



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Desenvolvimento de espumas de amido de mandioca incorporadas com coproduto do beneficiamento do arroz para utilização como embalagens

Autor: Elaine Menegat Longhi

Orientadoras: Prof. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, dezembro de 16

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais pelo apoio e compreensão, especialmente nos anos da graduação. Agradeço por terem me inspirado a buscar meus objetivos, confiarem em minhas escolhas e terem me dado a chance de começar de novo quando precisei.

Agradeço às minhas irmãs, minhas melhores amigas e maiores exemplos. Obrigada por abrirem tantas portas, a vida de caçula é mais fácil, hoje eu sei e admito.

Ao Gui, pelos melhores anos da minha faculdade. Mesmo não estando sempre juntos, tua presença sempre me inspirou e me fez buscar ser algo melhor. Obrigada pela franqueza e companheirismo do dia a dia.

Aos meus colegas de turma, amizade que eu quero levar comigo para sempre. Já passei por tantas turmas e nunca achei nada comparável, podem ter certeza. Obrigada pela parceria nos estudos de última hora e comemorações de final de semestre.

Às minhas orientadoras, professoras Isabel Cristina Tessaro e Jordana Corralo Spada, pela paciência, dedicação e confiança durante a execução deste trabalho. À mestrande Caroline Machado por todos os ensinamentos e à bolsista de iniciação científica Vanessa Abdalla pelo apoio ao longo do estudo.

A todos que contribuíram para que eu completasse essa etapa da minha vida, também fica minha gratidão.

Resumo

A grande quantidade de resíduo gerada pelo descarte de embalagens não-biodegradáveis é uma questão que desperta preocupação e tem estimulado a pesquisa de novos materiais para a produção de embalagens biodegradáveis. Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de espumas de amido de mandioca incorporadas com um coproduto do beneficiamento do arroz, o arroz quebrado, através da técnica de termoprensagem. Inicialmente, foi realizada a caracterização bromatológica do arroz quebrado, em relação aos teores de extrato não nitrogenado (89,90%), proteína bruta (8,26%), fibra bruta (0,22%), extrato etéreo (0,88%) e cinzas (0,74%). As espumas foram produzidas a partir de formulações contendo amido de mandioca, água, glicerol, estearato de magnésio e arroz quebrado nas porcentagens de 0, 10, 15, 20 e 30% em relação à massa total de sólidos. A influência da incorporação do coproduto nos materiais obtidos foi avaliada através de análises de espessura, densidade, capacidade de absorção de água, propriedades mecânicas e cor. Percebeu-se, com a incorporação de arroz quebrado, uma tendência de diminuição da espessura e aumento da densidade, não havendo diferença significativa apenas na comparação entre as amostras contendo 15 e 20%. Quanto à capacidade de absorção de água, as espumas feitas a partir da formulação controle, sem arroz quebrado, e as amostras contendo 10 e 15% de arroz quebrado não apresentaram diferenças significativas em todos os tempos de contato com a água testados. Por outro lado, as amostras contendo 20 e 30% de arroz quebrado apresentaram diferença significativa para o tempo de contato de 20 minutos, em que a capacidade de absorção de água foi significativamente menor para essas amostras. A tensão máxima à tração das espumas variou entre 0,96 e 1,44 MPa e não apresentou diferenças significativas entre todas as amostras avaliadas. Em relação ao alongamento, correspondente ao ponto de tensão máxima à tração, espumas com 10% de arroz quebrado apresentaram valores maiores que as amostras feitas a partir da formulação controle. Apenas o valor de tensão máxima à flexão da formulação contendo 10% de arroz quebrado apresentou aumento significativo quando comparado com a formulação controle. Em relação ao alongamento, correspondente ao ponto de tensão máxima à flexão, não houve diferença significativa entre todas as amostras. Na análise de colorimetria, as amostras não apresentaram diferença significativa para os parâmetros de luminosidade (L^*) e coordenada cromática a^* . No entanto, houve aumento nos valores do parâmetro b^* para todas as amostras contendo arroz quebrado, bem como na diferença total de cor (ΔE) em relação à amostra controle.

Palavras chave: espumas de amido, amido de mandioca, arroz quebrado, embalagens

Lista de Figuras

Figura 1 – Molde de termoprensagem aberto (A) e fechado (B). Placas de aquecimento superior (1) e inferior (2). Mistura de amido e água inserida no molde (3) e espuma formada após a saída de vapor (4) (Retirado de Hofmann et al., 1998).....	4
Figura 2 – Fotomicrografias de grânulos de amido de batata (a), mandioca (b) e arroz (c) feitas por microscopia eletrônica de varredura e sob luz polarizada (canto inferior direito) (Retirado de Soykeabkaew, Thanomsilp & Suwantong, 2015).	6
Figura 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b) (Retirado de Brito et al., 2011).	6
Figura 4 – Fases de transição do amido durante a gelatinização e retrogradação (Retirado de Ramírez, 2011).	8
Figura 5 – Componentes da estrutura do grão de arroz (Retirado de Guimarães, Fageria & Filho, 2002).	9
Figura 6 - Quantificação dos produtos e coprodutos gerados no beneficiamento do arroz branco (Retirado de Souza, 2016).	10
Figura 7 – Fotografia das amostras obtidas a partir da formulação Preliminar 1, utilizando apenas arroz quebrado como fonte de amido.....	13
Figura 8 – Imagens do processo de termoprensagem utilizado para obtenção das espumas. Início do espalhamento (a), após o espalhamento com as cavidades do molde preenchidas com a massa (b), e do equipamento utilizado para a termoprensagem.....	16
Figura 9 – Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios mecânicos. Vista lateral durante ensaio de tração (a) e vista frontal durante ensaio de flexão (b).....	17
Figura 10 – Imagens evidenciando a presença de rachaduras em amostras contendo 30% de arroz quebrado na formulação.....	22
Figura 11 – Capacidade de absorção de água das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.....	22
Figura 12 – Fotografia do amido de mandioca (a) e arroz quebrado (b), indicando a diferença de cor visual entre as matérias-primas utilizadas.....	26
Figura 13 – Aspecto visual das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.....	26

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos materiais plásticos quanto à biodegradabilidade e fonte de matéria-prima (Adaptado de Gómez e Michel, 2013).....	2
Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização e teor de amilose para as principais fontes de amido (Adaptado de Bobbio & Bobbio, 2003).	7
Tabela 3 – Teor de umidade, cinzas e proporção amilose e amilopectina do amido de mandioca (Retirado de Machado, 2016).	12
Tabela 4 - Formulações contendo apenas arroz quebrado como fonte de amido para a preparação de espumas.	13
Tabela 5 - Formulações contendo apenas amido de arroz como fonte de amido para a preparação de espumas.	14
Tabela 6 – Formulações utilizadas para a preparação das espumas de amido de mandioca com incorporação de arroz quebrado.....	15
Tabela 7 – Etapas do processo de fabricação de espumas por termoprensagem.....	16
Tabela 8 – Teores de proteína bruta, fibra bruta, extrato etéreo, cinzas e extrato não nitrogenado do arroz quebrado.	19
Tabela 9 – Espessura e densidade das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.	20
Tabela 10 – Tensão máxima e alongamento na tração para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.	23
Tabela 11 – Tensão máxima e alongamento na flexão para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.	24
Tabela 12 – Parâmetros de cor para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.	25

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	v
Sumário	vi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Embalagens	2
2.1.1 Embalagens semirrígidas	3
2.1.2 Embalagens à base de amido	3
2.2 Amido	5
2.2.1 A mandioca como fonte de amido	8
2.2.2 O arroz como fonte de amido	9
2.3 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica	11
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Materiais	11
3.2 Métodos	12
3.2.1 Caracterização do arroz quebrado	12
3.2.2 Formulações preliminares	12
3.2.3 Fabricação das espumas	14
3.2.4 Análise de espessura e densidade	16
3.2.5 Análise de capacidade de absorção de água	17
3.2.6 Análises de propriedades mecânicas: tração e flexão	17
3.2.7 Análise colorimétrica	18
3.2.8 Análise Estatística	19
4 Resultados e discussão	19
4.1 Caracterização da matéria-prima	19
4.2 Espessura e densidade	20
4.3 Capacidade de absorção de água	22
4.4 Propriedades mecânicas	23
4.5 Análise de cor	25
5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	27
6 Referências	28

1 Introdução

A utilização de embalagens representou para a raça humana uma evolução em termos de transporte e armazenamento de bens de consumo e alimentos. No entanto, a grande quantidade de resíduo gerada pelo descarte de embalagens não-biodegradáveis ou degradáveis em tempos muito longos (maiores de 100 anos) é uma questão que desperta preocupação. Esse tipo de resíduo acaba se acumulando em aterros sanitários que não param de crescer, especialmente em grandes centros urbanos.

Dentre as embalagens comercializadas, as semirrígidas produzidas com poliestireno expandido representam um grave problema, devido à maior dificuldade de reciclagem desse tipo de material.

Nesse sentido, a busca por soluções ambientalmente amigáveis tem estimulado a pesquisa de novos materiais para a produção de embalagens biodegradáveis a fim de competirem com as embalagens não-biodegradáveis. Materiais biodegradáveis são caracterizados por sofrerem degradação através da ação de micro-organismos dentro de semanas ou meses, em condições ambientais favoráveis (BRITO et al., 2011). Entre esses materiais, os derivados de recursos renováveis, como o amido, têm recebido grande atenção, uma vez que combinam benefícios ambientais e funcionais.

Dentre as diversas fontes de amido encontradas na natureza, a mandioca apresenta baixo custo e abundância no território brasileiro; em 2015, a produção nacional de mandioca chegou a aproximadamente 23 milhões de toneladas (IBGE, 2016). Além da mandioca, o arroz também merece destaque, pois apresenta grande quantidade de amido no grão e é produzido em larga escala no Brasil, onde a safra atingiu um valor aproximado de 12 milhões de toneladas em 2015 (IBGE, 2016). Cabe destacar que durante o beneficiamento do arroz branco polido, vários coprodutos de menor valor são produzidos, e esses apresentam, ainda hoje, limitações de uso. Assim, pretende-se estudar um desses coprodutos, o arroz quebrado, que é rico em amido (~90%).

Nesse contexto, neste trabalho serão estudados o amido de mandioca e o arroz quebrado, como matérias-primas bases para a produção de espumas que possam vir a ser usadas como embalagens semirrígidas. Deste modo, objetiva-se estudar a influência da concentração dessas matérias-primas nas propriedades das espumas produzidas por termoprensagem.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Embalagens

As embalagens estão presentes na vida do homem desde a antiguidade, sendo utilizadas para armazenar e proteger produtos, além de facilitar a distribuição e a identificação. O setor de alimentos apresenta uma alta demanda de embalagens, as quais devem apresentar características específicas de acondicionamento, como, por exemplo, barreiras eficientes contra agentes externos capazes de promover deterioração química, física ou microbiológica. Assim, uma embalagem deve ser capaz de conservar e manter a qualidade do alimento pelo maior tempo possível (ABRE, [s.d.]).

Hoje, diversos tipos de materiais são utilizados na produção de embalagens, como celulose, metal, plástico e vidro. No entanto, o plástico, devido à sua versatilidade, custo e flexibilidade de uso, apresenta um maior destaque no mercado de embalagens.

Convém destacar que os materiais plásticos, atualmente, são classificados em quatro grupos com base na sua biodegradabilidade e fonte de matéria-prima, conforme apresentado na Tabela 1 (GÓMEZ; MICHEL, 2013).

Tabela 1 – Classificação dos materiais plásticos quanto à biodegradabilidade e fonte de matéria-prima (Adaptado de Gómez e Michel, 2013).

Grupo	Fonte	Biodegradável	Exemplo
I	Fóssil	Não	Polietileno, polipropileno, poliestireno
II	Fóssil	Sim	PLA derivado do petróleo
III	Renovável	Não	Polietileno verde
IV	Renovável	Sim	Amido, PLA derivado da fermentação do amido, PHA

PLA - Poliláctico

Para a produção de embalagens, materiais poliméricos de origem fóssil são preferencialmente utilizados devido a suas características de processamento e custo. Além disso, a maioria dos plásticos sintéticos são hidrofóbicos, ou seja, apresentam resistência à água, o que garante alta durabilidade da embalagem (SCHIMIDT, 2006).

No entanto, as aplicações de embalagens não necessitam que o material dure centenas de anos, o que ocorre com a maioria dos plásticos sintéticos, cujo depósito na natureza representa um grande problema. Devido a esse cenário é crescente o interesse em

pesquisas de desenvolvimento de embalagens biodegradáveis (NAIME et al., 2012; STOFFEL, 2015).

Algumas vantagens da produção de embalagens biodegradáveis são o uso de apenas substâncias atóxicas e matéria-prima de fontes renováveis durante sua fabricação. A massa resultante após a biodegradação, por sua vez, apresenta a possibilidade de ser utilizada como fertilizante agrícola (CARR, 2007).

Atualmente, as duas maiores dificuldades encontradas para aumentar a competitividade dos materiais biodegradáveis no mercado de embalagens são o desempenho ainda limitado e o custo elevado (CARR, 2007).

2.1.1 Embalagens semirrígidas

As embalagens podem ser classificadas quanto à sua dureza, em flexíveis (filmes plásticos, folhas de alumínio, folhas de papel), semirrígidas (bandejas de alumínio, bandejas de poli(estireno) expandido, papel cartão) e rígidas (vidro, caixas de cartão canelado, madeira, potes de poli(etileno) de alta densidade, latas em folhas de flandres). Dentre as embalagens semirrígidas, as mais conhecidas são feitas a partir de poli(estireno) expandido (EPS) no formato de bandejas ou pequenas caixas. Essas embalagens apresentam alta resistência mecânica, bom isolamento térmico, baixas densidade e a finidade pela água, além do baixo custo de produção (MELLO; MALI, 2014). No entanto, após o descarte da embalagem, o acúmulo de EPS na natureza representa um grande problema ambiental, uma vez que sua degradação por micro-organismos ocorre muito lentamente; para haver decomposição total de alguns polímeros sintéticos, como o EPS, são necessários até 200 anos (COUTINHO et al., 2004).

Alguns polímeros naturais, como o amido e a celulose, vêm sendo estudados como uma alternativa ao EPS, devido à sua biodegradabilidade e suas propriedades termoplásticas (SCHIMIDT, 2006). No caso do amido, processos envolvendo gelatinização e secagem são utilizados para produzir filmes ou espumas, dependendo da técnica utilizada (CARR, 2007).

As técnicas de extrusão, termoprensagem, aquecimento por micro-ondas, extração de solvente e extrusão com fluido supercrítico podem ser utilizadas para a produção de espumas de amido (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

2.1.2 Embalagens à base de amido

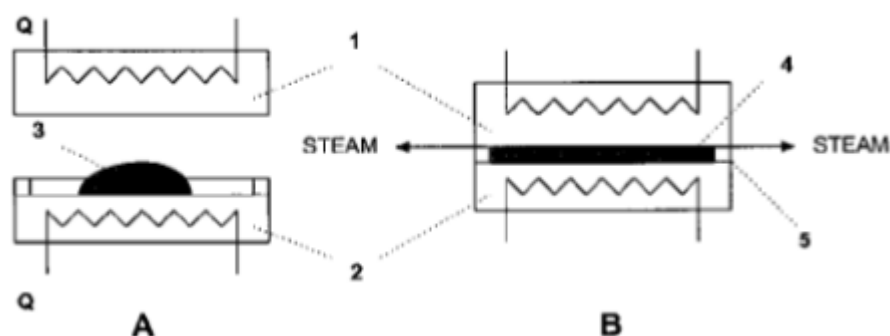
O amido apresenta potencial como matéria-prima na fabricação de embalagens por ser abundantemente encontrado em diversos tipos de plantas (TEIXEIRA, 2007). A

disponibilidade natural do amido faz com que ele apresente baixo custo, além das características de baixa densidade, baixa toxicidade e fácil degradação por micro-organismos (MELLO; MALI, 2014).

Filmes de amido são produzidos principalmente através dos processos de extrusão, compressão e *casting*, processo utilizado em escala laboratorial que consiste no espalhamento da massa gelatinizada de amido sobre uma superfície ou molde. Esses filmes possuem, geralmente, boa transparência e flexibilidade, no entanto apresentam fragilidade ao rasgo e elevada higroscopicidade (CARR, 2007).

Quanto às espumas de amido, essas podem ser produzidas através do aquecimento da mistura de amido e água em um molde fechado e pré-aquecido, processo que é denominado de termoprensagem. Nesse processo de obtenção de espumas à base de amido é utilizada água como agente de expansão, o que torna o processo barato e rápido (PORNUSUKSOMBOON et al., 2016). A saída do vapor de água do interior da massa causa a formação de poros e expansão da massa até o preenchimento do molde. O vapor sai do molde através de um sistema de exaustão, ocorrendo a secagem do material poroso dentro do molde. Os principais componentes desse processo podem ser visto na Figura 1 (HOFMANN et al., 1998)

Figura 1 – Molde de termoprensagem aberto (A) e fechado (B). Placas de aquecimento superior (1) e inferior (2). Mistura de amido e água inserida no molde (3) e espuma formada após a saída de vapor (4) (Retirado de Hofmann et al., 1998).



Na produção de filmes e espumas, a fonte de amido é importante para entender as propriedades do material produzido, uma vez que diferentes fontes naturais de amido (batata, mandioca, trigo, milho, arroz, etc.) apresentam diferentes características físicas (tamanho e morfologia) e químicas (relação a amilose e amilopectina). Essas, por sua vez, acabam influenciando na capacidade de absorção de água e nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes e espumas produzidos (KAEWTATIP et al., 2014).

A literatura a respeito de filmes flexíveis à base de amido é muito ampla, sendo que o amido de mandioca apresenta vasta aplicação (FAMÁ; GOYANES; GERSCHENSON, 2007; NAIR et al., 2011; PAES; YAKIMETS; MITCHELL, 2008; TEIXEIRA, 2007). Essa matéria-prima também é utilizada para a produção de espumas (CARR, 2007; KAEWTATIP et al., 2014; PORNUSUKSOMBOON et al., 2016; STOFFEL, 2015),

A baixa resistência mecânica e a alta hidroflicidade são as maiores limitações para a aplicação das espumas de amido como embalagens semirrígidas. Para melhorar essas características, plastificantes e outros aditivos como fibras e proteínas são adicionados à mistura de amido e água (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2014; MELLO; MALI, 2014; NAIME et al., 2012; SALGADO et al., 2008; SCHIMIDT, 2006).

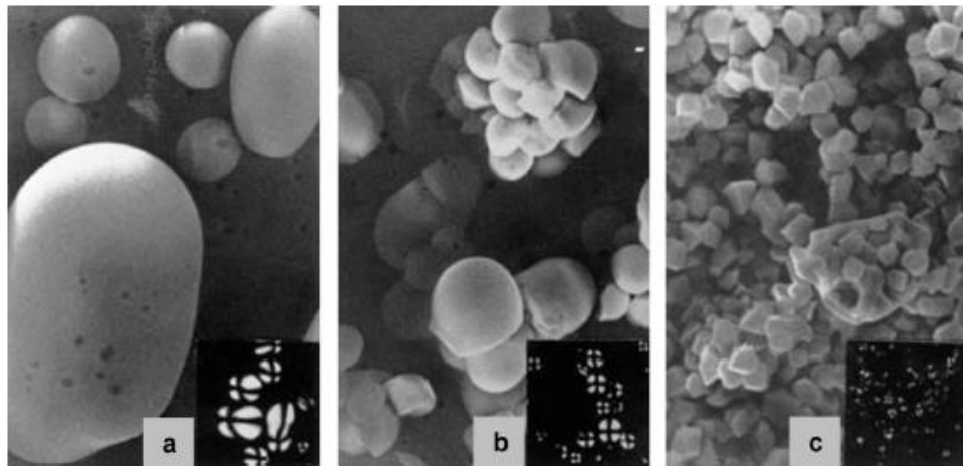
Dentre as fontes de amido existentes, o arroz apresenta poucos estudos e nenhuma aplicação industrial na área de embalagens biodegradáveis. Esse fato pode estar relacionado ao reduzido tamanho do grânulo que dificulta a sua separação dos outros componentes e, também devido à sua importante utilização como alimento. No entanto, existem alguns autores que utilizam esta matéria-prima para produção de filmes flexíveis (BOURTOOM; CHINNAN, 2008; LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; WOGGUM; SIRIVONGPAISAL; WITTAYA, 2014). Além do amido purificado, a farinha de arroz (arroz quebrado) apresentou resultados promissores para produção de filmes pelo método de *casting* (DIAS et al., 2011) e plásticos rígidos por extrusão/injeção (KHAMTHONG; LUMDUBWONG, 2012).

2.2 Amido

O amido é um carboidrato com função de reserva de energia e se apresenta na forma granular. Encontrado em abundância no reino vegetal, as principais fontes de amido para consumo humano são os cereais, legumes, tubérculos e raízes (TEIXEIRA, 2007). Diferentes fontes naturais apresentam variações na concentração de amido, teor de amilose, estrutura e morfologia do grânulo de amido (SHOGREN et al., 1998).

Os grânulos se desenvolvem a partir de pequenos pontos, chamados hílum, e crescem em camadas estratificadas com diferentes tamanhos, formas e composições dependendo do vegetal (TEIXEIRA, 2007). A Figura 2 apresenta fotomicroscopias de grânulos de diferentes fontes de amido observados por microscopia eletrônica de varredura e sob luz polarizada (canto inferior direito), mostrando as diferenças morfológicas entre esses grânulos.

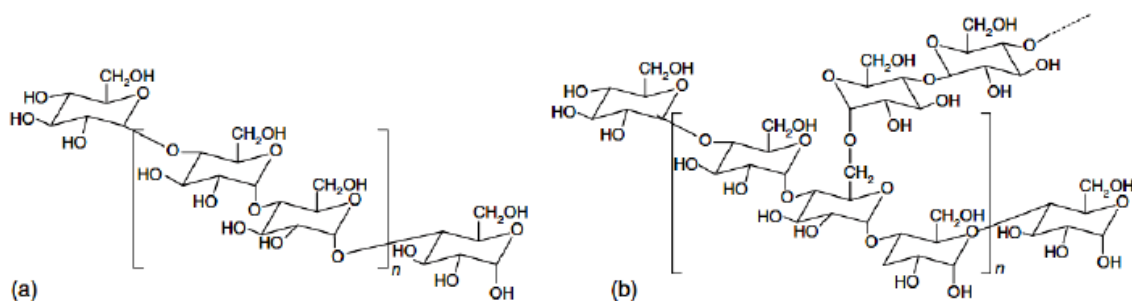
Figura 2 – Fotomicrografias de grânulos de amido de batata (a), mandioca (b) e arroz (c) feitas por microscopia eletrônica de varredura e sob luz polarizada (canto inferior direito) (Retirado de Soykeabkaew, Thanomsilp & Suwanton, 2015).



O amido é composto, principalmente, por dois tipos de polissacarídeos, a amilose e a amilopectina, que compõem 98-99% da massa seca do grânulo. O restante do grânulo é composto por proteínas e lipídeos, representando 0,6 %, e cálcio, magnésio, potássio e fósforo, equivalentes a menos de 0,4% (RAMÍREZ, 2011; TEIXEIRA, 2007).

A fórmula estrutural da amilose consiste em uma cadeia essencialmente linear de moléculas de α -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 (Figura 3a). Por sua vez, a amilopectina apresenta, além de uma cadeia principal de moléculas de α -D-glucopiranosose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, ramificações a través de ligações de α -1,6 (Figura 3b) (BOBBIO; BOBBIO, 2003; FENNEMA, 2000; TEIXEIRA, 2007).

Figura 3 – Estrutura química da amilose (a) e da amilopectina (b) (Retirado de Brito et al., 2011).



A orientação das moléculas de amilose e amilopectina e suas ligações fazem com que o grânulo de amido apresente regiões amorfas e cristalinas alternadas (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A amilopectina é a responsável pelo padrão de

cristalinidade do grânulo, uma vez que suas moléculas apresentam alto grau de organização, formando estruturas do tipo hélice dupla (RAMÍREZ, 2011).

As fortes ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias de amilose e amilopectina são responsáveis pela integridade do grânulo e também pela insolubilidade do amido em água fria (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Em presença de grande quantidade de água é observado o inchamento do grânulo entre 10 e 20% do volume inicial. Com o aquecimento até um intervalo de temperatura, o amido, na presença de água, passa por um processo chamado de gelatinização, em que os grânulos incham até ocorrer o rompimento das ligações mais fracas entre amilose e amilopectina. À medida que ocorre a ruptura da estrutura granular, ocorre a lixiviação da amilose, que passa à fase aquosa aumentando a viscosidade da mesma. O processo de inchamento do grânulo sofre grande influência da quantidade de água, que é considerado o agente de desestruturação. O intervalo de temperatura de gelatinização é específico para amidos de diferentes fontes, conforme apresentado na Tabela 2, acompanhado pelo teor de amilose (RAMÍREZ, 2011; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015; STOFFEL, 2015).

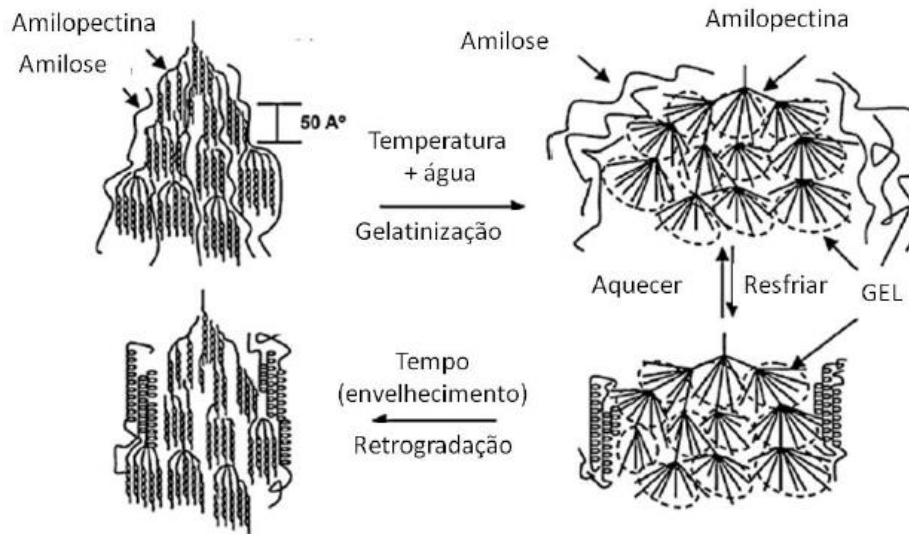
Tabela 2 – Intervalos de temperatura de gelatinização e teor de amilose para as principais fontes de amido (Adaptado de Bobbio & Bobbio, 2003).

Fonte de amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)	Teor de amilose (%)
Milho	62-72	25
Arroz	61-77	16
Mandioca	58-70	18
Batata	56-66	18
Trigo	52-63	24

Após a gelatinização e com o resfriamento, as moléculas são reaproximadas e formam uma estrutura ordenada. Nessa fase, chamada de retrogradação, ocorre a recristalização da amilose lixiviada dos grânulos e formação de uma rede de estruturas cristalinas de duplas hélices ao redor dos grânulos gelatinizados (RAMÍREZ, 2011).

A Figura 4 representa as mudanças na estrutura formada pelas cadeias de amilose e amilopectina durante a gelatinização e a retrodegradação.

Figura 4 – Fases de transição do amido durante a gelatinização e retrogradação (Retirado de Ramírez, 2011).



Quando uma mistura contendo amido e grande quantidade de água é aquecida em um molde fechado, é possível, a partir da gelatinização, formar espumas. Nesse processo, a gelatinização dos grânulos ocorre ao mesmo tempo em que ocorre a evaporação da água livre, isto é, a água que não está envolvida no processo de gelatinização (CARR, 2007; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

2.2.1 A mandioca como fonte de amido

A mandioca (*Manihot esculenta crantz*) é uma planta arbustiva capaz de atingir 3 m de altura e de fácil adaptação a climas quentes e úmidos, sendo cultivada em todos os estados do Brasil (CARR, 2007). As raízes da mandioca apresentam amido em abundância, que serve como reserva de energia para o crescimento da planta (SCHIMIDT, 2006).

Para isolar o amido de mandioca, as raízes da planta são lavadas, descascadas e desintegradas para liberar os grânulos. Na etapa de extração, água é utilizada para separar o amido das fibras e outros componentes. A água carrega o amido para a purificação onde são retirados componentes solúveis e partículas estranhas através do processo de centrifugação. O amido purificado é concentrado, de maneira a diminuir sua umidade, para depois seguir para a desidratação. O produto final é conhecido popularmente como fécula (CARR, 2007; TEIXEIRA, 2007).

Estudos sobre a morfologia dos grânulos de amido de mandioca indicam tamanhos de grânulo de 3 a 43 µm, teor de amilose de 13,6 a 23,8%, 0,1 a 0,15% de fibras e 0,11 a 0,22% de lipídios residuais (MOORTHY, 2002).

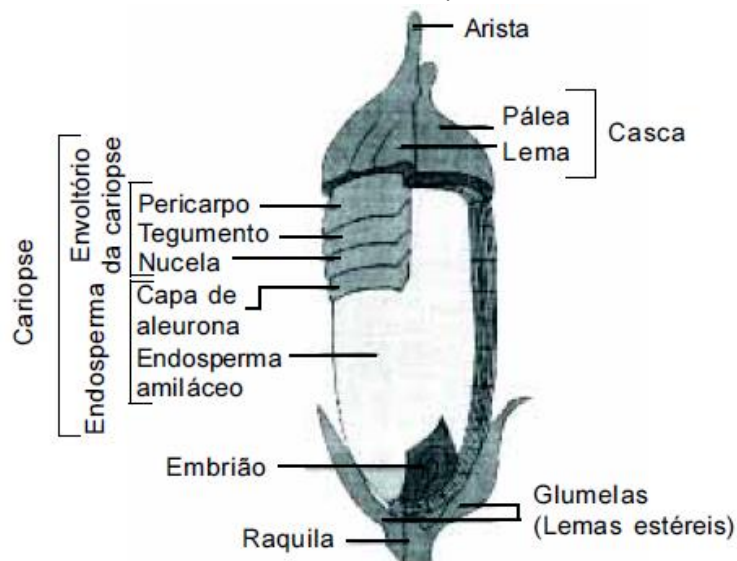
No Brasil, o amido de mandioca é amplamente utilizado em pesquisas para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis devido ao seu baixo custo e abundância no território nacional (STOFFEL, 2015). Cabe ressaltar que o bagaço, resíduo gerado na produção da fécula, também pode ser utilizado para a fabricação de espumas, uma vez que o mesmo contém parte do amido que não foi extraído completamente, além de alto teor de fibras (DEBIAGI; MARIM; MALI, 2015; TEIXEIRA, 2007).

2.2.2 O arroz como fonte de amido

O arroz (*Oryza sativa*) é uma planta formada por raízes, caule, folhas e uma inflorescência chamada de panícula, onde se localizam os grãos (GUIMARÃES; FAGERIA; FILHO, 2002).

Classificado como cereal, o grão de arroz é formado internamente pelo gérmen e o endosperma. A região do gérmen do arroz, também chamada de embrião, armazena estruturas necessárias para o surgimento de um novo grão. O endosperma armazena células contendo amido e é envolvido pela camada de aleurona. As camadas seguintes de proteção da semente são a nucela, o tegumento e o pericarpo. Mais externamente são encontradas as camadas constituintes da casca: pálea e lema (GUIMARÃES; FAGERIA; FILHO, 2002). Os componentes da estrutura do arroz estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Componentes da estrutura do grão de arroz (Retirado de Guimarães, Fageria & Filho, 2002).



O arroz apresenta os menores grânulos de amidos entre os cereais, com tamanhos que variam entre 2 e 7 μm (WANI et al., 2012). Os pequenos grânulos de amido de arroz são encontrados na forma de aglomerados que podem alcançar 150 μm de diâmetro, uma vez

que mais de um grânulo é formado simultaneamente no mesmo amiloplasto. Devido a essa característica, o amido de arroz é classificado como amido composto (SOUZA, 2016).

O processo de beneficiamento do arroz começa pela retirada da camada de proteção mais externa, a casca. A remoção da casca dá origem ao arroz integral. O gérmen e as camadas que envolvem o endosperma constituem o farelo e são removidos nas etapas de brunição e polimento, restando o arroz branco polido (SOUZA, 2016; WALTER, 2009).

A etapa final do beneficiamento do arroz branco consiste na separação dos grãos inteiros e quebrados de acordo com o seu tamanho. Assim, além do arroz branco inteiro, são gerados no processo os coprodutos: casca, farelo e arroz quebrado. A fração composta por grãos de arroz quebrados é dividida em: quebrados grandes, quebrados médios e quirera, de acordo com o tamanho do grão (SOUZA, 2016).

O fluxograma simplificado do processo de beneficiamento e as quantidades de produtos e coprodutos são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Quantificação dos produtos e coprodutos gerados no beneficiamento do arroz branco (Retirado de Souza, 2016).



No Brasil, o arroz quebrado é principalmente destinado à exportação para países africanos e à formulação de alimentos como cereais matinais, produtos hipoalergênicos, produção de rações animais, e adjuntos na produção de cerveja e vinhos (NABESHIMA; EL-DASH, 2004).

Cabe destacar que, o arroz quebrado também é rico em amido (~90%), isso indica que ele pode ser usado como uma alternativa ao amido isolado na produção de espumas para utilização como embalagens.

2.3 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

Na literatura, poucos estudos abordam o uso do amido do arroz e o arroz quebrado como matéria-prima para a preparação de filmes e espumas. Aliado a isso, a grande quantidade desse coproduto que é gerada no processo de beneficiamento do arroz branco e seu baixo valor comercial são as principais justificativas para o estudo da viabilidade da produção de espumas utilizando arroz quebrado.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

As espumas foram obtidas a partir das seguintes fontes de amido: amido de mandioca (Fritz e Frida, Ivoti, RS) e arroz quebrado (fornecedor com empresa situada no RS), que foi previamente triturada em liquidificador de aço inoxidável doméstico e peneirado (mesh 60).

O amido de mandioca utilizado foi previamente caracterizado por Machado (2016) quanto aos teores de umidade, cinzas e proporção de amilose e amilopectina; esses valores estão apresentados na Tabela 3. O teor de umidade foi determinado pela análise de perda de umidade e substâncias voláteis quando o material é submetido à temperatura de 105°C, conforme o Método 925.09 (AOAC, 2005). A determinação do teor de cinzas foi feita através do cálculo da diferença entre as massas das amostras antes e depois da incineração em uma mufla, conforme o Método 923.03 (AOAC, 2005). Para a determinação de amilose, foi utilizado o método colorimétrico proposto por Martínez e Cuevas (1989), que consiste na leitura da absorbância das amostras de amido com adição de iodo e comparação com uma curva padrão construída a partir de soluções de amilose isolada.

Tabela 3 – Teor de umidade, cinzas e proporção amilose e amilopectina do amido de mandioca (Retirado de Machado, 2016).

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

Além das matérias-primas base (amido de mandioca e arroz quebrado), água destilada foi utilizada como agente expander e glicerol (Dinâmica Química Contemporânea) como plastificante. Também foram adicionados goma guar (Êxodo Científica), para evitar sedimentação dos sólidos, e estearato de magnésio (Êxodo Científica) como agente desmoldante. Nas formulações preliminares do trabalho também foi utilizado amido de arroz isolado (Mateus Alimentos, São José do Rio Pardo, SP).

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização do arroz quebrado

No presente estudo foi analisada a composição centesimal (análise bromatológica) do arroz quebrado. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Nutrição Animal da UFRGS seguindo as recomendações da Official Methods of Analysis (AOAC, 1995).

A análise de matéria seca (MS) é realizada segundo o método número 930.15; a de proteína bruta (PB) segundo o método número 984.13 adaptado por Prates (2007); a de cinzas (CZ) segundo o método número 942.05; a gordura bruta (GB) segundo o método número 920.39 e a fibra bruta (FB) segundo o método número 978.10. O extrato não nitrogenado é estimado pela equação: $100 - (\text{Umidade} + \text{PB} + \text{CZ} + \text{GB} + \text{FB})$.

3.2.2 Formulações preliminares

Na primeira etapa do estudo, foram preparadas formulações para a fabricação de espumas contendo apenas o arroz quebrado como fonte de amido. Também foram fabricadas espumas a partir do amido de arroz isolado, para avaliar a propriedade de expansão desse tipo de amido. Optou-se por apresentar a metodologia e os resultados desses testes na seção de materiais e métodos, uma vez que as formulações preliminares foram decisivas para a continuidade do trabalho.

O arroz quebrado apresenta aproximadamente 90% de amido em sua composição, desse modo avaliou-se a possibilidade de total substituição do amido de mandioca por arroz quebrado na fabricação de espumas. Foram preparadas formulações contendo arroz quebrado, água destilada, glicerol, goma guar e estearato de magnésio, conforme formulações apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Formulações preliminares contendo apenas arroz quebrado como fonte de amido para a preparação de espumas.

Formulações	Arroz quebrado (g/100 g de sólidos)	Água (ml/100 g de sólidos)
P1	100	100
P2	100	50

* Todas as formulações foram preparadas com goma guar e estereato de magnésio em quantidade de 1% (m/m), sobre a massa de arroz quebrado, e 5% (m/m) de glicerol, sobre a massa de arroz quebrado.

No entanto, essas formulações não apresentaram expansão como aquelas observadas em formulações de espumas de amido de mandioca reportadas na literatura. O material obtido com a formulação P1 pode ser observado na Figura 7, não havendo diferença perceptível visualmente em relação ao material obtido com a formulação P2.

Figura 7 – Fotografia das amostras obtidas a partir da formulação Preliminar 1, utilizando apenas arroz quebrado como fonte de amido.



Para estudar o comportamento do amido de arroz na fabricação de espumas, decidiu-se preparar formulações contendo apenas amido de arroz isolado, água destilada, glicerol, goma guar e estearato de magnésio, conforme formulações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Formulações preliminares contendo apenas amido de arroz como fonte de amido para a preparação de espumas.

Formulações	Arroz quebrado (g/100 g de sólidos)	Água (ml/100 g de sólidos)
P3	100	100
P4	100	150

* Todas as formulações foram preparadas com goma guar e estereato de magnésio em quantidade de 1% (m/m), sobre a massa de arroz quebrado, e 5% (m/m) de glicerol, sobre a massa de arroz quebrado.

As duas formulações a partir de amido de arroz apresentaram expansão, o que indica que os outros componentes do arroz quebrado influenciam na propriedade de expansão do amido, dificultando a formação de espumas. No entanto, é necessário considerar que a obtenção do amido isolado do arroz é um processo caro quando comparado com a obtenção do amido de mandioca e outras fontes que apresentam grânulos maiores.

Não foram realizadas análises mais detalhadas das amostras obtidas na fase preliminar do trabalho, uma vez que se constatou a impossibilidade da fabricação de espumas somente a partir do arroz quebrado (ideia inicial) e que a fabricação de espumas a partir de amido de arroz isolado pode não ser interessante do ponto de vista econômico. Dessa maneira, optou-se por realizar a incorporação do arroz quebrado em diferentes proporções em formulações contendo como base o amido de mandioca e avaliar a sua influência nas propriedades das espumas fabricadas.

As etapas envolvidas na preparação das espumas na fase preliminar são as mesmas apresentadas em detalhe na próxima seção (item 3.2.3), referente à fabricação das espumas de amido de mandioca incorporadas com arroz quebrado.

3.2.3 Fabricação das espumas

Foram fabricadas espumas com diferentes relações de amido de mandioca e arroz quebrado, adicionando sempre o volume de água equivalente em mililitros à quantidade em gramas de sólidos (amido de mandioca e arroz quebrado), conforme observado na Tabela 6. À mistura foram adicionados goma guar e estereato de magnésio em quantidade de 1% (m/m), e 5% (m/m) de glicerol, respectivamente, todos sobre a massa de sólidos. As proporções de água e aditivos foram estabelecidas de acordo com a metodologia descrita por Machado (2016).

Os percentuais de arroz quebrado incorporados nas formulações (0, 10, 15, 20 e 30 %) também foram quantificados em relação à massa total de sólidos (amido e arroz quebrado). A formulação que não recebeu incorporação de arroz quebrado é referenciada como formulação controle.

Tabela 6 – Formulações utilizadas para a preparação das espumas de amido de mandioca com incorporação de arroz quebrado.

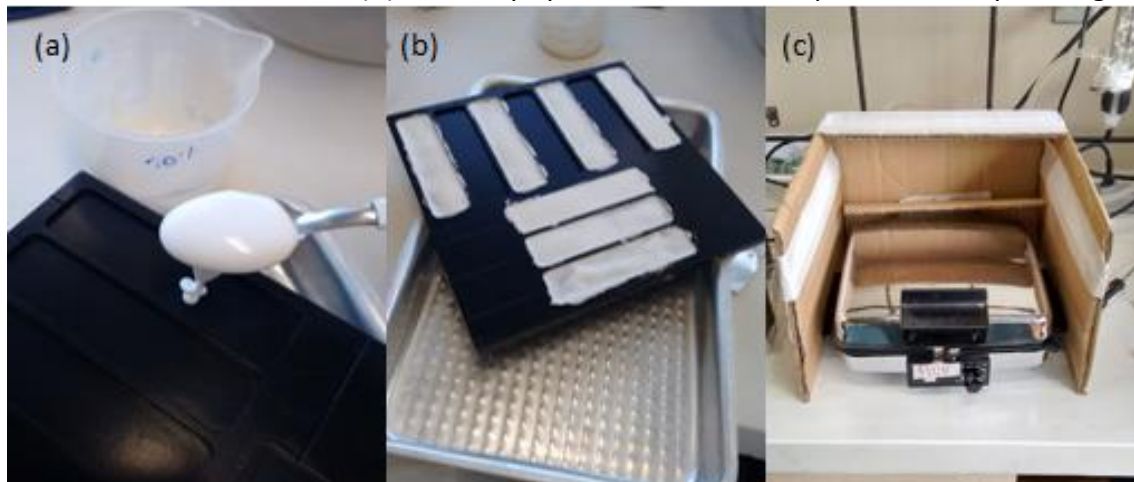
Formulações*	Amido de mandioca (g/100 g de sólidos)	Arroz quebrado (g/100 g de sólidos)	Água (ml/100 g de sólidos)
Controle	100	0	100
1	90	10	100
2	85	15	100
3	80	20	100
4	70	30	100

* Todas as formulações foram preparadas com goma guar e estereato de magnésio em quantidade de 1% (m/m), e 5% (m/m) de glicerol, todos sobre a massa de sólidos.

Para garantir homogeneidade, a mistura foi agitada mecanicamente (agitador mecânico Fisaton, modelo 713) durante 10 min a 350 rpm. Em seguida, a mistura obtida foi espalhada uniformemente nas cavidades de um molde pré-aquecido a aproximadamente 40 °C. A quantidade de massa colocada em cada molde foi mantida aproximadamente a mesma, através de controle visual no momento do espalhamento. Além disso, tomou-se o cuidado para proceder com o espalhamento no menor tempo possível, uma vez que em contato com o ar há o ressecamento da amostra devido à perda de água para o ambiente. Cabe destacar que as cavidades do molde não foram totalmente preenchidas com o objetivo de haver espaço para a expansão da amostra. O molde utilizado é constituído de 10 cavidades com área de 100 x 25 mm, com saídas de exaustão em cada cavidade. O sistema foi mantido sob pressão de 1532 Pa.

Após o espalhamento, ocorre a inserção do molde na prensa manual de aquecimento a 180 °C ± 10 para promover a expansão do amido. Na Figura 8 estão ilustradas imagens do início do espalhamento (a), após o espalhamento com as cavidades do molde preenchidas com a massa (b), e do equipamento utilizado para a termoprensagem.

Figura 8 – Imagens do processo de termoprensagem utilizado para obtenção das espumas. Início do espalhamento (a), após o espalhamento com as cavidades do molde preenchidas com a massa (b), e do equipamento utilizado para a termoprensagem.



O processo de termoprensagem foi dividido em etapas cronometradas a partir da inserção do molde dentro da prensa manual de aquecimento, e seu controle foi efetuado como descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Etapas do processo de fabricação de espumas por termoprensagem.

Tempo (min)	Etapas
0	Inserção do molde na prensa manual de aquecimento
8	Interrupção do aquecimento
10	Retirada dos pesos responsáveis pela pressão
12	Abertura da máquina para início do resfriamento
15	Retirada das amostras

Após resfriadas, as amostras foram acondicionadas em cubas de vidro à temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa de $50 \pm 5\%$ (solução salina de MgNO_3), até a realização das análises de caracterização (MACHADO, 2016).

3.2.4 Análise de espessura e densidade

A espessura de cada espuma foi assumida como a média aritmética de medidas feitas nas extremidades e no centro de cada amostra. Para a medição utilizou-se um micrômetro digital (Mitutoyo, Japão).

Após obtenção da espessura, massa e dimensão de cada amostra, foi possível calcular a densidade (razão entre a massa e o volume de cada espuma), segundo procedimento proposto por Shogren et al. (1998).

3.2.5 *Análise de capacidade de absorção de água*

A resistência à umidade é uma característica limitante para a aplicação das espumas e pode ser analisada através da capacidade de absorção de água.

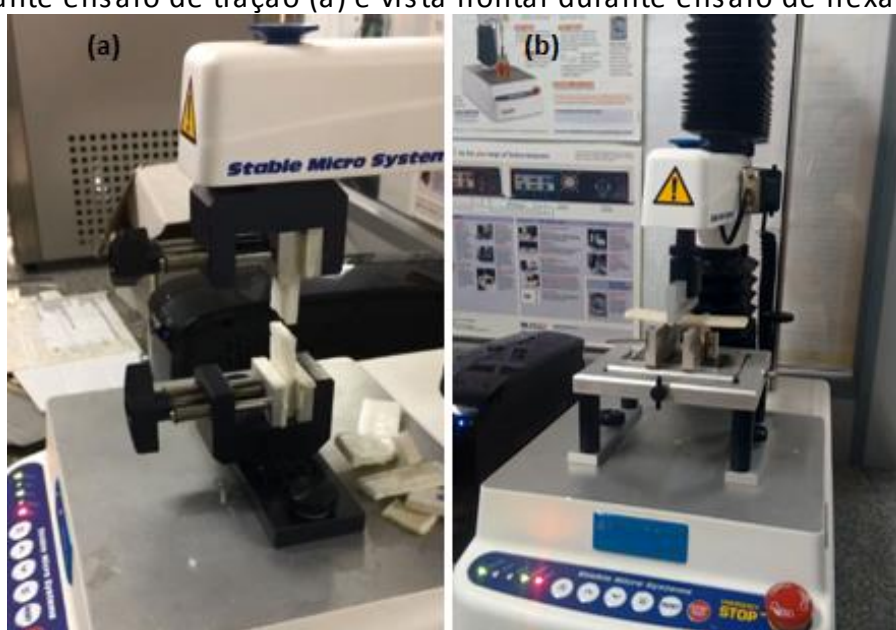
A capacidade de absorção de água das amostras foi determinada após sete dias de acondicionamento das amostras. A análise foi realizada de acordo com os princípios do método de Cobb, descrito na norma NBR NM ISO 535:1999 (ABNT, 1999), que consiste na determinação do aumento de massa das amostras após o contato direto de um de seus lados com água.

As amostras previamente pesadas foram colocadas em contato com 100 ml de água destilada por 1, 5, 10 e 20 minutos. Em seguida, o excesso de água foi retirado e cada amostra foi novamente pesada. O cálculo de capacidade de absorção de água foi feito como a quantidade de água (ml) absorvida por 100 g de amostra seca, conforme procedimento descrito por Stoffel (2015). Os ensaios foram feitos para quatro amostras de cada formulação.

3.2.6 *Análises de propriedades mecânicas: tração e flexão*

Os ensaios de tração e flexão foram realizados após seis dias de acondicionamento das amostras. Para a determinação das propriedades mecânicas, utilizou-se um texturômetro de bancada (Stable Micro Systems, modelo TA.XT Plus), conforme fotografia apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Fotografia do equipamento utilizado para os ensaios mecânicos. Vista lateral durante ensaio de tração (a) e vista frontal durante ensaio de flexão (b).



Os dados de alongamento e resistência à tração foram obtidos de acordo com a Norma D638 (ASTM, 2003), com as adaptações. As amostras foram presas, com distância inicial das garras de 50 mm, e tracionadas pela máquina a uma velocidade de 2 mm/s e célula de carga de 50 N. Os valores de tensão e alongamento foram obtidos pelo software do equipamento, tornando possível a determinação de tensão máxima à tração de cada amostra.

As propriedades de alongamento e resistência à flexão foram determinadas pelo método de flexão em três pontos de acordo com a norma D790-02 (ASTM, 2002), com adaptações. As amostras foram colocadas sobre dois apoios separados por uma distância de 45 mm e uma probe foi aproximada da amostra até sua ruptura. Os dados de força aplicada e deflexão (distância percorrida pela probe) são obtidos pelo software do equipamento.

A partir do valor de força máxima aplicada, é possível calcular o valor de máxima resistência à flexão, segundo a Equação 3.1 (ASTM, 2002):

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3.1)$$

sendo σ_f a tensão à flexão (MPa), P a força de ruptura (N), L a distância entre os apoios (mm), b a largura (mm) e d a espessura média (mm) da amostra.

Com o valor de deflexão é calculado o alongamento, segundo a Equação 3.2 (ASTM, 2002):

$$E = \frac{6Dd}{L^2} \quad (3.2)$$

sendo E o alongamento (%), D a deflexão (mm), d a espessura média da amostra (mm) e L a distância entre os apoios (mm).

3.2.7 Análise colorimétrica

A análise de cor das espumas foi feita utilizando o colorímetro de bancada ColorQuest XE (Hunter Laboratory, USA). Através da escala de cor CIELab foi possível medir os parâmetros L^* , a^* e b^* . Nessa escala, o valor de L^* representa a luminosidade da amostra, a coordenada a^* fornece a indicação das cores vermelho e verde, enquanto a coordenada b^* , avalia a presença de amarelo e azul (SALGADO et al., 2008).

Os ensaios foram feitos em triplicata e o valor médio das amostras foi comparado com o valor médio das amostras controle, formulação contendo 0% de arroz quebrado, através do cálculo de diferença total de cor (ΔE), descrito na Equação 3.3 (SALGADO et al., 2008).

$$\Delta E = [(L_{amostra}^* - L_{controle}^*) + (a_{amostra}^* - a_{controle}^*) + (b_{amostra}^* - b_{controle}^*)]^{1/2} \quad (3.3)$$

3.2.8 Análise Estatística

A análise de variância (ANOVA) e a comparação de médias pelo teste de Tukey foram realizadas com o auxílio do software *Statistica* versão 12.0 (Statsoft, Oklahoma, USA).

4 Resultados e discussão

4.1 Caracterização da matéria-prima

Os resultados da análise bromatológica do arroz quebrado estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Teores de proteína bruta, fibra bruta, extrato etéreo, cinzas e extrato não nitrogenado do arroz quebrado.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)
Extrato não Nitrogenado	89,90
Proteína Bruta	8,26
Fibra Bruta	0,22
Extrato Etéreo	0,88
Cinzas	0,74

O arroz quebrado apresentou teor de extrato não nitrogenado de 89,90%, valor que pode ser considerado uma medida aproximada do teor de amido da amostra. Além do amido, o arroz contém açúcares livres, como sacarose, frutose e glicose, porém em pequenas quantidades (STORCK, 2004). Esse valor foi similar ao reportado por Dias et al. (2011), 90,67%.

O teor de proteína bruta constatado foi de 8,26%, valor inferior ao reportado por Khamthong & Lumdubwong (2012) (10%), mas dentro da faixa de variação mencionado por Juliano & Villareal (1993) para o arroz brasileiro (5-13%).

O conteúdo de fibra bruta encontrado foi de 0,22%, valor inferior aos citados por Storck (2004) para arroz branco (2,87%) e pela Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (NEPA; UNICAMP, 2011) para arroz Tipo 2 (1,7%).

O teor de extrato etéreo, óleos e gorduras, na amostra de arroz quebrado foi de 0,88%, valor muito similar ao reportado por Dias et al. (2011) (0,87%), mas superior aos citados por Storck (2004) (0,36%) e Khamthong & Lumdubwong (2012) (0,20%).

O arroz quebrado utilizado apresentou ainda um teor de cinzas de 0,74%, em conformidade com a legislação brasileira que define uma quantidade máxima de 2,0% para a farinha de arroz (ANVISA, 1978).

4.2 Espessura e densidade

Os resultados da caracterização de espessura e densidade das espumas de amido de mandioca contendo diferentes quantidades de incorporação de arroz quebrado são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Espessura e densidade das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.

Formulação	Arroz quebrado (%)	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)
Controle	0	5,0 ± 0,8 ^a	0,2 ± 0,03 ^d
1	10	4,4 ± 0,5 ^b	0,30 ± 0,04 ^c
2	15	3,8 ± 0,4 ^c	0,38 ± 0,06 ^b
3	20	3,7 ± 0,4 ^c	0,4 ± 0,07 ^b
4	30	3,1 ± 0,3 ^d	0,5 ± 0,1 ^a

* Médias de vinte repetições ± desvio padrão. Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey (p<0,05).

A espessura das espumas apresentou variação entre 3,12 e 5,01 mm e a densidade entre 0,25 e 0,53 g/cm³. Conforme os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se notar que a amostra controle, sem arroz quebrado, apresentou a maior espessura e a menor densidade e que a incorporação de arroz quebrado diminuiu a espessura e aumentou a densidade das amostras de maneira significativa quando comparadas com a amostra controle.

Para a espessura das amostras, a pressão aplicada durante a termoprensagem e a espessura do molde são condições determinantes. Valores de espessuras mais homogêneos foram obtidos em estudos que utilizaram uma pressão maior, de 1 a 2 ton (SCHIMIDT, 2006; STOFFEL, 2015).

O aumento de densidade para espumas com maior incorporação de arroz quebrado indica que essa propriedade é influenciada pela fonte de amido utilizada. As espumas contendo maior quantidade de amido de arroz, que apresenta grânulos menores que o de mandioca, apresentaram maiores densidades. Esse resultado está de acordo com o que foi observado no estudo realizado por Glenn, Orts & Nobes (2001), em que houve um aumento

da densidade das espumas para amidos de milho e trigo, que apresentam grânulos menores, quando comparados com batata e mandioca, que possuem maiores diâmetros de grânulo.

Além disso, ao incorporar arroz quebrado, também está sendo adicionada, proteína à formulação, além do amido e de outros constituintes em pequenas proporções. As amostras com maior quantidade de arroz quebrado e, conseqüentemente, de proteína, apresentaram maior densidade, o que está de acordo com dados da literatura. Kaisangsri et al. (2014), observaram que o aumento do conteúdo de proteína de soja aumentou a densidade de espumas à base de amido de mandioca. Os autores explicam que a alta viscosidade, que causa uma maior resistência à expansão das proteínas, ocasiona um menor inchamento durante a formação das espumas.

Pode-se ainda analisar o efeito sobre a densidade causada pela incorporação de lipídios, também presentes no arroz quebrado. Segundo Hasjim et al. (2010), com a presença de lipídios, tem-se a formação de um complexo lipídio-amilose, que forma uma estrutura rígida e reduz a capacidade de inchamento dos grânulos de amido durante o aquecimento e formação da espuma.

Além da espessura e da densidade, a observação de rachaduras durante a análise da aparência das amostras também foi relevante para o estudo. As amostras contendo 15 e 20% de arroz quebrado apresentaram trincas após o período de acondicionamento. Já para as amostras de 30%, as fissuras se formaram ainda no período de resfriamento, minutos após a retirada da prensa.

A presença de fissuras também foi relatada no estudo de Schmidt (2006), que avaliou o efeito da incorporação de óleo em espumas de amido de mandioca contendo fibras celulósicas. Para Kaisangsri et al. (2014), a incompatibilidade do óleo e da água pode resultar na formação uma matriz de amido de mandioca desuniforme, suscetível a irregularidades na superfície, distorções e fissuras.

Outra característica que pode ser relacionada ao aparecimento de rachaduras é a forte interação entre os grânulos de amido de arroz que resulta na formação de aglomerados irregulares separados por espaços vazios (WILLETT, 2001). Wang, Liu e Sun (2003) observaram que a presença de aglomerados de grânulos de amido de arroz em blendas com polietileno de baixa densidade tem como consequência a formação de uma mistura não homogênea.

A Figura 10 mostra as rachaduras observadas em amostras com maiores teores de arroz quebrado, por exemplo 30%, na formulação.

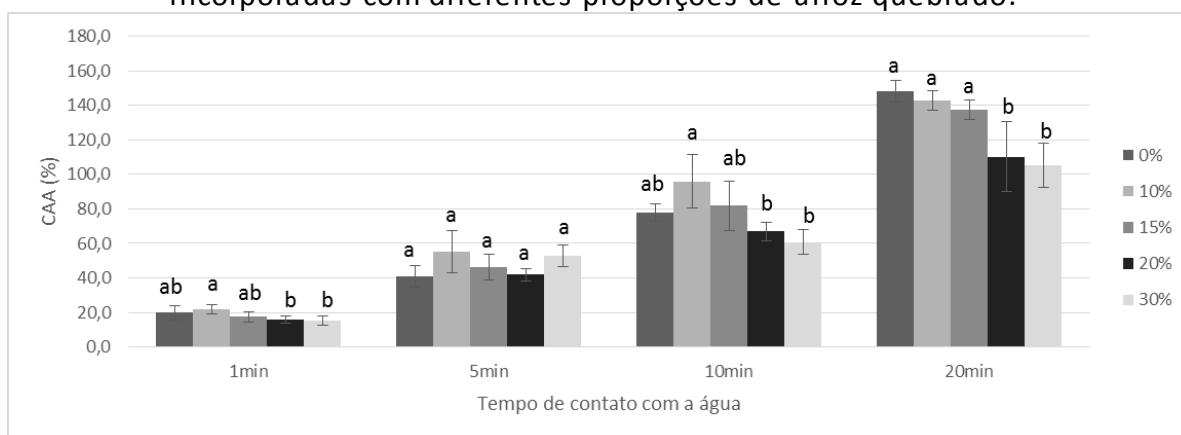
Figura 10 – Imagens evidenciando a presença de rachaduras em amostras contendo 30% de arroz quebrado na formulação.



4.3 Capacidade de absorção de água

As espumas foram analisadas quanto à capacidade de absorção de água (CAA), para os tempos de 1, 5, 10 e 20 min, e os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 11.

Figura 11 – Capacidade de absorção de água das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.



* Média de quatro repetições \pm desvio padrão. Letras distintas diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados apresentados na Figura 10 demonstram o aumento na CAA das espumas com o aumento do tempo de contato com a água para todas as composições.

Para todos os tempos de contato com água não houve diferença significativa entre a CAA da amostra controle e das amostras contendo 10 e 15% de arroz quebrado.

Para as amostras contendo 20 e 30% de arroz quebrado há diferença significativa apenas no tempo de 20 min, em que a capacidade de absorção de água foi significativamente menor para essas amostras. A diminuição de CAA para essas composições está de acordo com a conclusão de Stoffel (2015), que afirma que estrutura e densidade são propriedades que interferem na capacidade de absorção de água, pois espumas com maiores densidades apresentam menor quantidade de espaços vazios.

4.4 Propriedades mecânicas

Os resultados das análises de propriedades mecânicas de tração e flexão, feitos em texturômetro de bancada, estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Os dados de tensão máxima à tração foram obtidos para três amostras de cada formulação, excetuando a formulação contendo 30% de arroz quebrado. Para essa formulação, apenas duas amostras foram testadas, uma vez que as outras quebraram no momento da colocação no equipamento. A análise de tensão máxima à flexão foi realizada com cinco amostras de cada formulação, excetuando a formulação contendo 20% de arroz quebrado, pois no momento de preparação para os ensaios de flexão, novamente houve quebra das amostras. O alto índice de quebras durante o manuseio das amostras com maiores valores de arroz quebrado é causado pela fragilidade devido à presença de rachaduras, conforme comentado anteriormente.

Tabela 10 – Tensão máxima e alongamento na tração para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.

Formulação	Arroz quebrado (%)	Tensão máxima à tração (MPa)	Alongamento na tração (%)
Controle	0	0,9 ± 0,2 ^a	6,2 ± 0,6 ^b
1	10	1,3 ± 0,2 ^a	14 ± 1 ^a
2	15	1,9 ± 0,3 ^a	13 ± 4 ^{ab}
3	20	1,7 ± 0,4 ^a	11 ± 3 ^{ab}
4	30	1,4 ± 0,8 ^a	11 ± 3 ^{ab}

* Média de três repetições (exceto para a formulação contendo 30% de arroz quebrado) ± desvio padrão. Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey (p<0,05).

A tensão máxima à tração das espumas variou entre 0,96 e 1,44 MPa, sendo que a incorporação de diferentes quantidades de arroz quebrado não resultou em diferenças significativas nesse parâmetro.

Em relação ao alongamento correspondente ao ponto de tensão máxima à tração, apenas as espumas com 10% de arroz quebrado apresentaram valores maiores do que o da formulação controle. Esse fato pode estar relacionado, novamente, à presença de vazios menores e também à maior uniformidade dessa formulação em relação às outras, que apresentaram fissuras (relacionado ao elevado desvio padrão reportado nas análises).

Tabela 11 – Tensão máxima e alongamento na flexão para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.

Formulação	Arroz quebrado (%)	Tensão máxima à flexão (MPa)	Alongamento na flexão (%)
Controle	0	3,6 ± 0,8 ^b	4 ± 1,8 ^a
1	10	6,7 ± 0,8 ^a	5,6 ± 0,7 ^a
2	15	6 ± 1 ^{ab}	3 ± 1 ^a
3	20	6 ± 3 ^{ab}	4,1 ± 1,6 ^a
4	30	4,9 ± 0,5 ^{ab}	3,4 ± 0,3 ^a

* Média de cinco repetições (exceto para a formulação contendo 20% de arroz quebrado) ± desvio padrão. Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey (p<0,05).

A formulação contendo 10% de arroz quebrado apresentou aumento significativo quanto aos valores de tensão máxima à flexão quando comparada com a formulação controle. Esse resultado está de acordo com a relação observada no estudo de Shogren et al. (1998), em que há um aumento da resistência mecânica com o aumento da densidade das espumas. Segundo o autor, esse efeito é esperado uma vez que maiores valores de densidade indicam maior presença de amido por unidade de volume, sendo o amido o componente capaz de suportar a pressão, em comparação com ar. Também é importante destacar que os valores de tensão máxima à flexão de todas as amostras apresentam-se maiores que o valor reportado por Machado (2016) para o EPS, de 0,97 MPa.

Para as outras formulações contendo arroz quebrado (15, 20 e 30%), apesar de não haver diferença estatística significativa, é possível observar uma tendência de redução na tensão máxima à flexão com o aumento na quantidade de arroz quebrado incorporado.

Em relação ao alongamento correspondente ao ponto de tensão máxima à flexão, não houve diferença significativa entre as amostras, fato relacionado ao elevado desvio das amostras em consequência a não homogeneidade da matriz e presença de fissuras.

4.5 Análise de cor

Os valores dos parâmetros colorimétricos das espumas obtidas encontrados na análise de cor estão apresentados na Tabela 12. Cabe lembrar que a diferença total de cor (ΔE) foi calculada em relação à formulação controle.

Tabela 12 – Parâmetros de cor para as espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.

Formulação	Arroz quebrado (%)	L*	a*	b*	ΔE
Controle	0	71 ± 2 ^a	- 0,13 ± 0,04 ^a	3,2 ± 0,3 ^c	
1	10	74 ± 6 ^a	-0,23 ± 0,06 ^a	5 ± 1 ^{bc}	2,07
2	15	76 ± 4 ^a	-0,13 ± 0,07 ^a	6,0 ± 0,8 ^{ab}	2,71
3	20	74 ± 7 ^a	-0,19 ± 0,07 ^a	7 ± 1 ^{ab}	2,61
4	30	76 ± 4 ^a	-0,13 ± 0,01 ^a	8 ± 3 ^a	3,03

* Média de três repetições ± desvio padrão. Letras distintas na coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Pode-se notar que as amostras não apresentaram diferença estatística significativa para os parâmetros de luminosidade (L*) e coordenada cromática a*. O aumento observado no parâmetro b* indica uma coloração mais amarelada das amostras contendo arroz quebrado. Segundo Mello & Mali (2014), valores maiores de b* estão relacionados à reações de caramelização e de Maillard que ocorrem entre açúcares e proteínas e carboidratos açúcares sob aquecimento, respectivamente; esses componentes estão presentes em maior proporção no arroz quebrado do que no amido puro.

O efeito da presença de proteína em espumas de amido também foi destacado no trabalho de Salgado et al. (2008), que por análise visual, verificou que a incorporação de proteína de girassol resultou em espumas com uma aparência queimada.

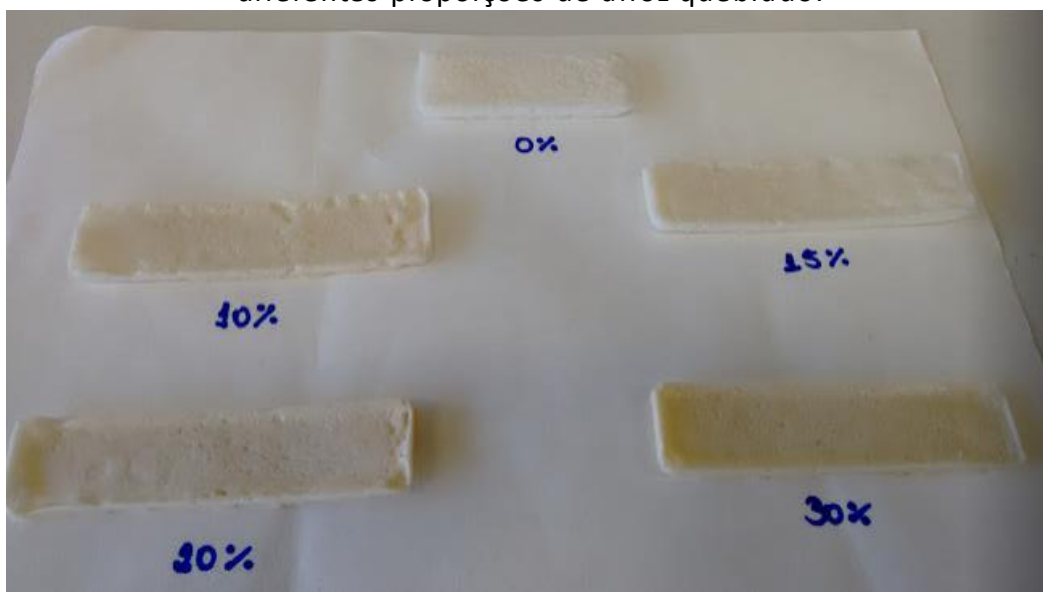
Além disso, a diferença de cor entre a formulação controle e as demais já era esperada, uma vez que as matérias-primas utilizadas também apresentam diferença de cor, como é possível observar nas imagens apresentadas na Figura 12. No entanto, a ΔE não apresentou um aumento linear com o aumento de incorporação de arroz quebrado. Esse fato pode estar relacionado, novamente, à falta de homogeneidade e presença de rachaduras nas amostras, permitindo maior passagem de luz em certos pontos das espumas.

Figura 12 – Fotografia do amido de mandioca (a) e arroz quebrado (b), indicando a diferença de cor visual entre as matérias-primas utilizadas.



Na Figura 13 as espumas contendo diferentes proporções de arroz quebrado foram colocadas lado a lado para melhor visualização da diferença de cor.

Figura 13 – Aspecto visual das espumas de amido de mandioca incorporadas com diferentes proporções de arroz quebrado.



5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir deste trabalho que teve como proposta desenvolver e caracterizar espumas de amido de mandioca incorporadas com arroz quebrado, coproduto do beneficiamento do arroz, para futura aplicação em embalagens, as seguintes conclusões podem ser listadas :

- a incorporação de arroz quebrado tem efeito sobre a estrutura das espumas de amido de mandioca, diminuindo a espessura e aumentando a densidade das mesmas;
- a incorporação de arroz quebrado em concentrações maiores que 20% diminui a capacidade de absorção de água para longos tempos de contato com a água. Para incorporações de arroz quebrado menores que 20% e tempos de contato com a água menores que 20 minutos não há efeito significativo da presença de arroz quebrado na composição das amostras;
- em relação às propriedades mecânicas, a formulação contendo 10% de arroz quebrado apresentou os melhores resultados, uma vez que houve aumento no alongamento referente ao ponto de tensão máxima à tração e na tensão máxima à flexão para essa formulação quando comparada a controle. Além disso, essa foi a única formulação contendo arroz quebrado que não apresentou rachaduras;
- a incorporação de arroz quebrado dá origem a espumas com coloração mais amarelada, devido ao teor de proteínas presentes nessa matéria-prima;
- é possível incorporar coprodutos do processamento do arroz para produção de espumas semirrígidas, porém são necessárias melhorias na formulação e no processo de produção.

Para futuros trabalhos, visando à produção de espumas de amido de mandioca incorporadas com arroz quebrado, sugere-se a continuidade dos estudos utilizando outros coprodutos do beneficiamento do arroz branco como a casca de arroz e o farelo de arroz visando melhorar propriedades mecânicas e de absorção de água.

6 Referências

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM ISO 535:1999. Papel e Cartão: Determinação da capacidade de absorção de água – Método de Cobb.**São Paulo, 1999.

ABRE, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. **Apresentação do Setor.** Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/>>. Acesso em: 13 set. 2016.

ANVISA, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução - CNNPA nº 12.** Brasília. Ministério da Saúde, 1978.

AOAC, A. O. O. A. **Official Methods of Analysis.** 16. ed. [s.l.: s.n.].

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **D790-02 Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials,** 2002.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **D638-02 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics,** 2003.

BOBBIO, O. F.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos.** 3. ed. São Paulo: Editora Varela, 2003.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch e chitosan blend biodegradable film. **Food Science and Technology,** v. 41, p. 1633–1641, 2008.

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

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca.** São Paulo. Universidade de São Paulo, 2007.

COUTINHO, B. C. et al. a Importância E As Vantagens Do Polihidroxitirato (Plástico Biodegradável). **Holos,** p. 76–81, 2004.

DEBIAGI, F.; MARIM, B. M.; MALI, S. Properties of Cassava Bagasse and Polyvinyl Alcohol Biodegradable Foams. **Journal of Polymers and the Environment,** v. 23, n. 2, p. 269–276, 2015.

DIAS, A. B. et al. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **Food Science and Technology,** v. 44, p. 535–542, 2011.

FAMÁ, L.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. **Carbohydrate Polymers,** v. 70, n. 3, p. 265–273, 2007.

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

GLENN, G. M.; ORTS, W. J.; NOBES, G. A. R. Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. **Industrial Crops and Products,** v. 14, p.

201–212, 2001.

GÓMEZ, E. F.; MICHEL, F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 12, p. 2583–2591, 2013.

GUIMARÃES, C. M.; FAGERIA, N. K.; FILHO, M. P. B. Como a planta de arroz se desenvolve. **Encarte de informações agrônômicas**, v. 99, n. 103, p. 1–20, 2002.

HASJIM, J. et al. Characterization of a Novel Resistant-Starch and Its Effects on Postprandial Plasma-Glucose and Insulin Responses. **Cereal Chemistry**, v. 87, p. 257–262, 2010.

HOFMANN, B. T. et al. Porous Materials Made from Starch. **Chem. Eng. Technol.**, v. 21, p. 580–584, 1998.

IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-. **Indicadores IBGE - Estatística de produção agrícola**, 2016.

JULIANO, B. O.; VILLAREAL, C. P. **Grain quality evaluation of world rices**. [s.l.:s.n.].

KAEWATIP, K. et al. Effects of starch types on the properties of baked starch foams. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 833–840, 2014.

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

KHAMTHONG, P.; LUMDUBWONG, N. Effects of heat-moisture treatment on normal and waxy rice flours and production of thermoplastic flour materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 340–347, 2012.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch/Staerke**, v. 56, p. 348–356, 2004.

MACHADO, C. **Desenvolvimento de espumas de amido de mandioca incorporadas com resíduo do processamento do gergelim para utilização como embalagens**. Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

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

MOORTHY, N. S. Physicochemical and Functional Properties of Tropical Tuber Starches : A Review. **Starch/Staerke**, v. 54, p. 559–592, 2002.

NABESHIMA, E. H.; EL-DASH, A. A. Modificação química da farinha de arroz como alternativa para o aproveitamento dos subprodutos do beneficiamento do arroz. **B. CEPPA**, v. 22, p. 107–120, 2004.

NAIME, N. et al. Espumas de fécula de mandioca com fibras naturais. **20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, n. 2, p. 10019–10028, 2012.

NAIR, S. B. et al. Rheological, mechanical and moisture sorption characteristics of cassava

starch-konjac glucomannan blend films. **Starch/Staerke**, v. 63, n. 11, p. 728–739, 2011.

NEPA, NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO; UNICAMP, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. **Tabela brasileira de composição de alimentos NEPA - Unicamp** UNICAMP, 2011. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/>>

PAES, S. S.; YAKIMETS, I.; MITCHELL, J. R. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 5, p. 788–797, 2008.

PORNSUKSOMBOON, K. et al. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016.

PRATES, E. R. **Técnicas de Pesquisa em Nutrição Animal**. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2007.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. Curitiba. Universidade Federal do Paraná, 2011.

SALGADO, P. R. et al. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 435–443, 2008.

SCHIMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SHOGREN, R. L. et al. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998.

SOUZA, D. DE. **Obtenção e caracterização de concentrados e hidrolisados proteicos a partir do coproduto arroz quebrado: da extração alcalina aos processos de separação por membranas**. Porto Alegre Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

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

STOFFEL, F. **Desenvolvimento de espumas à base de amido de mandioca**. Caxias do Sul. Universidade de Caxias do Sul, 2015.

STORCK, C. R. **Variação na composição química em grãos de arroz submetidos a diferentes beneficiamentos**. Santa Maria. Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

TEIXEIRA, E. DE M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2007.

WALTER, M. **Composição química e propriedades antioxidantes de grãos de arroz com pericarpo marrom claro, vermelho e preto**. Santa Maria. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.

WANG, Y. J.; LIU, W.; SUN, Z. Effects of granule size and shape on morphology and tensile

properties of LDPE and starch blends. **Journal of Materials Science Letters**, v. 22, n. 1, p. 57–59, 2003.

WILLETT, J. L. Packing characteristics of starch granules. **Cereal Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 64–68, 2001.

WOGGUM, T.; SIRIVONGPAISAL, P.; WITTAYA, T. International Journal of Biological Macromolecules Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 490–502, 2014.