a influência da viscosidade no resultado, pois as maiores perdas de produção foram das formulações com os dois extremos de viscosidade (baixa e alta) e a formulação C que apresentou menor perda é a que possui viscosidade intermediária.

Os resultados das características mecânicas das espumas obtidas pelas formulações A, B, C, D e E estão apresentados na Tabela 4.2. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam os resultados de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas. A resistência à tensão está expressa em N, a flexibilidade em mm e a densidade em g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 4.2 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).

Parâmetros	Formulações				
	A	B	C	D	E
Resistência à tensão (N)	13,83 <sup>a</sup> ± 4	18,33 <sup>b</sup> ± 3	20,82 <sup>c</sup> ± 7	22,97 <sup>c</sup> ± 5	33,45 <sup>d</sup> ± 4
Flexibilidade (mm)	8,26 <sup>a</sup> ± 2	7,60 <sup>a</sup> ± 1	7,39 <sup>a</sup> ± 1	6,70 <sup>a,b</sup> ± 1	5,30 <sup>b</sup> ± 1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,22 <sup>a</sup> ± 0,03	0,23 <sup>b</sup> ± 0,02	0,22 <sup>a</sup> ± 0,01	0,23 <sup>b</sup> ± 0,02	0,28 <sup>c</sup> ± 0,06

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

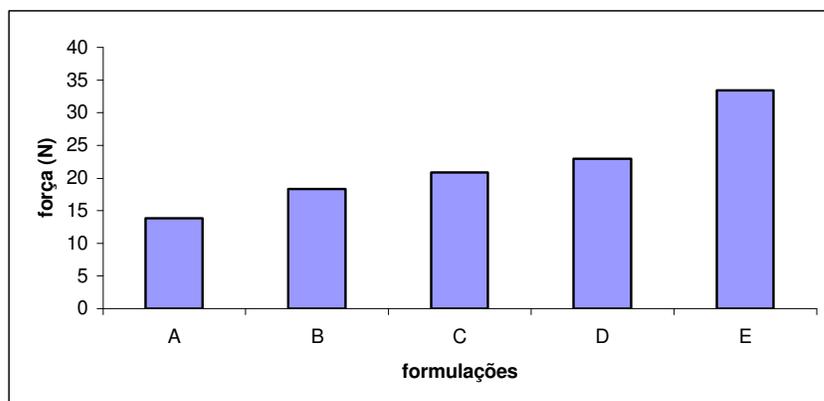


Figura 4.1 - Resistência à tensão das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).

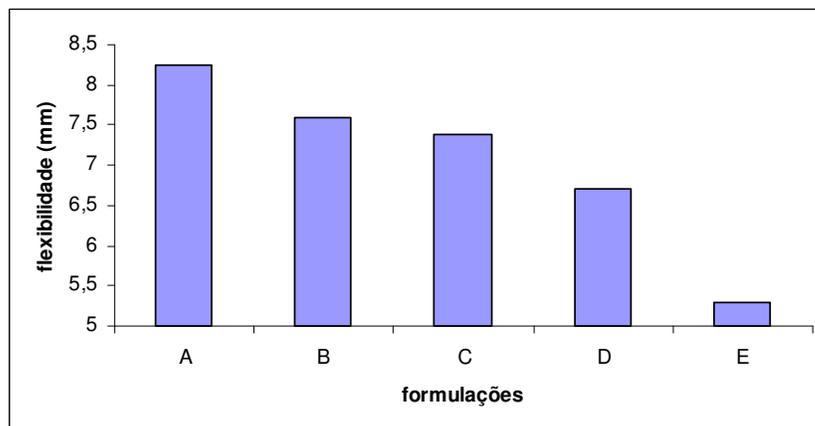


Figura 4.2 - Flexibilidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).

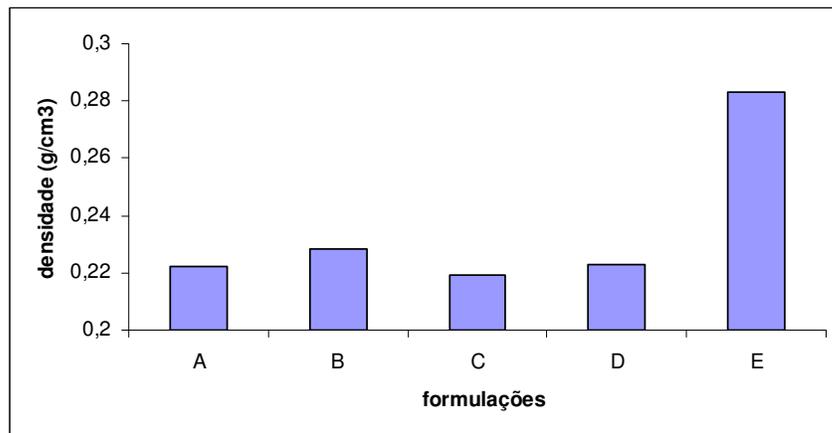


Figura 4.3 - Densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes quantidades de fécula (A, B, C, D e E).

A resistência à tensão das espumas variou de 13,83N a 33,45N, a flexibilidade variou de 5,30mm a 8,26mm e a densidade das espumas variaram de 0,22g/cm<sup>3</sup> a 0,28g/cm<sup>3</sup>. De acordo com a análise estatística de variância (ANOVA), houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as amostras em todos os parâmetros.

Os valores de resistência à tensão e densidade aumentaram com o aumento da quantidade de sólidos na massa, já a flexibilidade diminuiu com maior quantidade de fécula na massa. Isso ocorre, pois o ingrediente sólido, a fécula, é responsável por formar a estrutura física do material. O aumento da quantidade de sólidos no produto aumenta sua resistência, pois foi preciso uma maior quantidade de massa para fazer espuma completa com uma formulação com mais sólidos, o que contribuiu também para o aumento da densidade da espuma. A flexibilidade é inversamente proporcional à resistência. Tal resultado está de acordo com o estudo feito por Lawton; Shogren e Tiefenbacher (1999) que produziram espumas de amido de milho, batata e trigo com diferentes quantidades de sólidos na massa, e quanto maior foi a quantidade de sólidos, mais resistentes e menos flexíveis eram as espumas.

A formulação C foi escolhida para a continuação dos estudos, pois a massa apresentou a menor perda de produção e as espumas apresentaram uma boa combinação dos resultados mecânicos, uma baixa densidade associada a valores elevados de flexibilidade e resistência.

## 4.2. Resultados das formulações com diferentes plastificantes:

Nesta etapa do trabalho, procurou-se verificar a influência de diferentes plastificantes nas propriedades das espumas. Foram estudados os seguintes plastificantes: polietilenoglicol (PEG) com diferentes massas molares (300, 1500 e 6000) e poli (álcool vinílico) (PVA) nas mesmas quantidades.

Foi escolhido para estudo neste trabalho o polietileno glicol (PEG) com diferentes massas molares (300, 1500 e 6000), pois o PEG tem sido amplamente usado como plastificante em filmes comestíveis feitos de produtos naturais (amido, gelatina, proteína) com bom desempenho (PARRA et al, 2004).

Foi escolhido também para estudo neste trabalho o PVA, pois é um produto bastante conhecido pelas suas propriedades plastificantes e adesivas. É atóxico, sendo usualmente utilizado em embalagens para alimentos.

De acordo com a literatura, em todos os estudos sobre espumas de amido, somente o aditivo poli (álcool vinílico) (PVA) foi utilizado como plastificante (GLENN; ORTS e NOBES, 2001; SHOGREN; LAWTON e TIEFENBACHER, 2000 e 2002).

A formulação C contém o plastificante polietilenoglicol (PEG) 300 como plastificante.

Os resultados da estabilidade da massa e o percentual de perda da produção das diferentes formulações estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados dos testes de estabilidade das formulações com diferentes plastificantes.

Parâmetros	Formulações			
	PEG 300	PEG 1500	PEG 6000	PVA
Quantidade média de massa necessária para formar espuma completa (g)	30,31 <sup>a</sup> ± 0,8	30,09 <sup>a</sup> ± 0,6	31,66 <sup>a</sup> ± 0,1	31,54 <sup>a</sup> ± 0,2
Perda de produção (%)	12	52	34	12

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

A quantidade de carga adicionada para formar uma espuma completa variou de 30,09g a 31,66g, não havendo diferença significativa entre as amostras ( $p>0,05$ ) e a perda de produção variou de 12 a 52%. As formulações com PEG 300 e PVA apresentaram as menores perdas de produção, ambas com 12%, sendo essa perda de produção referente somente ao número de espumas incompletas.

A formulação com PEG 1500 foi a que apresentou uma maior perda de produção, formando espumas não somente incompletas mas também com rachaduras na superfície. Isso pode ter ocorrido devido o PEG 1500 não sair da espuma com a água durante o processo, estando presente praticamente na concentração original, mas movimentando-se junto à superfície. Isto pode ter ocasionado as trincas, pois o PEG pode facilitar a secagem da superfície, com as conseqüentes contrações e trincas. Já o PEG 6000 tem uma molécula muito maior que se mantém misturada à massa de amido e não se move a não ser muito lentamente e também, por ser uma molécula muito maior, bem aderida às de amido, ela não cristaliza com rapidez. Por esse motivo, o PEG 6000 apresentou menor perda de produção se comparado ao PEG 1500, não apresentando rachaduras nas espumas.

As características mecânicas das espumas obtidas pelas formulações estão apresentadas na Tabela 4.4. As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os resultados de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações com PEG 300, PEG 1500, PEG 6000 e PVA.

Tabela 4.4 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.

Parâmetros	Formulações			
	PEG 300	PEG 1500	PEG 6000	PVA
Resistência à tensão (N)	20,8 2 <sup>a, b</sup> ± 7	16,7 2 <sup>c</sup> ± 3	17,1 8 <sup>b, c</sup> ± 3	21,7 8 <sup>a</sup> ± 3

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.4 (continuação) - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.

Parâmetros	Formulações			
	PEG 300	PEG 1500	PEG 6000	PVA
Flexibilidade (mm)	4,59 <sup>a</sup> ± 0,3	4,91 <sup>a</sup> ± 0,3	4,58 <sup>a</sup> ± 0,3	4,70 <sup>a</sup> ± 0,3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23 <sup>a</sup> ± 0,02	0,22 <sup>a</sup> ± 0,01	0,23 <sup>a</sup> ± 0,01	0,23 <sup>a</sup> ± 0,02

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

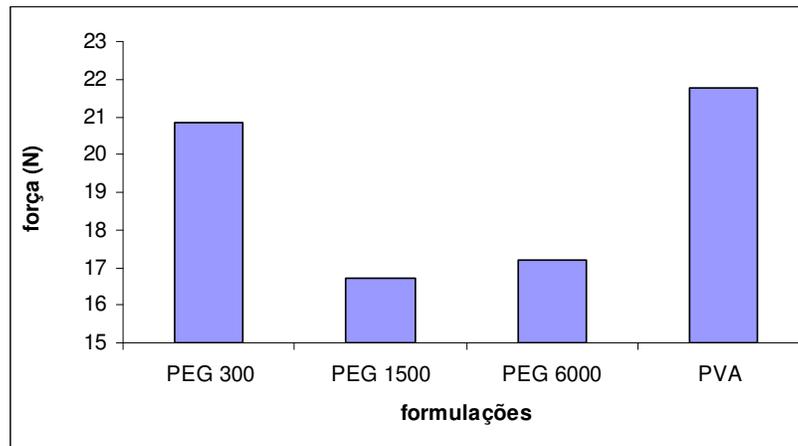


Figura 4.4 - Resistência à tensão das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.

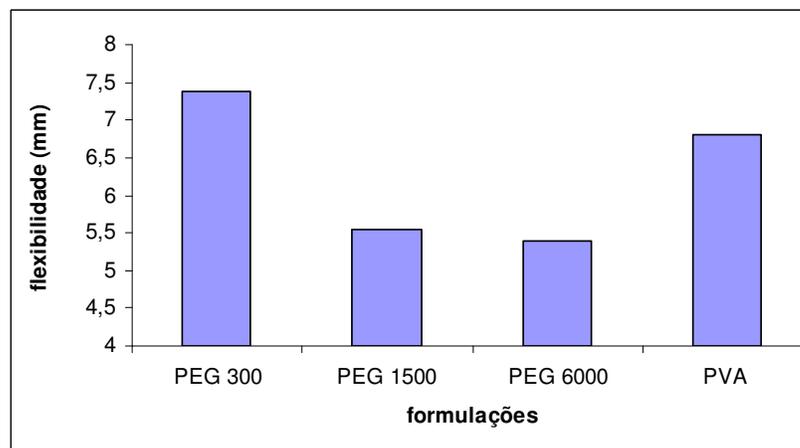


Figura 4.5 - Flexibilidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.

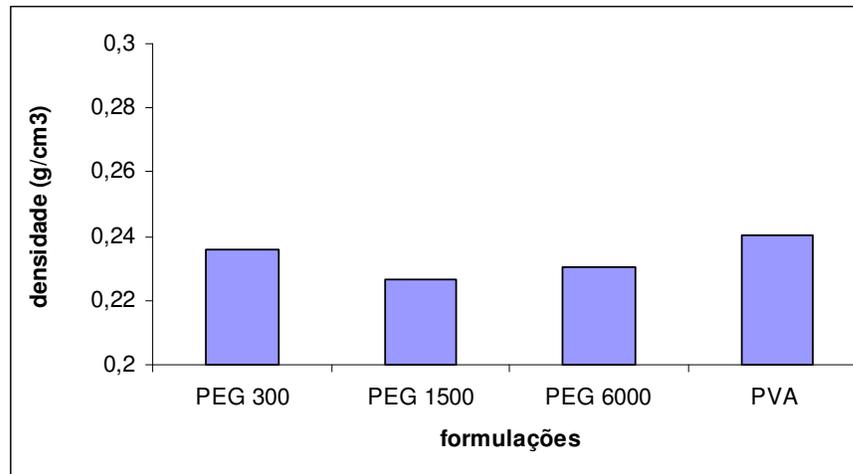


Figura 4.6 - Densidade das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes.

A resistência à tensão das espumas variou de 16,72N a 21,78N e de acordo com análise de variância ANOVA, apresentou diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre as amostras com diferentes plastificantes, a flexibilidade variou de 4,58mm a 4,91mm e conforme ANOVA, não houve diferença significativa entre as amostras ( $p < 0,05$ ). A densidade das espumas variou de 0,23 g/cm<sup>3</sup> a 0,26 g/cm<sup>3</sup> e também não apresentou diferença significativa entre as amostras.

Os plastificantes PEG 300 e PVA apresentaram espumas com melhores resultados de resistência à tensão, e a formulação com PEG 1500 apresentou o menor resultado de resistência à tensão, porém a maior flexibilidade. Segundo Rabello (2000), quando há interação entre o plastificante e o polímero há uma coesão global da estrutura do produto e tal homogeneidade propicia uma maior resistência mecânica na espuma. De acordo com essa afirmação, conclui-se que houve uma interação entre polímero-plastificante somente com os plastificantes PEG 300 e PVA, pois apresentaram maior resistência mecânica.

As espumas feitas com PEG 300 e PVA apresentaram resultados bem próximos em todos os parâmetros, não havendo diferença significativa entre as duas amostras. Esse resultado demonstra que, para a espuma de amido, podem ser utilizados tanto o PEG 300 como o PVA como plastificante.

Shogren et al (1998) estudaram espumas com e sem adição do aditivo poli (álcool vinílico) (PVA) e concluíram que o plastificante melhorou as

propriedades mecânicas das espumas, aumentando sua resistência e flexibilidade.

A confirmação dos resultados das análises mecânicas pode ser verificada por meio da análise da estrutura das espumas pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 4.7 apresenta a microscopia eletrônica de varredura das espumas obtidas pelas formulações com PEG 300, PEG 1500, PEG 6000 e PVA.

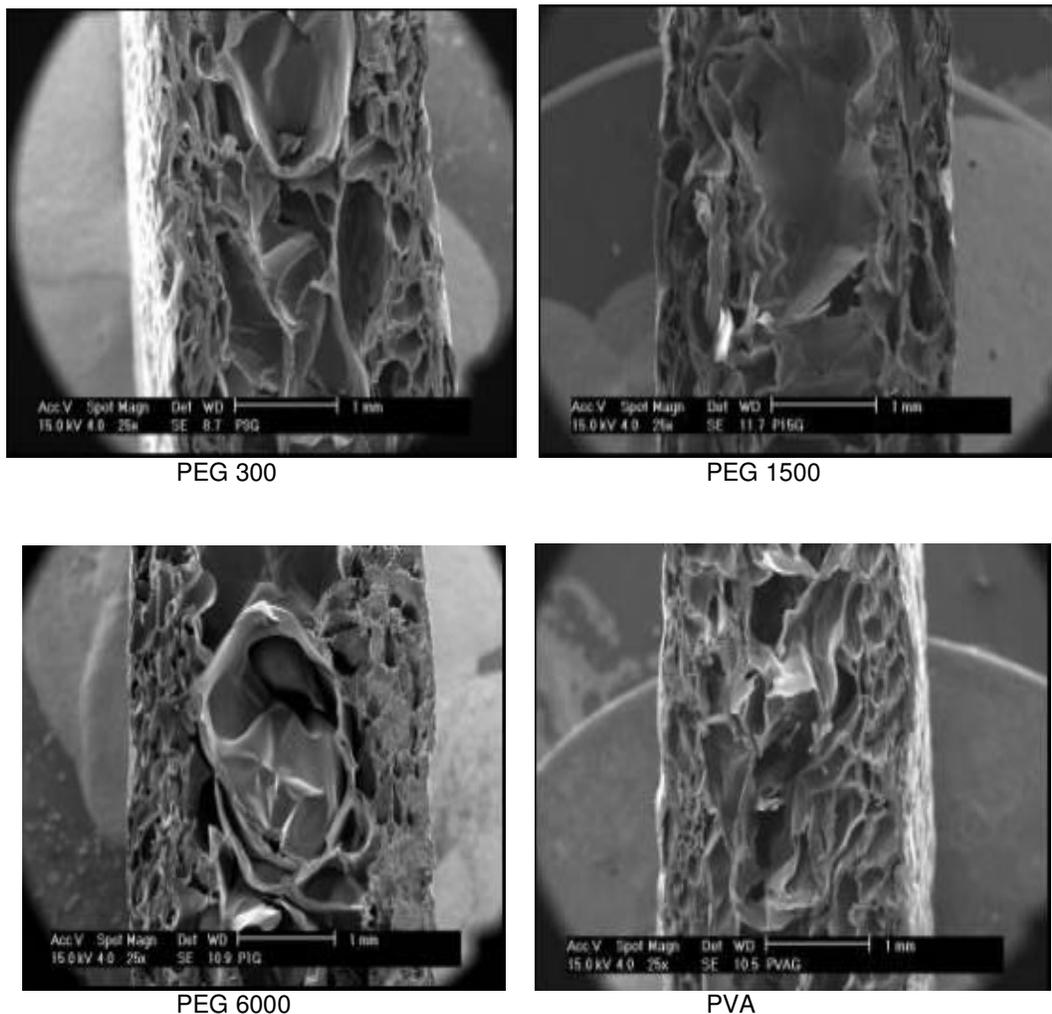


Figura 4.7 - Microscopia eletrônica de varredura das espumas obtidas pelas formulações com diferentes plastificantes com aumento de 25x.

Ao analisar o MEV (microscopia eletrônica de varredura) das espumas, pôde-se observar que a espuma obtida da formulação com PEG 1500 apresenta uma grande cavidade interna (buraco) em sua estrutura, fazendo

com que a espuma seja leve, flexível e com pouca resistência mecânica. A formulação com PEG 6000 também apresentou alvéolos internos grandes e sem uniformidade. Já as espumas feita com PEG 300 apresentaram alvéolos internos pequenos, o que deixa a estrutura mais coesa e propicia maior resistência mecânica.

Esse resultado está de acordo com Rabello (2000), que diz que quanto menor a molécula do plastificante, maior sua inserção na matriz polimérica e maiores seus efeitos. Isso pode ser observado nos plastificantes PEG, pois o que apresentou maior interação com o polímero foi o de menor massa molar (PEG 300).

A estrutura interna das espumas com PVA se apresentou mais uniforme e homogênea se comparada com PEG 300, isso pode ser explicado, pois, apesar do PVA ter maior massa molar do que o PEG 300, ele possui a propriedade de adesividade, o que fez com que os alvéolos ficassem mais unidos, homogêneos.

A formulação escolhida para a continuação dos estudos foi a feita com plastificante PVA, pois apresentou espumas com estrutura interna mais homogênea e bons resultados das propriedades mecânicas (resistência à tensão, flexibilidade e densidade). Apresentou também baixa perda de produção (12%).

A essa formulação foram adicionadas diferentes concentrações de cargas minerais na espuma, como o caulim, talco e  $\text{CaCO}_3$  para verificar a influência das mesmas sobre as propriedades mecânicas da espuma.

#### **4.3. Resultados das formulações com adição de cargas minerais:**

A formulação com plastificante PVA foi comparada com as formulações adicionadas de cargas minerais, como o  $\text{CaCO}_3$ , o caulim e o talco em diferentes quantidades. Os resultados da quantidade média de massa necessária para formar uma espuma inteira e o percentual de perda da produção estão apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7.

Tabela 4.5 - Resultados dos testes de estabilidade das formulações adicionadas com CaCO<sub>3</sub>.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	CaCO <sub>3</sub> 0,1%	CaCO <sub>3</sub> 0,5%	CaCO <sub>3</sub> 1%	CaCO <sub>3</sub> 5%	CaCO <sub>3</sub> 10%	CaCO <sub>3</sub> 20%	CaCO <sub>3</sub> 30%
Quantidade								
média de massa necessária para formar espuma completa (g)	31,54 <sup>d</sup> ± 0,2	27,27 <sup>a</sup> ± 0,1	27,28 <sup>a</sup> ± 0,0	27,27 <sup>a</sup> ± 0,0	29,25 <sup>b</sup> ± 0,5	29,13 <sup>b</sup> ± 0,1	29,91 <sup>c</sup> ± 0,3	32,01 <sup>e</sup> ± 0,8
Perda de produção (%)	12	14	20	20	22	11	44	22

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.6 - Resultados dos testes de estabilidade das formulações adicionadas com caulim.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	Caulim 0,1%	Caulim 0,5%	Caulim 1%	Caulim 5%	Caulim 10%	Caulim 20%	Caulim 30%
Quantidade								
média de massa necessária para formar espuma completa (g)	31,54 <sup>c</sup> ± 0,2	27,94 <sup>a</sup> ± 0,3	27,88 <sup>a</sup> ± 0,1	27,34 <sup>a</sup> ± 0,0	29,63 <sup>b</sup> ± 0,5	31,53 <sup>c</sup> ± 0,3	31,75 <sup>c</sup> ± 1	69,96 <sup>d</sup> ± 4
Perda de produção (%)	12	67	36	20	19	11	67	57

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.7 - Resultados dos testes de estabilidade das formulações adicionadas com talco.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	Talco 0,1%	Talco 0,5%	Talco 1%	Talco 5%	Talco 10%	Talco 20%	Talco 30%
Quantidade média de massa necessária para formar espuma completa (g)	31,54 <sup>c</sup>	28,08 <sup>a</sup>	28,20 <sup>a</sup>	29,94 <sup>b</sup>	30,48 <sup>c</sup>	29,19 <sup>b</sup>	27,58 <sup>b</sup>	48,89 <sup>d</sup>
	± 0,2	± 0,5	± 0,3	± 0,2	± 0,5	± 0,3	± 0,3	± 1
Perda de produção (%)	12	33	20	20	12	20	27	53

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Nas concentrações de 30%, as massas adicionadas de talco e caulim tiveram um aumento considerável na sua viscosidade. Isso fez com que a quantidade de massa necessária para formar uma espuma inteira aumentasse bastante. Este resultado está de acordo com Lawton; Shogren e Tiefenbacher (1999) que demonstraram que a quantidade de massa para formar espuma aumenta com o aumento da viscosidade. Quando a massa é muito viscosa, ela é mais resistente à expansão. Quanto às demais concentrações, a influência das cargas não foi conclusiva.

As características mecânicas das espumas obtidas pelas formulações sem carga e com cargas minerais estão apresentadas nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10. As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 apresentam os resultados de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas feitas com CaCO<sub>3</sub>, talco e caulim respectivamente, comparados com as espumas feitas sem adição de cargas minerais.

Tabela 4.8 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações adicionadas com CaCO<sub>3</sub>.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	CaCO <sub>3</sub> 0,1%	CaCO <sub>3</sub> 0,5%	CaCO <sub>3</sub> 1%	CaCO <sub>3</sub> 5%	CaCO <sub>3</sub> 10%	CaCO <sub>3</sub> 20%	CaCO <sub>3</sub> 30%
Resistência à tensão (N)	21,78 <sup>b</sup> ± 3	13,13 <sup>a,b</sup> ± 1	13,88 <sup>a,b</sup> ± 3	11,80 <sup>a</sup> ± 3	13,51 <sup>a,b</sup> ± 3	11,89 <sup>a</sup> ± 2	12,99 <sup>a</sup> ± 3	13,86 <sup>a,b</sup> ± 2
Flexibilidade (mm)	6,82 <sup>c</sup> ± 1	5,18 <sup>b</sup> ± 3	4,04 <sup>a,b</sup> ± 1	4,39 <sup>a,b</sup> ± 1	3,96 <sup>a,b</sup> ± 1	3,60 <sup>a,b</sup> ± 2	2,06 <sup>a</sup> ± 0,5	1,88 <sup>a</sup> ± 0,2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23 <sup>b</sup> ± 0,02	0,22 <sup>a</sup> ± 0,02	0,22 <sup>a</sup> ± 0,03	0,21 <sup>a</sup> ± 0,02	0,23 <sup>b</sup> ± 0,01	0,23 <sup>b</sup> ± 0,05	0,23 <sup>b</sup> ± 0,05	0,28 <sup>c</sup> ± 0,04

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.9 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações adicionadas com caulim.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	Caulim 0,1%	Caulim 0,5%	Caulim 1%	Caulim 5%	Caulim 10%	Caulim 20%	Caulim 30%
Resistência à tensão (N)	21,78 <sup>d</sup> ± 3	16,97 <sup>c</sup> ± 1	11,98 <sup>a,b</sup> ± 1	11,54 <sup>a</sup> ± 2	12,35 <sup>b</sup> ± 2	14,27 <sup>b,c</sup> ± 3	15,20 <sup>b,c</sup> ± 2	13,23 <sup>b</sup> ± 3
Flexibilidade (mm)	6,82 <sup>c</sup> ± 1	3,75 <sup>b,c</sup> ± 0,2	3,69 <sup>b,c</sup> ± 0,2	3,81 <sup>b,c</sup> ± 1	3,53 <sup>b,c</sup> ± 0,5	2,70 <sup>a,b</sup> ± 0,1	2,15 <sup>a,b</sup> ± 0,3	1,72 <sup>a</sup> ± 0,2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23 <sup>a,bc</sup> ± 0,02	0,23 <sup>a,b</sup> ± 0,01	0,22 <sup>a,b</sup> ± 0,03	0,22 <sup>a</sup> ± 0,01	0,24 <sup>b,c</sup> ± 0,01	0,25 <sup>c</sup> ± 0,01	0,27 <sup>d</sup> ± 0,01	0,41 <sup>e</sup> ± 0,05

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

Tabela 4.10 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas obtidas pelas formulações adicionadas com talco.

Parâmetros	Formulações							
	Sem carga	Talco 0,1%	Talco 0,5%	Talco 1%	Talco 5%	Talco 10%	Talco 20%	Talco 30%
Resistência à tensão (N)	21,78 <sup>c</sup> ± 3	19,28 <sup>c</sup> ± 2	14,57 <sup>a</sup> <sup>b</sup> ± 2	15,12 <sup>b</sup> <sup>c</sup> ± 0,6	12,51 <sup>a</sup> ± 3	13,38 <sup>a,b</sup> ± 2	13,92 <sup>a,b</sup> ± 1	12,54 <sup>a</sup> ± 1
Flexibilidade (mm)	6,82 <sup>c</sup> ± 1	5,22 <sup>c</sup> ± 1	4,81 <sup>b,c</sup> ± 1	4,36 <sup>b,c</sup> ± 1	3,88 <sup>a,b</sup> ± 0,4	2,49 <sup>a</sup> ± 0,5	2,34 <sup>a</sup> ± 0,4	1,49 <sup>a</sup> ± 0,2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23 <sup>a,b</sup> ± 0,01	0,23 <sup>a,b</sup> ± 0,01	0,22 <sup>a</sup> ± 0,01	0,24 <sup>b</sup> ± 0,01	0,24 <sup>b</sup> ± 0,01	0,23 <sup>a,b</sup> ± 0,01	0,25 <sup>c</sup> ± 0,00	0,39 <sup>d</sup> ± 0,02

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

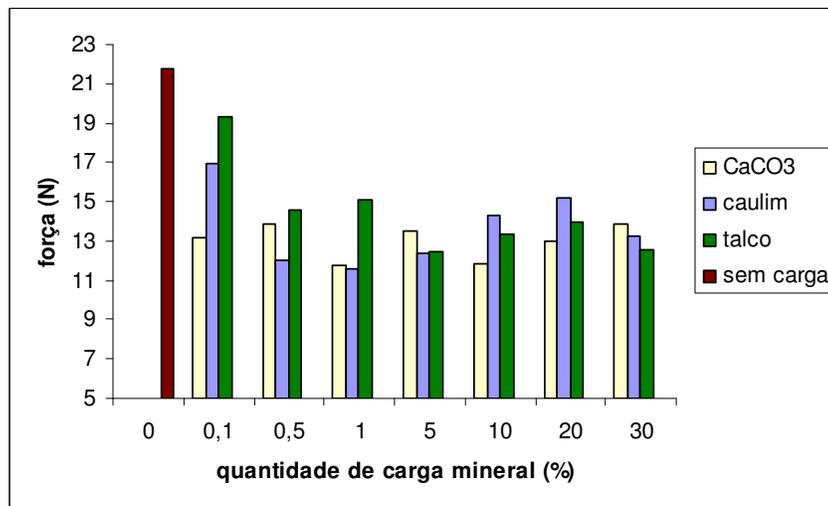


Figura 4.8 - Resistência à tensão das espumas feitas com a formulação sem carga e com adição de cargas minerais.

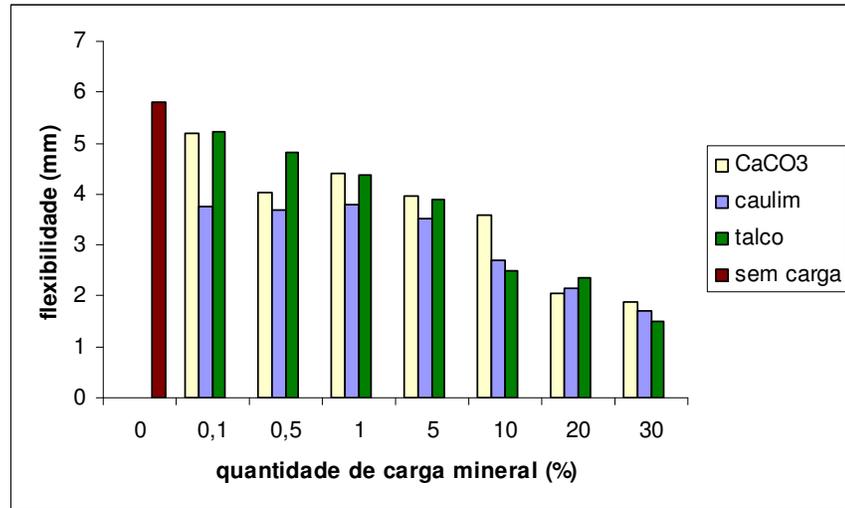


Figura 4.9 - Flexibilidade das espumas feitas com a formulação sem carga e com as formulações adicionadas de cargas minerais.

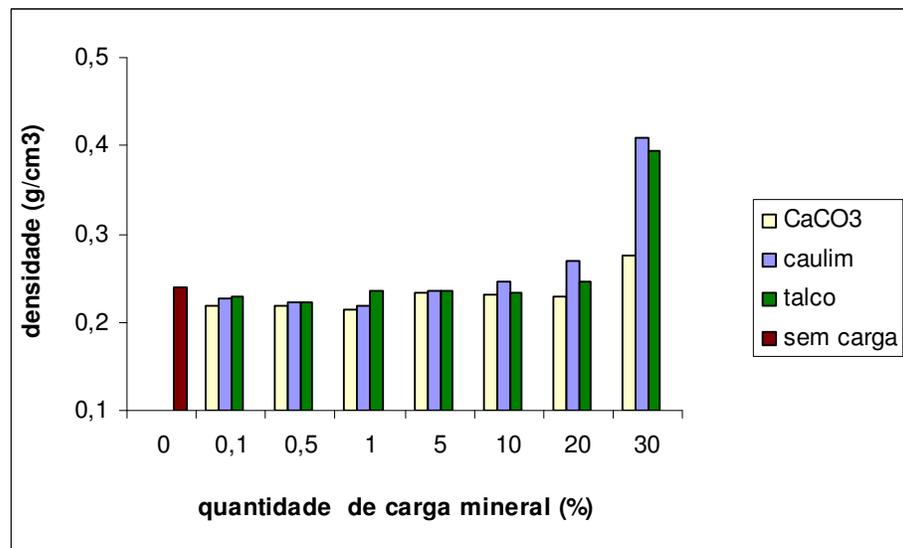


Figura 4.10 - Densidade das espumas feitas com a formulação sem carga e com as formulações adicionadas de cargas minerais.

A adição de cargas minerais diminuiu a resistência à tensão e a flexibilidade das espumas conforme a quantidade de carga adicionada. Segundo ANOVA, houve diferença significativa entre as amostras ( $p > 0,05$ ), tanto em relação aos tipos de cargas, quanto em relação as diferentes quantidades adicionadas. Quanto maior a quantidade de carga adicionada, menor foi a resistência das espumas. Tal comportamento ocorreu nos três tipos de cargas. Isso indica que não houve uma boa adesão entre as cargas e o polímero (fécula), ou seja, não houve formação de compósito. De acordo com

Rabello (2000), quando não há boa interação entre os componentes, surgem vazios na região interfacial, o que provoca a fragilização do material.

Nos trabalhos apresentados, há apenas a utilização de  $\text{CaCO}_3$  como carga nas espumas, caulim e talco ainda não foram citados na literatura. O caulim foi apenas adicionado em amido termoplástico, com bons resultados.

Espumas com  $\text{CaCO}_3$  apresentaram menores valores de resistência se comparada ao talco e ao caulim, isso pode ter ocorrido devido o  $\text{CaCO}_3$  possuir estrutura pontiaguda, que provoca rompimento dos alvéolos da espuma, deixando a espuma mais frágil.

A densidade das espumas variou de  $0,22\text{g/cm}^3$  a  $0,41\text{g/cm}^3$ . As formulações com maiores quantidades de carga adicionadas apresentaram um aumento consideravelmente na densidade das espumas.

Tais resultados estão de acordo com Glenn; Orts e Nobes (2001) que estudaram o efeito de  $\text{CaCO}_3$  nas propriedades das espumas feitas pelo processo de termo-expansão e observaram que houve aumento da densidade e diminuição da resistência mecânica e flexibilidade das mesmas. Shey et al (2006) fizeram espumas com amido de batata, milho e trigo com adição de  $\text{CaCO}_3$  e concluíram que a adição de carga diminuiu a resistência e a flexibilidade das espumas e isso ocorreu, pois o  $\text{CaCO}_3$  agiu como abrasivo na massa.

No entanto, Andersen e Hodson (1996) na patente US 5.545.450 desenvolveram espumas de amido com adição de no mínimo 50% de  $\text{CaCO}_3$  nas formulações e as espumas apresentam boa resistência mecânica.

Carvalho; Curvelo e Agnelli (2001) estudaram a utilização do caulim como carga reforçadora do amido termoplástico. Os compósitos foram preparados com amido de milho, glicerol e caulim nas concentrações de 10 até 60 partes de caulim por cem partes de amido (pph). Os compósitos com 50 pph de caulim apresentaram um aumento na força de tensão e na elasticidade, e a microscopia da superfície revelou forte ligação entre a carga e a matriz polimérica. Chen e Evans (2005) estudaram o amido termoplástico adicionado de caulim, montorilonita e hectorita. Por intermédio da análise de difração de raios-X, eles concluíram que tanto o caulim como a hectorita formaram compósito com o amido.

A não adesão entre os componentes pode ser observada na microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 que mostram as espumas feitas com a adição de  $\text{CaCO}_3$ , talco e caulim, respectivamente, em diferentes concentrações. Os círculos vermelhos mostram as imperfeições decorrentes à adição de cargas, como o acúmulo na superfície e buracos na estrutura da espuma.

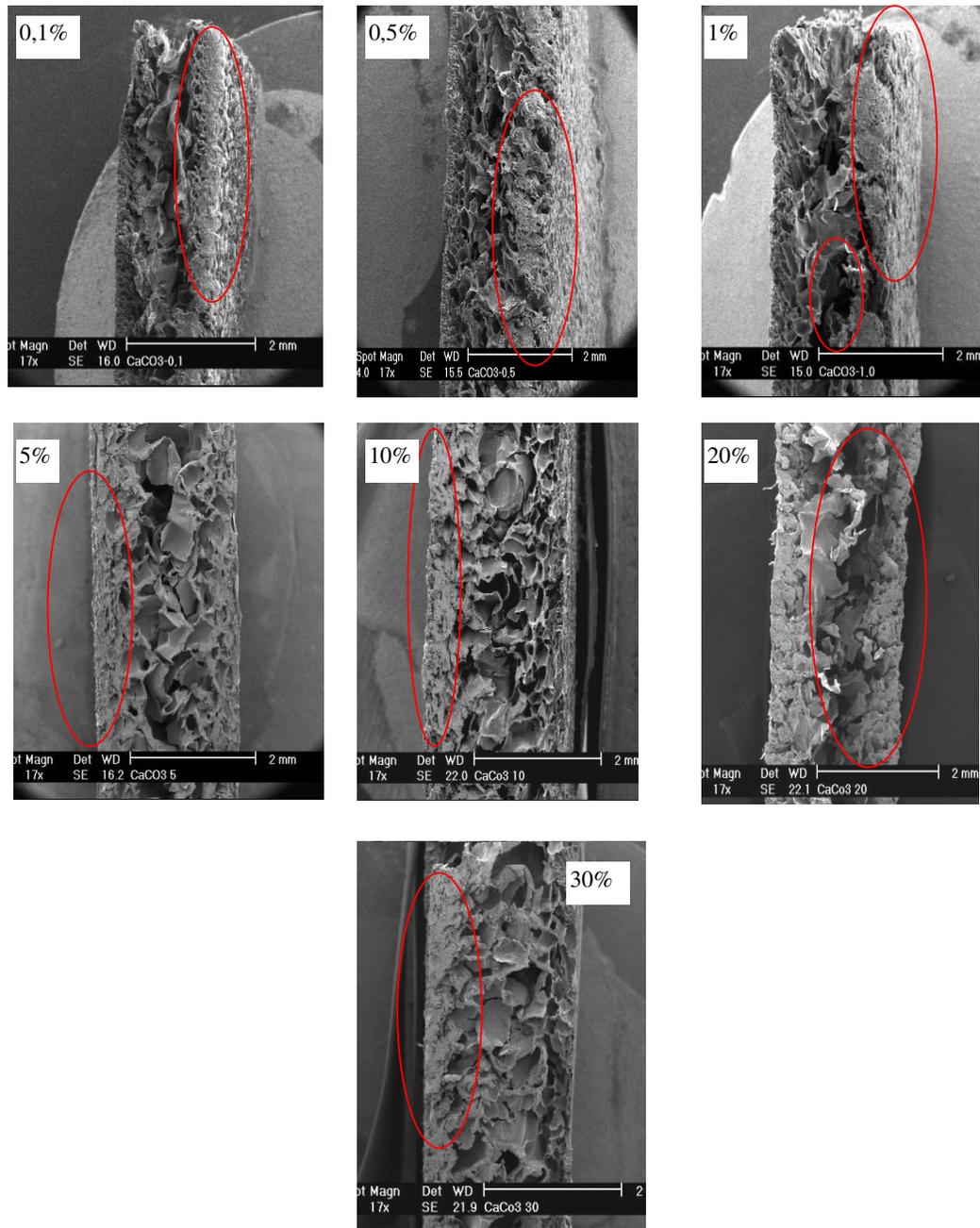


Figura 4.11 - Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com  $\text{CaCO}_3$  em diferentes concentrações com aumento de 17x.

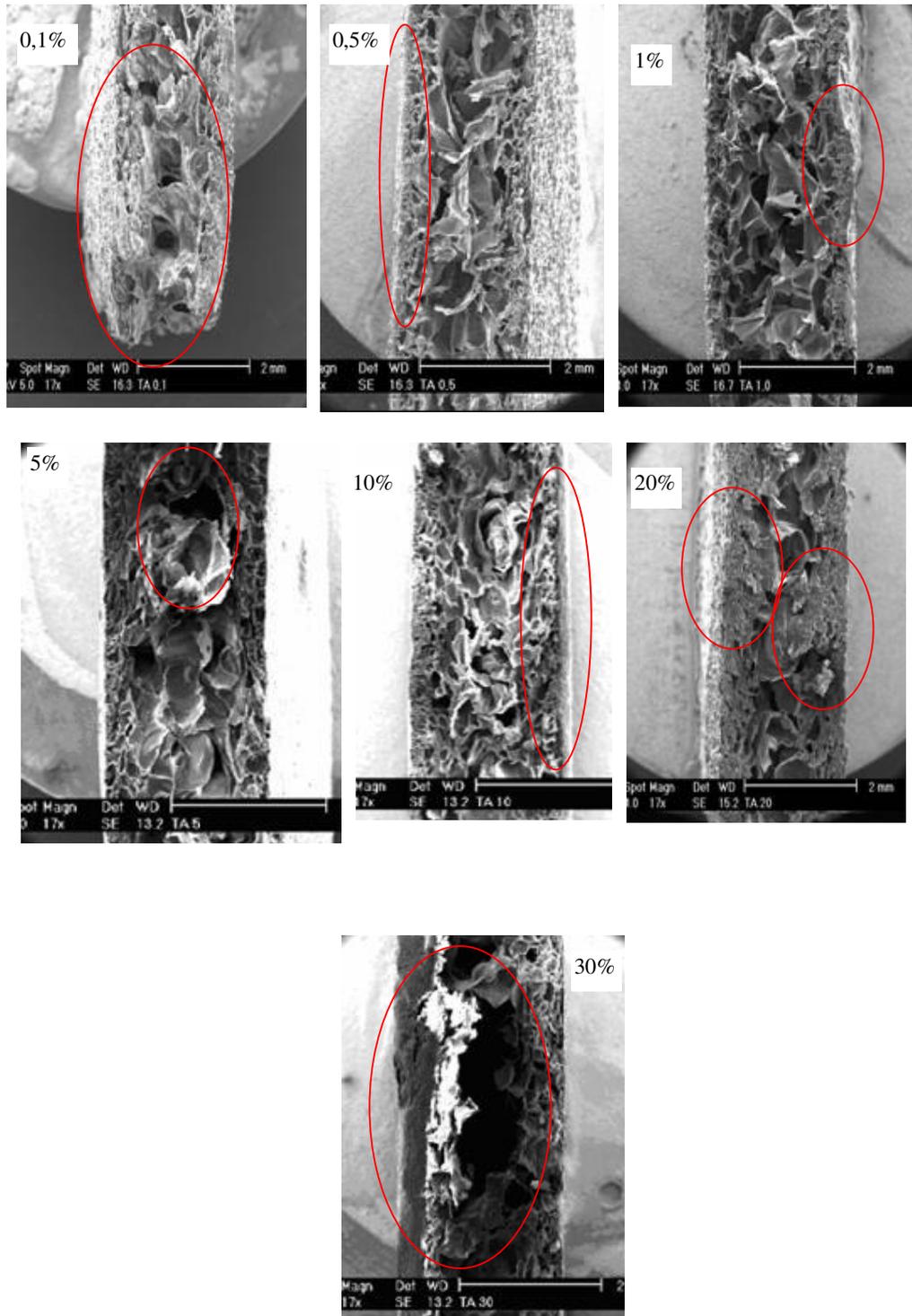


Figura 4.12 - Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com talco em diferentes concentrações com aumento de 17x.

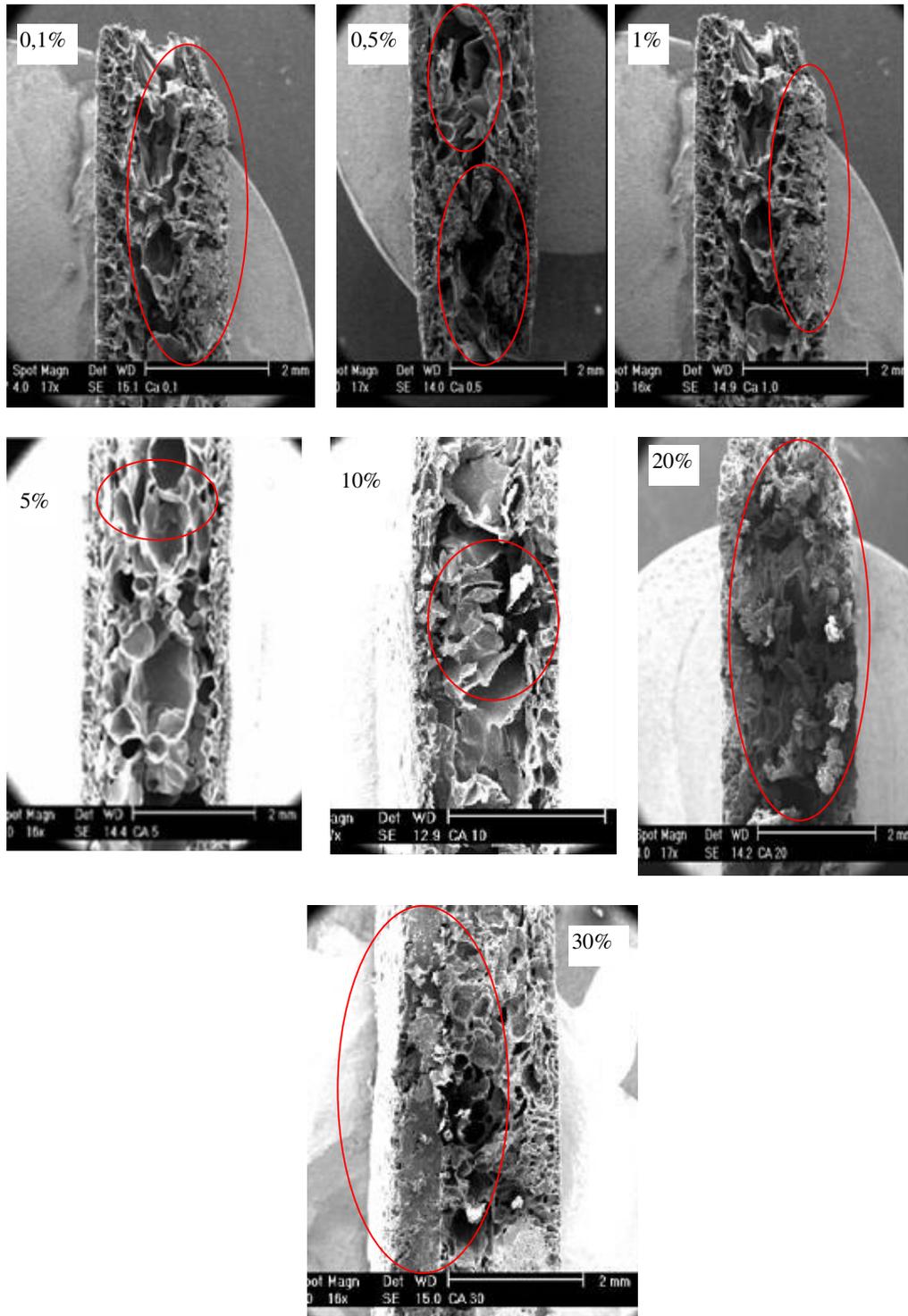


Figura 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura das espumas feitas com caulim em diferentes concentrações com aumento de 17x.

Nas imagens verifica-se um acúmulo das cargas inorgânicas na superfície das espumas independentemente da quantidade adicionada, indicando que não houve interação entre a carga e o polímero. Nota-se também que as espumas com a adição de cargas apresentam buracos na sua estrutura interna, e seus alvéolos não estavam homogêneos.

Com base nesses resultados apresentados, a formulação escolhida para a continuação dos testes foi aquela sem a adição de cargas minerais, pois apresentou espumas com estrutura interna mais homogênea, boa resistência à tensão, flexibilidade e densidade. Apresentou também baixa perda de produção (12%).

#### 4.4 Resultados das análises mecânicas da espuma de fécula comparadas com outras embalagens:

A espuma de fécula obtida da formulação que contém o plastificante PVA e sem a adição de cargas minerais foi comparada com outras embalagens usualmente utilizadas para alimentos. A Tabela 4.11 e as Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam os resultados de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das diferentes embalagens.

Tabela 4.11 - Resultados dos testes de resistência à tensão, flexibilidade e densidade das espumas de fécula comparadas às embalagens comerciais.

Parâmetros	Espuma de fécula	Poliestireno expandido	Papel cartão
Resistência à tensão (N)	21,78 <sup>a</sup> ± 4	25,89 <sup>a</sup> ± 5	6,84 <sup>b</sup> ± 2
Flexibilidade (mm)	6,82 <sup>a</sup> ± 2	8,43 <sup>a</sup> ± 1	6,84 <sup>a</sup> ± 2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,23 <sup>b</sup> ± 0,01	0,12 <sup>a</sup> ± 0,02	0,14 <sup>a</sup> ± 0,01

Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância.

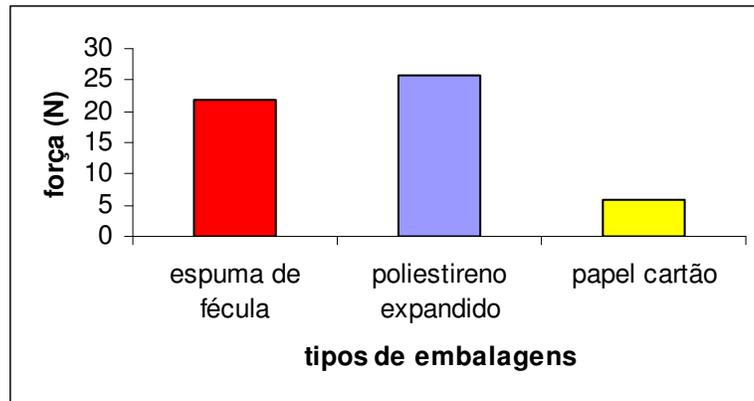


Figura 4.14 - Resistência à tensão da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão.

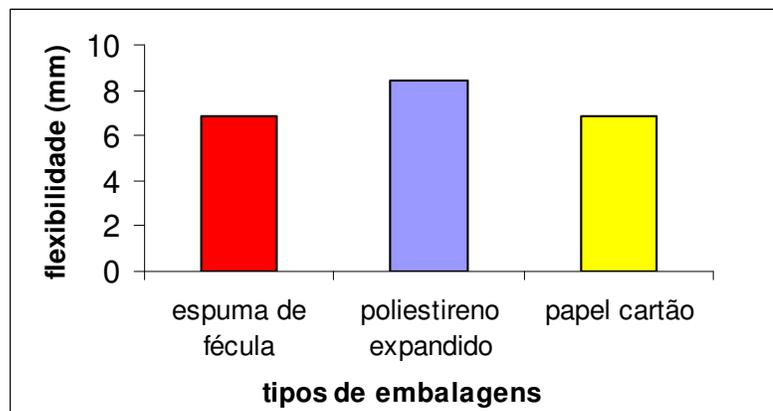


Figura 4.15 - Flexibilidade da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão.

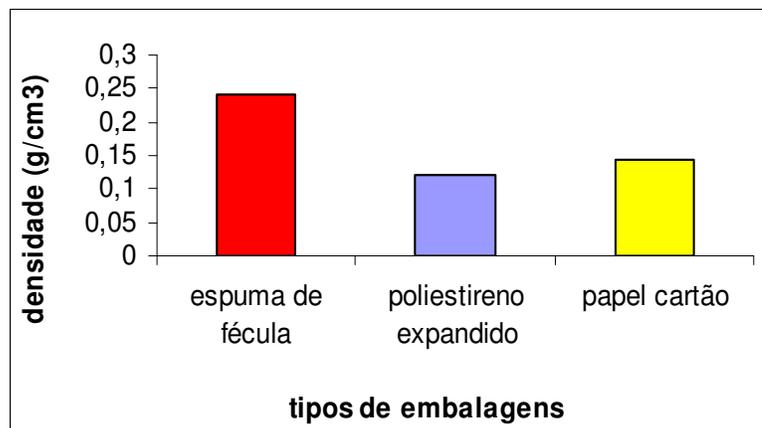


Figura 4.16 - Densidade da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão.

No resultado da análise de resistência à tensão, a espuma de fécula apresentou resistência de 21,78N, enquanto que o poliestireno expandido apresentou resistência de 25N e o papel cartão apenas 5N. De acordo com análise estatística (ANOVA), não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras de espuma de fécula e poliestireno expandido em relação à sua resistência.

Na análise de flexibilidade, a espuma apresentou 6,81mm, o poliestireno expandido 8,43mm e o papel cartão 6,84mm. De acordo com a ANOVA, não houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as três amostras.

Glenn; Orts e Nobes (2001) estudaram espumas feitas de amido de milho, trigo, batata e mandioca utilizando o processo de termo-prensagem e compararam as espumas com embalagens feitas de poliestireno expandido e papel cartão. No trabalho, as espumas de amido apresentaram menores valores de resistência à tensão e flexibilidade e maior densidade comparados com o poliestireno expandido e o papel cartão.

Na análise de densidade, a espuma de fécula apresentou densidade  $0,23 \text{ g/cm}^3$ , o poliestireno expandido  $0,12 \text{ g/cm}^3$  e o papel cartão  $0,14 \text{ g/cm}^3$ . Este resultado é melhor do que o obtido por Cha et al (2004) que estudou espumas feitas de amido de trigo e milho pelo processo de extrusão e comparou-as com o poliestireno expandido e as espumas de amido apresentaram densidade de quatro a oito vezes maiores que o poliestireno expandido.

Os resultados obtidos na caracterização mecânica dos diferentes materiais indicaram que as espumas de féculas possuem propriedades adequadas para o mercado, não apresentando diferença significativa entre os valores de resistência e flexibilidade, podendo substituir perfeitamente os materiais existentes no mercado de embalagens de alimentos.

Algumas espumas de fécula de mandioca obtidas no trabalho estão apresentadas na Figura 4.17.



Figura 4.17 – Espumas de fécula de mandioca armazenando alimentos.

#### **4.5 Teste de biodegradabilidade das espumas de fécula:**

As espumas previamente pesadas foram enterradas em vasos contendo terra preta, pó de xaxim e terra parda. A cada dois dias as espumas foram pesadas para se determinar a perda de massa durante o tempo em que ficaram enterradas. Foram enterradas também amostras de poliestireno expandido (isopor) para comparação. O resultado da perda de massa em função do tempo que a espuma e o isopor permaneceram enterrados no vaso é apresentado na Figura 4.18. Após 22 dias enterradas, as espumas se degradaram quase totalmente, sem deixar resíduos, ao contrário do isopor que permaneceu inalterado como mostra a Figura 4.19.

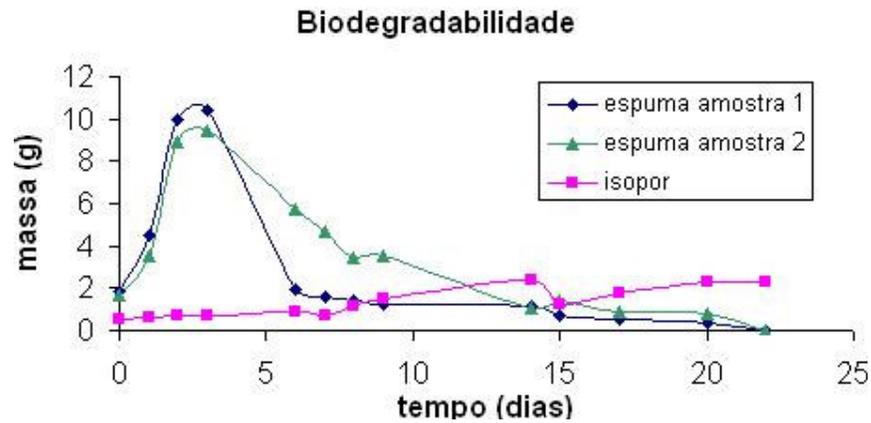


Figura 4.18- Massa da espuma e do isopor enterrados por 22 dias.



Figura 4.19 - Espuma de amido e isopor antes e após serem enterrados por 20 dias.

Conforme observado na Figura 4.18, as amostras de espuma de amido apresentam um aumento de massa a partir do primeiro dia enterrada e um pico entre o segundo e quarto dias, isso ocorre devido à absorção de água pela espuma. Após esse período há um declínio progressivo no peso das amostras, o que indica que está perdendo massa devido à ação dos microrganismos decompositores. Após 22 dias de análise, havia pouca quantidade de massa e ficou difícil encontrar as amostras no local enterrado, encerrando o período de análise. A amostra de poliestireno expandido (isopor) permaneceu intacta durante o período, aumentando sua massa devido à absorção de água.

Breslin (1998) estudou a degrababilidade das embalagens feitas de amido de milho, celulose e  $\text{CaCO}_3$  comercializada pela empresa americana Earthshell. Ele enterrou as amostras e analisou o solo em tempos pré

estabelecidos, examinando a quantidade de nutrientes e o teor de metais pesados. Ele constatou que as embalagens se degradaram em cerca de 3 semanas, não alterando a qualidade do solo. A degradação das embalagens também não alterou o crescimento de plantas no solo.

#### 4.6. Resultados da análise de citotoxicidade:

A Figura 4.20 apresenta o gráfico da viabilidade das células em contato com diferentes concentrações do extrato de amostra. Todas as amostras apresentaram comportamento semelhante ao controle negativo, ou seja, não apresentaram citotoxicidade.

O controle positivo apresentou índice de citotoxicidade  $IC_{50\%}$  de cerca de 34, significando que o extrato deste controle, na concentração de 34%, lesou 50% da população celular no ensaio, resultado de acordo com o previsto.

A colocação de aditivos na massa não provocou efeito tóxico nas espumas de fécula de mandioca, como pôde ser confirmado pelo ensaio *in vivo* de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

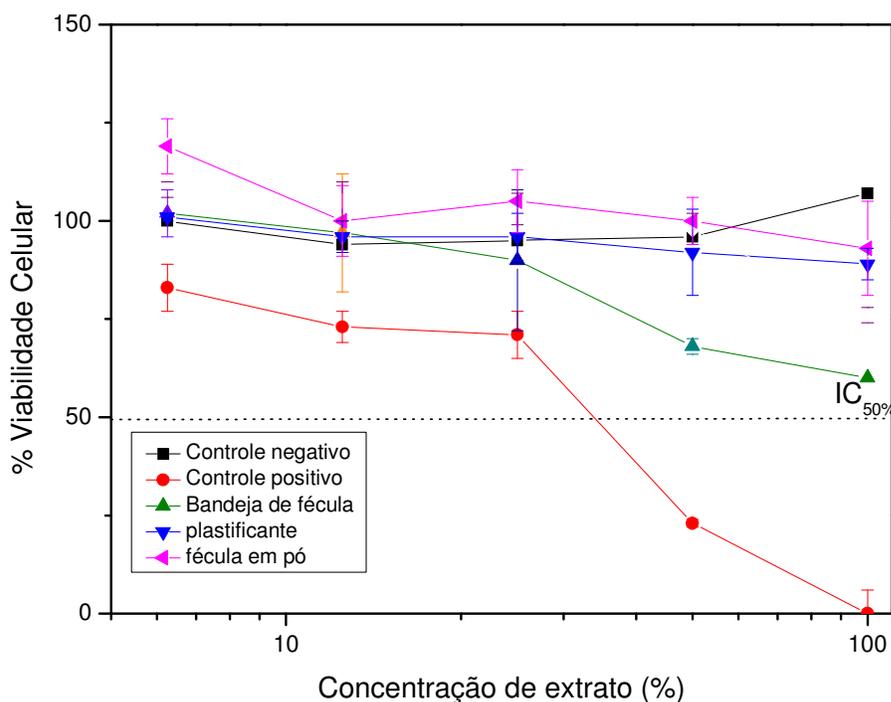


Figura 4.20 - Resultado da análise de citotoxicidade da espuma de fécula.

A embalagem está adequada para a utilização em alimentos, pois de acordo com a ANVISA, na Portaria SVS/MS nº 326, de 30 de julho de 1997, os materiais para embalagem de alimentos devem ser atóxicos, não devendo transmitir ao produto substâncias indesejáveis que excedam os limites aceitáveis pelo órgão competente.

#### 4.7. Resultados da análise de aceitabilidade da espuma de fécula:

Os resultados do teste para verificar a aceitação das espumas de amido pelos consumidores estão ilustrados nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, onde mostram os resultados da análise de aceitação quanto à aparência geral, resistência, confiabilidade e intenção de compra, respectivamente.

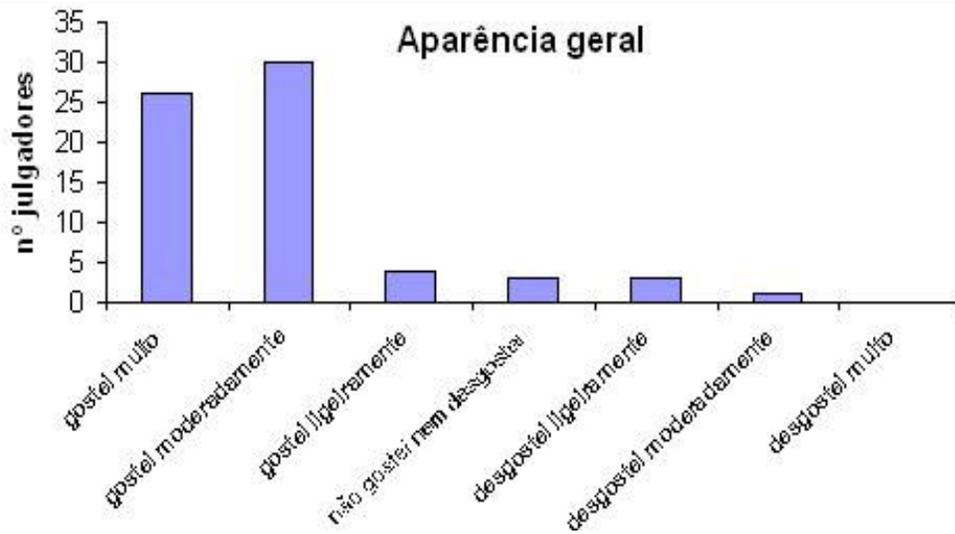


Figura 4.21 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à aparência geral do produto.

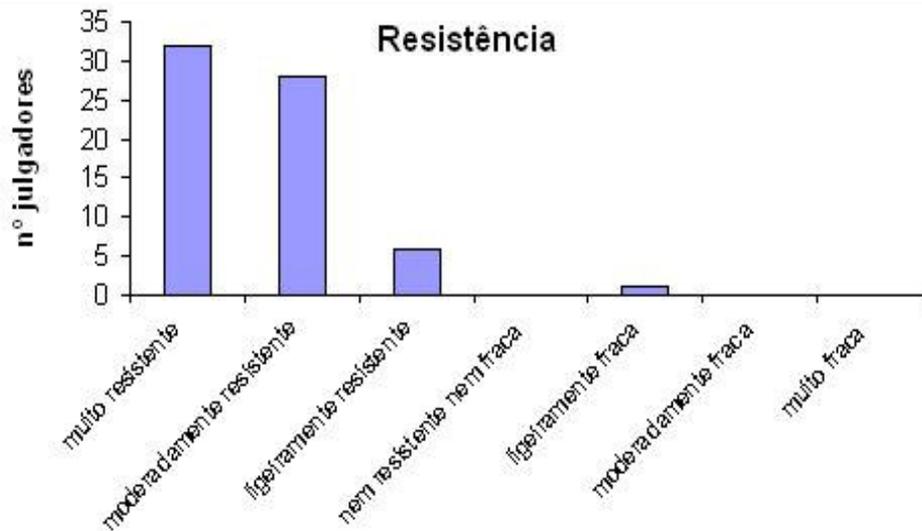


Figura 4.22 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à resistência do produto.

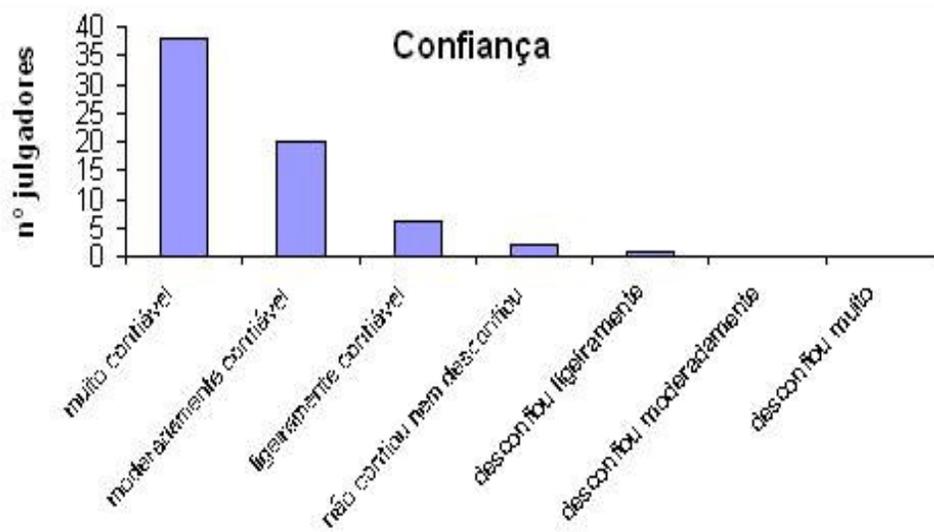


Figura 4.23 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à confiabilidade do produto.



Figura 4.24 - Resultado da análise de aceitação das espumas de amido referente à intenção de compra do produto.

Aparência é um atributo primário da qualidade dos alimentos e corresponde à cor, tamanho, formato do produto. Aparência é o primeiro atributo percebido pelo sentido humano e fornece a primeira impressão sobre o produto (KRAMER, 1972). Na avaliação da aparência, 36,2 % dos provadores gostaram muito da embalagem biodegradável, 35% gostaram moderadamente, 15,8% gostaram ligeiramente, 6,2% não gostaram nem desgostaram, 4,5% desgostaram ligeiramente, 1,7% desgostaram moderadamente e 0% desgostou muito. Os resultados indicaram que grande parte dos julgadores gostou muito e moderadamente da aparência das espumas. De acordo com os comentários feitos nas fichas de avaliação, o que não agradou muito os julgadores foi a coloração da espuma, que é meio amarelada devido ao processo de termoexpansão, e a preferência do consumidor é pela cor branca, principalmente para armazenamento de alimentos. Tal comentário refletiu na intenção de compra do produto, pois esse motivo que influenciou os julgadores que indicaram que provavelmente comprariam e que talvez comprassem ou não, segundo seus comentários.

A resistência é uma importante propriedade mecânica que garante a funcionalidade da espuma de amido como embalagem. Essa propriedade é responsável por manter o formato da embalagem intacto durante as etapas de armazenamento e distribuição (ZHOU; SONG; PARKER, 2006). Na avaliação da resistência da espuma de amido pelos provadores, 51,4% indicaram que a

espuma de amido é muito resistente, 37,9% indicaram que a espuma de amido é moderadamente resistente, 9% ligeiramente resistente, 0% nem forte nem fraca, 1,0% ligeiramente fraca, 0% moderadamente fraca e 0% muito fraca. Os comentários feitos pelos julgadores em relação à resistência do material é que ele parece ser mais resistente que o poliestireno expandido (isopor) e que por esse motivo confiam no produto para utilização de embalagem.

Na avaliação de confiança no produto, 50,8% dos provadores confiam muito no produto como embalagem, 33,3% confiam moderadamente, 7,9% confiam ligeiramente, 4,5% não confiam nem desconfiam, 1,1% desconfiam ligeiramente, 0,6% desconfiam moderadamente e 0% desconfiam muito.

Na avaliação da intenção de compra, 55,4% dos consumidores certamente comprariam o produto armazenado na espuma de amido, 34,5% provavelmente comprariam, 7,9% talvez comprassem, talvez não comprassem, 1,1% provavelmente não comprariam e 0,6% dos consumidores não comprariam o produto armazenado com a espuma de amido. Os comentários dos provadores quanto á intenção de compra é que eles comprariam a embalagem principalmente por ser biodegradável e ter uma preocupação ambiental.

De acordo com Ebreo, Hershey e Vining (1999), os consumidores usam de muitos critérios para selecionar os produtos na hora da compra. Preço, qualidade e prioridade de uso são alguns dos fatores que influenciam na decisão de compra e atualmente, atributos ambientais têm tido uma grande influência nessa decisão.

#### **4.8. Avaliação econômica das espumas de fécula:**

Foi feita uma estimativa do custo da espuma de fécula, somente do gasto com matéria-prima. O valor obtido foi comparado ao custo de venda de bandejas feitas de poliestireno expandido (isopor) e de papel cartão que estão no mercado. Vale lembrar que no preço da espuma de fécula não estão inclusos os preços de mão-de-obra, de produção e os impostos. Provavelmente, o valor da espuma de fécula, acrescido desses valores, pode

triplicar. Os valores dos preços das embalagens estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Preço da espuma de fécula comparada com embalagens de poliestireno expandido e papel cartão

	Bandeja de espuma fécula	Bandeja de poliestireno expandido	Bandeja de papel cartão
Preço (R\$)	0,044*	0,075**	0,069**

\* Valores sem custos de produção, mão de obra e impostos

\*\*Fonte: Rainha do Céu, 2007

O preço da espuma de fécula, portanto, ficará um pouco superior que as demais embalagens, porém, de acordo com a demanda, o preço da espuma de fécula pode diminuir.

Segundo Petersen et al (1999), os consumidores estão com maior consciência ecológica e por isso estão dispostos a pagar mais por um produto ecologicamente correto.

## 5. CONCLUSÕES

- Neste trabalho, foi desenvolvida uma embalagem tipo espuma utilizando a fécula de mandioca como principal componente. Foi obtida a espuma pelo processo de termo-expansão, onde uma massa de amido, água e aditivos é colocada dentro de um molde fechado aquecido. O vapor provoca a expansão da massa e os componentes sólidos formam uma estrutura porosa, a espuma.
- Foram analisadas formulações com diferentes quantidades de fécula, com diferentes plastificantes e com adição de cargas minerais.
- Os resultados indicaram que a quantidade de fécula influencia diretamente a viscosidade da massa. A formulação que apresentou uma menor perda de produção, ou seja, aquela que produziu menor quantidade de espumas incompletas foi a formulação com viscosidade intermediária. O ideal é que a massa de fécula seja fluida o suficiente para expandir a massa e tenha viscosidade suficiente para reter (prender) em sua estrutura o vapor de água gerado, formando alvéolos (bolhas) de tamanhos e distribuição uniformes, obtendo assim características de espuma. As maiores perdas de produção foram das formulações com os dois extremos de viscosidade (baixa e alta). As espumas fabricadas com quantidades elevadas de água na formulação expandem mais facilmente durante o processo, porém não possuem componentes sólidos em quantidade suficiente para formar a estrutura interna, formando espumas incompletas. Já as massas com menores quantidades de água há uma menor expansão da massa, havendo necessidade de mais material para sua fabricação.
- As espumas que apresentaram menor perda de produção também apresentaram boas características mecânicas, como a resistência à compressão, flexibilidade e densidade.
- Os plastificantes estudados foram os PEG com diferentes massas molares (300, 1500 e 6000) e o PVA. Dentre os PEGs, o que apresentou melhor interação com o polímero foi o de menor massa molar (PEG 300), pois as espumas com PEG 300 foram mais resistentes e mais

flexíveis que com os demais PEGs. Este resultado está de acordo com Rabello (2000), que diz que quanto menor a molécula do plastificante, maior sua inserção na matriz polimérica e maiores seus efeitos. As espumas produzidas com PVA apresentaram resultados semelhantes aos apresentados com PEG 300, sem diferença significativa entre as amostras, porém, ao analisar a estrutura interna das espumas por meio do MEV, verificou-se que as espumas com PVA apresentaram uma estrutura interna mais homogêna, com alvéolos menores e uniformes. Isso pode ter ocorrido devido o PVA ter propriedades adesivas, além das plastificantes.

- A adição de cargas minerais diminuiu a flexibilidade e a resistência à compressão das espumas conforme a quantidade de carga adicionada. Isso ocorreu com os três tipos de cargas ( $\text{CaCO}_3$ , caulim e talco). Isso indica que não houve uma boa interação entre as cargas e o polímero (fécula), ou seja, não houve formação de compósito. De acordo com Rabello (2000), quando não há boa adesão entre os componentes, surgem vazios na região interfacial, o que provoca a fragilização do material.
- As formulações com maiores quantidades de carga adicionadas apresentaram um aumento considerável na densidade das espumas. Isso ocorreu devido ao aumento da viscosidade da massa e conseqüentemente um aumento quantidade de massa adicionada ao molde.
- A não interação entre as cargas e o amido pode ser observada na microscopia eletrônica de varredura. Nas imagens verifica-se um acúmulo das cargas inorgânicas na superfície das espumas independentemente da quantidade adicionada, indicando que não houve interação entre a carga e o polímero. Nota-se também que as espumas com a adição de cargas apresentam buracos na sua estrutura interna, e seus alvéolos não estavam homogêneos.
- As espumas produzidas foram comparadas com embalagens feitas de poliestireno expandido e de papel cartão. As espumas de amido apresentaram boas características mecânicas, compatíveis com as comerciais.

- Foi realizada uma análise para verificar a aceitação do produto pelos consumidores. Os parâmetros avaliados foram: aparência, resistência, confiabilidade e intenção de compra. Os resultados indicaram que grande parte dos julgadores gostou muito e moderadamente da aparência das espumas, eles acham que a espuma de amido é muito resistente e confiam nela. Os comentários dos provadores quanto à intenção de compra é que eles comprariam a embalagem principalmente por ser biodegradável e ter uma preocupação ambiental.
- Tanto as espumas quanto seus ingredientes (fécula, plastificante) não apresentaram toxicidade.
- As espumas se degradaram totalmente em cerca de 20 quando enterradas.
- A espuma obtida a partir de fécula de mandioca pode ser usada como embalagem, substituindo materiais obtidos de fontes não renováveis. É um produto biodegradável, resistente, atóxico e bem aceito pelos consumidores.

Como resultados dessa tese temos:

- Sete trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais. São eles:

#### INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $\text{CaCO}_3$ E CAULIM NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS ESPUMAS DE AMIDO

Trabalho apresentado em pôster no 17 CBECIMAT, realizado no período de 11 a 15 de novembro de 2006 em Foz do Iguaçu.

#### MECHANICAL PROPERTIES OF STARCH FOAM WITH TALC AND $\text{CaCO}_3$ ADDITION

Trabalho apresentado em pôster no PPS, realizado no período de 27 a 31 de Maio de 2007 em Salvador.

#### INFLUENCIA DA ADIÇÃO DE CAULIM E $\text{CaCO}_3$ NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS ESPUMAS DE AMIDO.

Trabalho apresentado em pôster no 17 CBECIMAT (*Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*), realizado no período de 15 a 19 de novembro de 2006 em Foz do Iguaçu, PR.

## ADDITIVE INFLUENCE ON PROPERTIES OF CASSAVA STARCH FOAMS

Apresentado na forma de pôster no *Macro 2006 (World Polymer Congress/ 41 st International Symposium on Macromolecules)*, ocorrido na cidade do Rio de Janeiro, no período de 16 a 21 de julho de 2006.

## FILLER ADDITION INFLUENCE ON MECHANICAL PROPERTIES OF STARCH-BASED PACKAGING

Trabalho apresentado em pôster e publicado nos anais do *FBPol (French Brasillian Polymer)* realizado no período em abril de 2005 em Florianópolis, SC.

## EFFECTS OF CASSAVA FIBERS AND WHEAT FIBERS IN STARCH FOAMS PACKAGING

Trabalho apresentado em pôster e publicado nos anais do *PPS 2004 (Polymer Processig Society) Americas Regional Meeting* realizado no período de 7 a 10 de novembro de 2004 em Florianópolis, SC.

## FABRICAÇÃO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE ESPUMA DE FÉCULA DE MANDIOCA.

Trabalho apresentado em pôster e publicado nos anais do *XV COBEQ (Congresso Brasileiro de Engenharia Química)* realizado no período de 26 a 29 de setembro de 2004 em Curitiba, PR.

- Um trabalho publicado em revista científica internacional:

CARR, L.G.; PONCE, P.; PARRA, D.; LUGAO, A.B.; BUCHLER, P.M. Influence of fibers on the mechanical properties of starch-foams based for thermal pressed products. **Journal of Polymers and the Environment**, v 14, issue 2, p. 179-183, 2006.

- Cinco patentes nacionais e duas internacionais depositadas, cujos títulos e números estão descritos abaixo:

PI 0502338-6 Formulação para produção de espumas de amido resistentes à água e a ciclos de resfriamento, congelamento e descongelamento;

PI 0601119-5 Processo de adesão para substratos de amido e seus derivados;

PI 0603932-4 Espumas de Amido resistentes à temperaturas correspondentes a forno doméstico, forno de indústria alimentícia e forno doméstico de microondas;

MU 8502914-9 Dispositivo aplicado ao processo de impermeabilização de espumas de amido;

MU 8503120-8 Processo de Impermeabilização de substratos biodegradáveis;

PCT/BR 2006/00011516.06.2006 Composition for producing starch foam resistant to moisture and freeze-thaw cycles;

PCT/BR 2007/00007020.03.2007 Composition for producing starch foam resistant to industrial, domestic and microwave temperature oven.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA, Disponível em < [http: www.abam.org.br](http://www.abam.org.br)>, acesso em dezembro de 2006.

ALTIERI, P.A. **Expanded starch based shaped products and the method of preparation thereof.** US EP 0.712.883 A1. 1996.

AMANTE, E. R. **Caracterização de amidos de Variedades de Mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) e de Batata doce (*Ipomoea batatas*).** 109p. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – Universidade de Viçosa, Viçosa, 1986.

ANDERSEN, P.J.; HODSON, S.K. **Molded articles having an inorganically filled organic polymer matrix.** US 5.545.450. 1996.

ANDERSEN, P.J.; HODSON, S.K. **Systems for molding articles which include a hinged starch bound cellular matrix.** US 5.705.203. 1998.

ANVISA – AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA, Disponível em < [http: www.anvisa.org.br](http://www.anvisa.org.br)> acesso em janeiro de 2007.

ARYEE, F.N.A.; ODURO, I.; ELLIS, W.O.; AFUAKWA, J.J. The physicochemical properties of flour samples from the roots of 31 varieties of cassava. **Food Control**, v 17, p. 916-922, 2006.

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

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M.N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. Volume 3. São Paulo: Atheneu, 1998.

BELEIA, A.; BUTARELO, S.S.; SILVA, R.S.F. Modeling of starch gelatinization during cooking of cassava (*Manihot esculenta Crantz*). **Food Science and Technology**, v 39, p. 399-404, 2006.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Química no processamento de alimentos**. 2ª Edição. São Paulo: Varela, 1992.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2ª Edição. São Paulo: Varela, 1995.

BRESLIN, V.T. Degradation of starch calcium carbonate disposable packaging in a solid waste composting facility. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v 6, p. 197-185, 1998.

CARR, L.G.; PONCE, P.; PARRA, D.; LUGAO, A.B.; BUCHLER, P.M. Influence of fibers on the mechanical properties of starch-foams based for thermal pressed products. **Journal of Polymers and the Environment**, v 14, issue 2, p. 179-183, 2006.

CARVALHO, A.J.F. **Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: preparação, caracterização e estudo do efeito dos plastificantes e reforço**. 2002. 140p. Tese de doutorado em Engenharia - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CARVALHO, A.J.F.; CURVELO, A.A.S.; AGNELLI, J.A.M. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. **Carbohydrates Polymers**, v 45, p. 189-194, 2001.

CARVALHO, A.J.F.; ZAMBON, M.D.; CURVELO, A.A.S.; GANDINI, A. Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites – 1. Influence of plasticizer and fiber content. **Polymer Degradation and Stability**, v 79, p. 133-138, 2003.

CEREDA, M. P. **Resíduos da Industrialização da Mandioca no Brasil**. São Paulo: Editora Paulicéia, 1994.

CHA, J.Y.; CHUNG, D.S.; SEIB, P.A.; FLORES, R.A., HANNA, M.A. Physical properties of starch based foams as affected by extrusion temperature and moisture content. **Industrial Crops and Products**, vol 14, p. 23-30, 2001.

CHEN, B.; EVANS, R.G. Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v 61, p. 455-463, 2005.

CONCEIÇÃO, A. J. **A mandioca**. São Paulo: Nobel, 1983.

DA RÒZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A.A.S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v 63, p. 417-424, 2006.

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.

DEBET, M.; GIDLEY, M.J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids. **Carbohydrate Polymers**, v 64, p. 452-465, 2006.

DELLA TORRE, J.C.; RODAS, M.A.B.; BADOLATO, G.G.; TADINI, C.C. Perfil sensorial e aceitação de suco de laranja pasteurizado minimamente processado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v 23, p. 105-111, 2003.

EARTHSHELL CORPORATION, Disponível no site < [http: www.earthshell.com](http://www.earthshell.com)>, acesso em dezembro de 2006.

EBREO, A.; HERSHEY, J.; VINING, J. Reducing solid waste. **Environment and Behavior**, v 31, p. 107-135, 1999.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Disponível em: <<http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>> acesso em janeiro 2007.

FANG, Q.; HANNA, M.. Characteristics of biodegradable Master-Bi starch base foams as affected by ingredient formulation. **Industrial Crops and Products**, v 13, p. 219-227, 2001.

FERREIRA, V.L.P. **Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos**. Campinas: SBCTA, 2000, 127 p.

GLENN, G.M.; IRVING, D.W. Starch based microcelular foams. **Cereal chemistry**, v 72, n2, p. 155-161, 1995.

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

GOMBRICH, E.H. **A história da arte**. 15<sup>o</sup> edição. Rio de Janeiro: Editora LTC S.A., 1993.

HOSENEY, R. **Principles of Cereal: Science and Technology**, 2<sup>a</sup> edição, USA: American Association of Cereal Chemists, 1999.

HARADA, J.. **Embalagens para alimentos**. São Paulo, junho de 2005. Anais do Seminário da Sociedade Brasileira de Polímeros sobre “Processamento embalagens poliméricas”, São Paulo, 2005.

HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous materials made from starch. **Chemical and Engineering Technology**, v 27, p. 580-584, 1998.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, Disponível em [www.ibge.org.br](http://www.ibge.org.br), acesso em dezembro de 2005.

ITAL – INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades, Apostila, 2002, 267p.

KRAMER, A. Texture: definition, measurement and relation to other attributes of food quality. **Food Technology**, p. 34-39, 1972.

LACOURSE, N.L.; ALTIERI, P.A. **Biodegradable packaging material and the method of preparation thereof**. US 4.863.655, 1989.

LACOURSE, N.L.; ALTIERI, P.A. **Biodegradable shaped products and the method of preparation thereof**. US 5.043.196, 1991.

LAWTON, J.W.; SHOGREN, R.L.; TIEFENBACHER, K.F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal chemistry**, v 75, n5, p. 682-687, 1999.

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

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Extração da fécula retida no resíduo fibroso do processo de produção de fécula de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v 20, n. 1, 2000.

LIMA, J. W. C. **Análise ambiental: Processo produtivo de polvilho em indústrias do extremo sul de Santa Catarina**. 2001. 149 p. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Produção - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

LÖRCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v 59, p. 245-249, 1998.

MA, X.F.; YU, J.G.; KENNEDY, J.F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v 62, p 19-24, 2005.

MA, X.F.; YU, J.G.; WANG, N. Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v 67, p. 32-39, 2007.

MAGALHÃES, M.A. Tempo de degradação dos materiais descartados no meio ambiente, disponível no site <http://www.redeambiente.org.br/Opiniaio.asp?artigo=147>, acesso em maio de 2007.

MANO, E.B; MENDES, L.C. **Introdução a polímeros**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blucher, 1999. 191p.

MATSUI, K.N. 2002. 125 p. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir do bagaço de mandioca**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002

MATSUI, K.N; LAROTONDA, F.D.S.; PAES, S.S; LUIZ, D.B; PIRES, A.T.N.; LAURINDO, J.B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. **Carbohydrates Polymer**, v 55, p. 237-243, 2004.

MISHRA, S.; RAI, T. Morphology and functional properties of corn, potato and tapioca starches. **Food hydrocolloids**, v 20, p. 557-566, 2006.

MOHANTY, A.K.; MIRSA, M.; DRZAL, T. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of Polymers and the Environment**, v 10, p. 19-26, 2002.

MOORE, G. R. P. **Amido de milho e mandioca na produção de Maltodextrinas**. 2001. 85p. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MURATORE, G.; DEL NOBILE, M.A.; BUONOCORE, G.G.; LANZA, C.M.; ASMUNDO, C.N. The influence of using biodegradable packaging films on the quality decay kinetic of plum tomato (*Pomodoro Datterino*). **Journal of Food Engineering**, v 67, p. 393-399, 2005.

NARAYAN, R.; BLOEMBERGEN, S.; LATHIA, A. **Method of preparing biodegradable modified starch moldable products and films**. US 5.869.647, 1999.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GIMARÃES, T.R. Mechanical properties of polypropylene and organophilic montmorillonite nanocomposites. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v 16, p. 136-140, 2006.

PANCERA, S.M. **Estudo das interações entre enzimas e polímeros: efeito do PEG na atividade e na conformação estrutural de enzimas**. 2006. 112p. Tese de Doutorado em Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T.; VANDENBERGHE, L. P. S.; MOHAN, R. Biotechnological potencial of agro-industrial residue II: cassava bagasse. **Bioresource Technology**, v 74, p. 81-87, 2000.

PARRA, D.F.; TADINI, C.C; PONCE, P.; LUGÃO, A.B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v 58, p. 475-481, 2004.

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

PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BETELSEN, G.; LAWTER, M.; OLSEN, M.B.; NILSSON, N.I.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Food Science and Technology**, v 10, p. 52-68, 1999.

PIVA, A.M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**, São Paulo: Editora Artliber, 2005, 171p.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**, São Paulo: Editora Artlibler, 2000, 242p.

RAINHA DO CEU LTDA, Disponível no site <http://www.rainhadoceu.com.br/produtos.asp?produto=955>, acesso em maio de 2007.

ROSA, D. S., FILHO, R.P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**, Itatiba: Editoras Moara e Universitária São Francisco, 2003.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas: Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**, volume 2, São Paulo: Editora Buchler, 1975, 693p.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas: Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**, volume 3, São Paulo: Editora Buchler, 1992, 929p.

SINDICATO DAS INDÚSTRIAS DE MANDIOCA DO PARANÁ. Disponível em: [www.rondonet.com.br/~mandioca](http://www.rondonet.com.br/~mandioca). Acesso em agosto de 2006.

SHEY, J.; IMAM, S.H.; GLENN, G.M.; ORTS, W.J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex, **Industrial Crops and Products**, v 24, p. 34-40, 2006.

SHOGREN, R.L.; LAWTON, J.W.; DOANNE, W.M.; TIEFENBACHER, F.K. Structure and morphology of baked starch foams, **Polymer**, v 39, n25, p. 6649-6655, 1998.

SHOGREN, R.L.; LAWTON, J.W.; TIEFENBACHER, F.K. **Method for producing disposable thin-walled molded articles**. US 6.146.573, 2000.

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

THARANATHAN, R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Food Science and Technology**, v 14, p. 71-78, 2003.

TUNG, M.A.; BRITT, I.J. Food material science and food process engineering: keys to product quality and safety. **Food Research International**, v 28, p. 101-108, 1995.

VILELA, E. R.; FERREIRA, M. E. Tecnologia de produção e utilização do amido de mandioca. **Informe Agropecuário**, v 13, n.145, p. 69-74, 1987.

VILPOUX, O.; AVEOURUS, L. Plásticos a base de amido In.: **Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas**, São Paulo: Cargill, 2003, 711p.

YOSHIGA, A. **Estudo do composto PVC reciclado/CaCO<sub>3</sub> em pastas vinílicas**, 2004. 211p. Tese de doutorado em Engenharia - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewables resources. **Progress in Polymer Science**, v 31, p. 576-602, 2006.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**, São Paulo: Editora ABPOL, 2005, 350p.

WIKIPÉDIA, Disponível no site <http://www.wikipedia.org/wiki>, acesso em abril de 2007.

ZHOU, J.; SONG, J.; PARKER, R. Structure and properties of starch based foams prepared by microwave heating from extruded pellets. **Carbohydrates Polymers**, v 63, p. 466-475, 2006.

ZITNY, R.; SESTAK, J.; TSIAPOURIS, A.; LINKE, L. Modelling of thermal pressure forming of starch based material. **Journal of food engineering**, v 52, p. 375-385, 2002.