DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Luan Martins GOMES[1], Davi Luiz KOESTER[1], Vinicius Gonçalves DEON[2], Leda Battestin QUAST[1,3], Vania Zanella PINTO[1,3]

[1]Curso de Bacharelado em Engenharia de Alimentos
Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Laranjeiras do Sul, Laranjeiras do Sul – Paraná – Brasil.
[2]Instituto Federal Santa Catarina – *Campus* Xanxerê, Xanxerê, Santa Catarina – Brasil.
[3]Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus* Laranjeiras do Sul, Laranjeiras do Sul – Paraná – Brasil.

E-mails: luanamar1998@gmail.com, daviluizkoester@gmail.com, vinicius.deon@yahoo.com, leda.quast@uffs.edu.br, vania.pinto@uffs.edu.br

Resumo *Espumas biodegradáveis à base de amido incorporadas com resíduos de casca de pinhão foram desenvolvidas por termo expansão para potencial aplicação como substituto de embalagens expandidas de polímeros derivados do petróleo. A casca de pinhão apresentou elevada concentração de lignina, celulose e hemicelulose e partículas com distribuição de tamanho de 75-710µm. As espumas expandidas apresentaram reduzida densidade aparente, resistência à tração, alongamento e modulo de elasticidade. A inclusão do resíduo de casca de pinhão aumentou a densidade aparente das espumas de amido reduziu a resistência à tração, porém aumentou a resistência à flexão, comparado às bandejas sem adição de material de reforço. A incorporação da casca de pinhão também influenciou na cor das embalagens, resultando em tons marrom-avermelhados. As isotermas de sorção indicaram o equilíbrio higroscópico ocorre próximo à atividade de água das embalagens (aw ~0,6). Assim, o resíduo de casca de pinhão apresenta potencial tecnológico para o desenvolvimento de embalagens expandidas biodegradáveis, sendo possível utilizá-lo como material de reforço eficiente para melhorar a resistência à flexão e como corante natural.*

Palavras-chave: *casca de pinhão; densidade aparente; resistência à flexão.*

INTRODUÇÃO

Os materiais de espuma à base de petróleo são de ampla usabilidade principalmente na área de embalagens, com crescimento contínuo, mas que podem ocasionar preocupações ao meio ambiente devido ao descarte e dificuldade de reciclagem (TÁPIA-BLÁCIDO et al., 2022). Como meio de substituir os polímeros sintéticos, mesmo que de forma parcial, o emprego de biomateriais como o amido um polímero natural que tem sido uma boa alternativa na formulação de novas estruturas e que além de ser biodegradável, tem propriedades interessantes como capacidade espessante, formação de pasta viscoelástica e capacidade de expansão (TÁPIA-BLÁCIDO et al., 2022; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). O amido quando usado individualmente apresenta certa fragilidade que o deixa quebradiço além da sensibilidade a água, em vista disso, é

necessário a adição de tratamentos para a obtenção de força, flexibilidade e resistência (BERGEL et al., 2018).

Os formatos nas quais as espumas de amido podem ser produzidas variam de acordo com sua necessidade, comumente são usados formatos de bandejas e quando são produzidas em moldes fechados apresentam características interessantes devido o contato entre as extremidades do molde e a solução homogeneizada de água com amido, o lado externo da bandeja se mostra denso, enquanto a parte interior apresenta uma estrutura porosa (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). A produção consiste num processo na qual o amido é gelatinizado formando uma pasta viscosa, a pasta então é submetida a calor e pressão e a água presente na solução evapora levando a expansão da pasta e preenchimento do molde, tomando totalmente o formato do molde, esse processo é mediado por um sistema de expansão por cozimento/assamento (SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004). Para que se tenha espumas com formato e espessura uniformes, é necessário que haja um controle de temperatura e tempo, geralmente são usadas temperaturas entre 180 – 250 °C e 125 – 300 s (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Objetivou-se caracterizar resíduo de cascas de pinhão e estudar a sua adição como material de reforço em bandejas termo expandidas de amido de mandioca.

METODOLOGIA

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Este estudo foi realizado na Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS, Campus Laranjeiras do Sul. O resíduo, de casca de pinhão, foi obtido na cidade de Laranjeiras do Sul – PR, assim como o amido de mandioca (polvilho doce), glicerol, estearato de magnésio e a goma guar. A casca de pinhão foi coletada após a cocção e foi seca em estufa com circulação de ar a 50 °C, sendo posteriormente submetida a moagem em moinho de facas tipo WILLEY.

A granulometria da casca de pinhão moída foi determinada com 100g de amostra, submetida a agitação com frequência de 5 hertz por 5 minutos, contendo 5 peneiras com aberturas de (710 µm, 250 µm, 150 µm, 75 µm. O material que passou por todas as peneiras foi considerado como < 75 µm. A aferição da massa retida na peneira determinou a distribuição do tamanho das partículas.

Composição centesimal e lignocelulósica do resíduo

O teor de umidade foi determinado por secagem em estufa a 105 °C até o peso constante. Para a quantificação do teor de cinzas foi aferida a massa da amostra após a incineração em mufla a 550 °C. O teor de lipídios foi determinado através da extração a quente em Soxhlet com solvente éter de petróleo. A determinação de proteína bruta foi por meio do método Kjeldahl na qual é convertido nitrogênio em proteína utilizando o fator 6,25 (AOAC, 2000).

O teor de lignina, celulose e hemicelulose foi terminado conforme descrito por (DRESCH *et al.,* 2022). Iniciou-se com a pesagem de 0,3 g de resíduo e, adição de 3 mL de ácido sulfúrico (72% v/v), sendo mantido em banho termostático a 30 °C por 1 h com homogeneização periódica a cada 5 minutos. Logo após a hidrólise ácida, o analito foi diluído para 4% com 84 mL de água destilada, e em seguida autoclavados a 121 °C e 1,1 bar durante 1h. Por fim, através de filtração a vácuo as fases líquidas e sólidas foram separadas, sendo a fase líquida filtrada novamente em filtros de nylon 0,45 µm e assim quantificando o teor de lignina, celulose e hemicelulose por cromatografia líquida (HPLC).

ELABORAÇÃO DAS BANDEJAS EXPANDIDAS

As bandejas foram produzidas com a homogeneização do amido junto dos demais componentes (Tabela 1).

Tabela 1 - Formulações das bandejas biodegradáveis expandidas

Componentes*	**Formulações**	
	Padrão	**Casca de pinhão**
Amido de mandioca (g)	45,0	38,6
Resíduo (g)	-	6,4
Glicerol (g)	2,4	2,4
Estearato de magnésio(g)	0,8	0,8
Goma guar (g)	0,8	0,8

*Formulação para 100g de sólidos adicionadas de 51 g de água. Fonte: Autoria própria (2023)

A mistura (37,3 g) foi depositada em molde (117 x 64 x 20 mm) pré-aquecido a 180 °C, por minutos para cocção da mistura e evaporação da água. Depois de pronta, a bandeja foi retirada do molde e colocada em temperatura ambiente para esfriar, posteriormente foram armazenadas em local seco e ao abrigo da luz, durante 7 dias para só então serem avaliadas.

CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS

O teor de umidade foi determinado por secagem até peso constante em estufa a 105 °C até o peso constante (AOAC, 2000). A atividade de água foi determinada em analisador de atividade de água (LABMASTER – NOVASINA) a 25 °C.

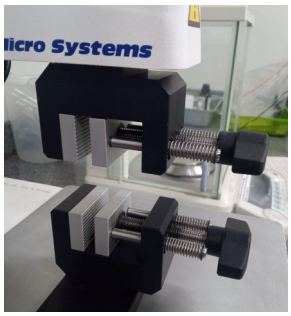
Para as análises de densidade aparente foram utilizados recortes quadrados de 20 mm de largura para a aferição de dimensão, espessura e massa. O cálculo da densidade aparente é feito pela razão entre a massa e o volume dos corpos de prova (equação 1).

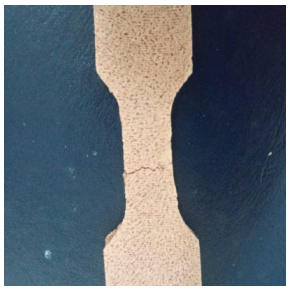
$$Densidade\ (kg/m3) = massa\ (kg)/volume\ (m3) \qquad \text{(Equação 1)}$$

Para as propriedades mecânicas foram elaboradas 20 bandejas de cada formulação, armazenada em dessecador com solução salina saturada de nitrato de magnésio (52% UR) por 48h. Posterior ao processo de aclimatação das bandejas, foram feitos copo de provas sendo 10 destes destinados para o ensaio de tração e 10 para ensaio de flexão.

A cor das bandejas foi determinada utilizando colorímetro (MINOLTA, CR 400, Japão), operando no sistema CIELab, no qual L* – luminosidade (0 corresponde ao preto absoluto e 100 ao branco absoluto), a* (a positivo corresponde ao vermelho e a negativo ao verde), e b* (positivo indica amarelo e quando negativo azul) foram determinados. Para o ensaio de tração foram utilizados corpos de prova, estes eram em formato de gravata com 100 mm de comprimento por 25 mm de largura e 15 mm no meio (Figura 1). Os ensaios foram realizados em texturometro de bancada TA.XT plus (Stable Micro Systems, Surrey, UK), com separação inicial de 70 mm entre as garras, velocidade de ensaio de 1 mm/s conforme a norma D88-218 (ASTM, 2017). O ponto de tensão máximo (Mpa) determinou a resistência a tração por meio da curva de tensão por deformação. O alongamento foi calculado pela diferença entre a distância final no ponto de tração máxima até a ruptura do corpo de prova pela distância inicial. A inclinação linear da curva do gráfico de tensão por deformação determinou o módulo Young ou de elasticidade (Mpa).

Figura 1 – Sistema de fixação do texturometro TA.XT plus e corpo de prova fraturado após ensaio de tração.





Fonte: Autoria própria (2023).

A análise de flexão das bandejas ocorreu conforme a norma ASTM D790-17 (ASTM, 2017). Os corpos de prova para os ensaios foram recortados em formato de retângulo de 25

mm de largura e por 100 mm de comprimento e analisadas pelo método de flexão de três pontos, com separação dos apoios de 45 mm. O ponto de tensão máximo (Mpa) determinou a resistência a flexão através da curva de flexão. A distância final da flexão máxima até a ruptura da bandeja determinou sua de flexão máxima (mm).

As isotermas de sorção foram determinadas pelo método estático através de dessecadores. Nove soluções salinas saturadas foram preparadas para a obtenção de diferentes atividades de água (Tabela 2).

Tabela 2 – Soluções salinas utilizadas nas isotermas e suas respectivas atividades de água.

Soluções salinas saturadas*	**Atividade de água a 25 °C**
Cloreto de lítio	0,111
Cloreto de magnésio	0,325
Nitrato de magnésio	0,524
Iodeto de potássio	0,686
Cloreto de sódio	0,755
Sulfato de amônio	0,807
Cloreto de bário	0,904
Sulfato de potássio	0,976
Água	1,000

Fonte: Autoria própria (2023)

Foram feitos recortes quadrados de 20 mm das bandejas e após a aferição da massa inicial estes foram acondicionadas dentro dos dessecadores contendo as soluções saturadas. Após 21 dias a massa final de cada quadrado foi aferida. Posteriormente, foi utilizado o modelo de GAB para ajustar os dados obtidos para estimar as constantes do modelo (ZHANG e HAN, 2008).

A análise de estatística e variância (ANOVA) foi utilizada para os testes estatísticos dos dados obtidos e por testes Tukey com nível de significância de 5% ($p \leq 5$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

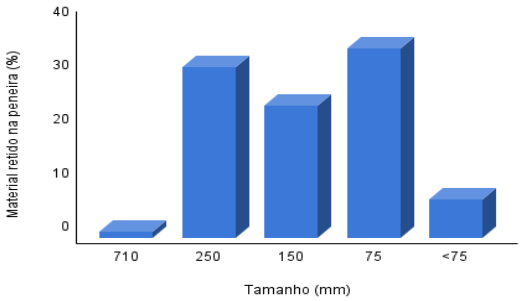
CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CASCA DE PINHÃO

A casca de pinhão apresentou uma distribuição de tamanho com cerca de 30% das partículas retidas na peneira com malha de 250 mm, aproximadamente 18% das partículas retidas na peneira com malha 150 mm, 27% ficaram retidas na peneira de malha 75 mm cerca de 15 a 20%, apresentaram tamanho menor que 75 mm (Figura 2). O tamanho das partículas tem influência no desempenho do material de reforço. Os materiais lignicelulósicos são amplamente utilizados como material de reforço em embalagens, no qual partículas pequenas são mais eficientes, devido sua elevada razão superfície/volume.

No entanto, materiais particulados com distribuição de tamanho uniforme apresentam melhor desempenho, mesmo quando as partículas possuem dimensões maiores. Esta distribuição de tamanho é desejada para que haja uma dispersão também uniforme e sem aglomerações na matriz o que resulta em materiais compósitos bem estruturados (CASTILLO et al., 2017).

A inclusão de 3-7% (m/m) de partículas menores que 250 µm e partículas padronizadas (diâmetro médio de 51,57 µm) foram eficientes como reforço em matriz de amido e aumentaram a resistência à flexão das espumas de amido. Em concentrações acima de 7%, a resistência à flexão das espumas diminuiu porque houve aglomerações de partículas de reforço na matriz de amido, o que impediu a transferência de tensão (CHAIREH *et al*. 2019). Espumas compósitas de amido reforçadas com engaço de uva apresentaram melhores propriedades mecânicas e resistência à água quando adicionadas de 18,4% de engaços de uva com tamanho de partícula menor que 0,18 mm (ENGEL *et al*., 2019).

Figura 2 – Distribuição do tamanho das partículas de casca de pinhão moídas.



Fonte: Autoria própria (2023)

A casca de pinhão seco apresentou teor de umidade da casca de pinhão foi 5,12 ± 0,38%, de cinzas 1,98 ± 0,36, de lipídeos 5,97 ± 0,85, de proteínas 1,36 ± 0,16. Além disso, o teor de lignina foi de 42,68 ± 1,12%, celulose 26,61 ± 3,58% e hemicelulose 9,45 ± 0,90%. Este resíduo pode ser caracterizado ligniocelulósico, pois apresenta grande concentração de lignina e fibras de celulose e hemicelulose além de baixo teor de lipídios e proteínas. Desta forma, a disponibilidade de fibras lignocelulósicas neste resíduo, somada à necessidade de fontes renováveis para a produção embalagens poliméricas, há grande

oportunidade para avanços tecnológicos que utilizam fontes renováveis e ao mesmo tempo, agreguem valor aos co-produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo (Silva *et al*., 2009).

CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS

A densidade das bandejas foi de158,43 ± 8,63 kg/m^3 e 222,32 ± 12,04 kg/m^3, para as bandejas padrão e reforçadas com casca de pinhão, respectivamente. Na produção de materiais expandidos, baixas densidades são desejadas. O aumento da densidade se deve à presença de material lignocelulósico, proveniente da casca de pinhão. Os materiais lignocelulósicos particulados aumentam a viscosidade da massa de amido, o que suprime a expansão das bolhas de vapor durante o processo de formação de espuma. As espumas de amido resultantes em geral apresentam células menores e densidades mais elevadas (CHAIREH et al., 2020).

Tabela 3 –Luminosidade (L*) e cromaticidade a* e b* das bandejas expandidas de amido e casca de pinhão

Tratamento**	**L***	**a***	**b***
Padrão	81,39 ± 0,50^A	8,82 ± 0,12^A	5,91 ± 0,55^B
Casca de Pinhão	47,91 ± 0,84^B	-0,18 ± 0,12^B	12,86 ± 0,24^A

**Média ± 5 repetições. Letras diferentes na mesma coluna diferenciam-se pelo teste t ($p<0,05$).

Fonte: Autoria própria (2023)

A resistência à tração das espumas de amido sem adição de casca de pinhão (padrão) foi menor que 1 Mpa (Tabela 4). Essa reduzida resistência está associada ao método de expansão utilizado, no qual não envolve cisalhamento e nem pressão, como em processos de extrusão. A expansão do amido de mandioca ocorre naturalmente, devido ao eu teor de amilose (~17%), que em presença > 40% de umidade e calor promove a gelatinização dos grânulos e consequente expansão. As bandejas reforçadas com casca de pinhão apresentaram redução na resistência à tração em relação à padrão (Tabela 4).

Tabela 4 - Resistência à tração, alongamento máximo e modulo de elasticidade das bandejas expandidas de amido e casca de pinhão

Tratamento*	**Resistencia à tração (Mpa)**	**Alongamento máximo (%)**	**Módulo de elasticidade (Mpa)**
Padrão	0,7630 ± 0,0746^A	0,009 ± 0,0006^B	54,53 ± 6,93^A
Casca de Pinhão	0,5489 ± 0,0522^B	0,017 ± 0,0016^A	43,00 ± 4,74^B

*Média ± 5 repetições. Letras diferentes na mesma coluna diferenciam-se pelo teste t ($p<0,05$).

Fonte: Autoria própria (2023)

A incorporação de casca de pinhão nas embalagens expandidas de amido melhorou a resistência á flexão das bandejas, mas reduziu a deflexão e a rigidez de flexão (Tabela 5).

O uso de caules de aguapé como material de reforço que melhorou todas as propriedades mecânicas de espumas de amido, quando adicionado de 3% a e 5% em peso. Uma concentração superior a 5% destas partículas produziu a espuma de amido pequena redução nas propriedades mecânicas, especialmente as relacionadas à flexão. A dispersão das partículas de reforço na matriz polimérica é mais uniforme quando em menores concentrações, e resulta em propriedades mecânicas melhoradas (CHAIREH et al., 2020). A flexibilidade é de espumas de EPS é de aproximadamente 0,87MPa (CHAIREH et al., 2020), sendo as espumas de amido com ou sem adição de reforço mais resistentes (Tabela 4) que os produtos comerciais.

Tabela 5 - Resistência à flexão, deflexão máxima e modulo das bandejas expandidas de amido e casca de pinhão

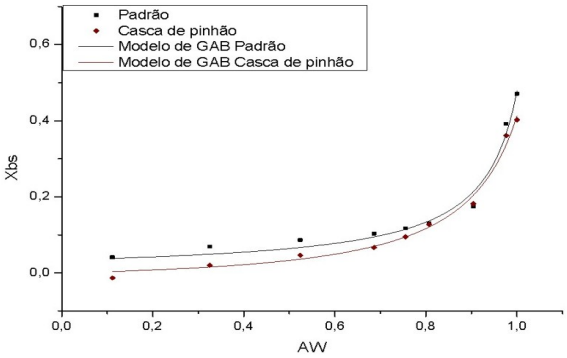
Tratamento*	Resistencia à flexão (MPa)	Deflexão máxima (mm)	Rigidez de flexão (N/nmm)
Padrão	$8,09 \pm 0,84^{B}$	$3,85 \pm 0,38^{A}$	$0,37 \pm 0,04^{A}$
Casca de Pinhão	$13,12 \pm 1,54^{A}$	$1,78 \pm 0,15^{B}$	$0,10 \pm 0,01^{B}$

*Média ± 5 repetições. Letras diferentes na mesma coluna diferenciam-se pelo teste t ($p<0,05$).

Fonte: Autoria própria (2023)

As curvas das isotermas de sorção das bandejas de amido padrão e com adição de resíduos de casca de pinhão apresentaram correlação superior a 0,95 ($R^2 > 0,95$) para o modelo de GAB (Figura 3).

Figura 3– Isoterma de sorção, bandeja padrão e bandeja casca de pinhão



Fonte: Autoria própria (2023)

Este parâmetro é importante para observar o comportamento das embalagens quando expostas a diferentes condições ambientais, principalmente diferentes umidades

relativas, e assim, identificar prováveis utilizações para este material. O equilíbrio higroscópico foi atingido na atividade de água das bandejas (aw~0,6) (Figura 3) e conteúdo de umidade na monocamada foi 0,034 e 0,035 (g de umidade g^{-1} de massa seca), respectivamente, para a embalagem padrão e para a reforçada com cascas de pinhão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O resíduo de cascas de pinhão possui elevado teor de lignina, celulose e hemicelulose sendo eficiente como material de reforço em bandejas termo expandidas de amido para melhorar a resistência a flexão e como corante natura destas embalagens.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) pelo bolsa de iniciação científica (PES-2022-0291).

REFERÊNCIAS

BAJRACHARYA, Rohan M.; BAJWA, Dilpreet S.; BAJWA, Sreekala G. Mechanical properties of polylactic acid composites reinforced with cotton gin waste and flax fibers. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 370-376, 2017.

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

BERGEL, Bruno Felipe et al. Effects of hydrophobized starches on thermoplastic starch foams made from potato starch. **Carbohydrate polymers**, v. 200, p. 106-114, 2018.

CASTILLO, Luciana A. et al. Composites and nanocomposites based on starches. Effect of mineral and organic fillers on processing, structure, and final properties of starch. In: **Starch-Based Materials in Food Packaging**. Academic Press, 2017. p. 125-151.

CHAIREH, Sukaree et al. Preparation of rubber seed shell powder by planetary ball milling and its influence on the properties of starch foam. **Industrial Crops and Products**, v. 135, p. 130-137, 2019.

DRESCH, Aline Perin et al. Different treatments of pearl millet for cellulose recovery: effects on lignocellulosic composition. 2022.

ENGEL, Juliana B.; AMBROSI, Alan; TESSARO, Isabel C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 115234, 2019.

MACHADO, Caroline Martins; BENELLI, Patrícia; TESSARO, Isabel Cristina. **Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use**. **Industrial crops and products**, v. 102, p. 115-121, 2017.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. I. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000.

SOYKEABKAEW, Nattakan; THANOMSILP, Chuleeporn; SUWANTONG, Orawan. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246-263, 2015.

SILVA, Rafael e cols. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compostos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SOYKEABKAEW, Nattakan; SUPAPHOL, Pitt; RUJIRAVANIT, Ratana. Preparation and characterization of jute-and flax-reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 53-63, 2004.

STEVENS, W. Bart et al. Improved diffusion methods for nitrogen and 15nitrogen analysis of Kjeldahl digests. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 5, p. 1039-1046, 2000.

TAPIA-BLÁCIDO, Delia Rita et al. Trends and challenges of starch-based foams for use as food packaging and food container. **Trends in Food Science & Technology**, v. 119, p. 257-271, 2022.

ZHANG, Y.; HAN, J. H. Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. **Journal of food science**, v. 73, n. 7, p. E313-E324, 2008.