

COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA E RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Vitor Almeida Marengo, Ana Elisa Stefani Vercelheze e Suzana Mali*

Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina – PR, Brasil

Recebido em 20/8/12; aceito em 3/12/12; publicado na web em 8/3/13

BIODEGRADABLE COMPOSITES BASED ON CASSAVA STARCH AND WASTE FROM AGRO-INDUSTRY. The objectives of this work were to produce biodegradable composites using starch and different agro-industrial wastes (coconut fiber, soy bran and sugarcane bagasse) using a baking process, and to study the effects of these components on the resultant composite properties. The addition of different residues yielded trays with different properties. Samples manufactured with soy bran showed the highest density and water uptake at relative humidities $\geq 60\%$. The addition of sugarcane bagasse resulted in less dense and resistant samples whereas coconut fiber composites showed the highest breaking stress. The samples fabricated in this study represent an alternative packaging option for foods with low water content.

Keywords: biodegradable trays; microstructure; water absorption capacity.

INTRODUÇÃO

Existe grande interesse mundial na pesquisa e desenvolvimento de sistemas de embalagens biodegradáveis à base de amido, devido ao seu baixo custo e abundância, no entanto, a produção de embalagens compostas exclusivamente por amido não é viável devido à sua higroscopicidade e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais sensíveis ao contato direto com água e quebradiços.¹⁻³

Entre os materiais de reforço mais estudados em matrizes poliméricas de amido estão as fibras vegetais, que apresentam fonte renovável, abundância e baixo custo. A introdução de fibras às matrizes poliméricas leva à formação de compósitos, isto é, materiais compostos por dois diferentes constituintes, que apresentam propriedades que não são possíveis de se obter a partir dos mesmos constituintes puros.²⁻⁴

O Brasil destaca-se pela disponibilidade de recursos naturais renováveis, que podem ser usados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis. A utilização adequada destes resíduos ajuda a minimizar problemas ambientais e energéticos, podendo gerar produtos com relevantes aplicações na indústria.^{5,6}

Entre alguns tipos de resíduos da agroindústria que teriam potencial de aplicação como reforço em matrizes poliméricas estão o bagaço da cana-de-açúcar, as fibras do coco e o farelo de soja. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta cerca de 45% de fibras, das quais 41% de celulose, 25% de hemicelulose e 20% de lignina.⁷ O Brasil é um dos 10 maiores produtores de coco do mundo, com produção maior que 7000 t por ano desta fibra. Estima-se que 15-20% da fibra de coco não seja reutilizada, mas depositada em lixões ao céu aberto ou em aterros.⁸ A indústria de óleo de soja gera um subproduto importante, o farelo de soja, rico em proteínas e fibras e muito usado em rações animais, pois cada 100 kg de soja processada geram 80 kg de farelo e 20 kg de óleo de soja bruto.^{9,10}

Os objetivos deste trabalho foram produzir, pelo processo de termoformagem, compósitos biodegradáveis no formato de bandejas, a partir do amido de mandioca e três diferentes resíduos da agroindústria (bagaço de cana, fibras do coco e farelo de soja) e estudar as propriedades físicas e mecânicas destes materiais.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAL

Foi utilizado amido de mandioca da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí - PR). O bagaço de cana-de-açúcar obtido de destilarias da região de Londrina - PR foi lavado duas vezes em água corrente, seco (60 °C/12 h), moído em moinho de bancada (IKA-A 11 Basic Mill - São Paulo) e passado em tamis de malha 0,69 mm, para padronização do tamanho das fibras. A fibra do coco foi seca (60 °C/12 h), cortada manualmente com tesoura, moída e passada em tamis de malha 0,69 mm, para padronização do tamanho das fibras. O farelo de soja (17% de fibras totais, 52% de proteínas, 2% de lipídios e 16% carboidratos) foi obtido da indústria com partículas entre 0,149 e 0,177 mm. Os resíduos foram caracterizados quanto à densidade aparente através da relação entre massa (g) e volume (cm³), com ensaio em proveta, sem compactação da fibra.¹¹ Todos os reagentes empregados tinham grau analítico PA. A umidade dos resíduos foi determinada através de secagem em estufa a 105 °C.

Produção dos compósitos (bandejas) por termoformagem

As bandejas foram produzidas pelo processo de termoformagem de acordo com Vercelheze *et al.*¹² Foram elaboradas 7 formulações, variando-se a quantidade de amido de mandioca, resíduos e água (Tabela 1). Empregou-se 5 g de glicerol (100 g/sólidos) como plastificante na formulação controle e 10 g de glicerol (100 g/sólidos) nas demais formulações. Para evitar a sedimentação dos sólidos, empregou-se em todas as formulações 1 g de goma guar/100 g como agente de estabilização e 0,5 g de estearato de magnésio/100 g como agente desmoldante. Para o preparo das formulações, todos os componentes sólidos e a água foram misturados (5 min) com o auxílio de um agitador mecânico (Fisatom, Brasil) a 1500 rpm. Posteriormente, adicionou-se o glicerol e a massa foi homogeneizada por mais 5 min.

A termoformagem foi realizada em termoprensa hidráulica (Jomaq - SP) acoplada a um molde de Teflon® retangular (23,5 x 18,5 x 2,3 cm) e guias metálicas de 1 mm de diâmetro para o escape do vapor. Uma quantidade de cada formulação (Tabela 1) foi colocada no molde (130 °C, 100 bars de pressão) e após 20 min as bandejas

*e-mail: smali@uel.br

Tabela 1. Composição das formulações empregadas na produção das bandejas de amido de mandioca (AM) e diferentes resíduos da agroindústria

Formulações	AM (g/100 g sólidos)	Resíduo empregado ^a	Teor do resíduo (g/100 g sólidos)	Água (mL/100 g sólidos)	Massa no molde (g)
Controle	100	-	-	100	80
BC10	90	Bagaço de cana	10	200	70
BC20	80	Bagaço de cana	20	200	95
FC10	90	Coco	10	150	80
FC20	80	Coco	20	150	95
FS10	90	Farelo de soja	10	100	80
FS20	80	Farelo de soja	20	130	95

^a Bagaço de cana (BC), fibra do coco (FC) e do farelo de soja (FS).

formadas foram retiradas do molde e condicionadas sob umidade relativa (UR) de 58% em estufa incubadora tipo B.O.D (Marconi MA 415) contendo solução saturada de brometo de sódio à 25 °C por 7 dias antes de serem caracterizadas.

Caracterização das bandejas

Espessura

A espessura das bandejas foi determinada utilizando-se um micrômetro manual ($\pm 0,001$ mm) Mitutoyo (São Paulo, Brasil), em 5 pontos de 5 amostras, considerando-se a espessura da bandeja como a média entre todas as leituras.

Densidade

A análise de densidade consistiu na medida direta da massa da bandeja, dividida pelo seu volume, obtendo-se o resultado em g/cm^3 . Foram analisadas 8 amostras de 25 x 50 mm de cada formulação.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da microestrutura das bandejas utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (Oregon, EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a 105 °C por 4 h, fraturadas manualmente e recobertas com uma fina camada de ouro. As imagens foram realizadas com uma voltagem de aceleração de 20 kV.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Amostras das bandejas foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035) a 105 °C por 4 h, pulverizadas, incorporadas ao brometo de potássio e submetidas à alta pressão para a produção de pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho Shimadzu FTIR - 8300 (Japão) com uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se uma escala de 4000 a 400 cm^{-1} .

Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X (X'Pert-Philips). As condições de análise foram: voltagem e corrente: 40 kV e 40 mA, respectivamente; faixa de varredura: 2 de 2 a 60°; passo: $0,1^\circ$ e velocidade $1^\circ/\text{min}$, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

Capacidade de absorção de água (CAA)

A CAA das amostras foi determinada conforme norma ABNT.¹³ As amostras (25 x 50 mm) foram pesadas e submersas em 100 mL de água destilada, sob temperatura ambiente, por diferentes tempos (1, 10, 20 e 30 min). Em seguida, o excesso de água foi retirado com papel toalha e a CAA foi calculada como a quantidade (g) de

água absorvida por 100 g de amostra. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Isotermas de sorção

As bandejas foram desidratadas em dessecador por 21 dias, na presença de cloreto de cálcio anidro. Após esse período, as amostras foram acondicionadas a 25 °C em dessecadores herméticos, por 7 dias, contendo diferentes soluções saturadas de sais: cloreto de lítio (11% de UR), cloreto de magnésio (33% de UR), carbonato de potássio (43% de UR), brometo de sódio (58% de UR) cloreto de sódio (75% de UR) e cloreto de bário (90% de UR). Determinou-se então a umidade de equilíbrio das amostras pela secagem em estufa a 105 °C por 8 h. As isotermas foram obtidas pela plotagem dos resultados do teor de umidade atingido pelas amostras no equilíbrio versus a atividade de água (A_a) das espumas armazenadas sob diferentes UR ($A_a = \text{UR}/100$).

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram analisadas utilizando-se um texturômetro *Brookfield CT-3* (Brookfield, EUA). Antes da realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram condicionados em uma estufa incubadora tipo B.O.D (Marconi MA 415) por 7 dias a 25 °C, sob diferentes umidades relativas (33, 60 e 90%). Foram utilizados 6 corpos de prova (100 x 25 mm) de cada formulação, que foram fixados nas garras de tração do equipamento a uma distância de 80 mm e velocidade de 2 mm/s.¹⁴ Os valores de resistência máxima à tração (RMT) e alongação (%) foram calculados a partir das curvas de força versus deformação obtidas.

Análise estatística

Os dados obtidos foram analisados pelo teste de Tukey de comparação de médias ($p \leq 0,05$) empregando-se o software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade aparente dos resíduos fibrosos variou bastante, o farelo de soja apresentou a maior densidade ($0,78 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$), com valor significativamente maior (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) que a fibra do coco ($0,19 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$) e que o bagaço de cana ($0,13 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$), que também diferiram significativamente entre si. A umidade dos resíduos após a secagem e antes de serem empregados na produção das bandejas foi de $5,3 \pm 0,5\%$ para o bagaço de cana, de $5,2 \pm 0,4\%$ para a fibra de coco e de $5,6 \pm 0,7\%$ para o farelo de soja. Na Figura 1S (material suplementar) podem ser observadas as micrografias dos diferentes resíduos empregados, que apresentam diferentes características morfológicas. A fibra de coco apresenta

certa rugosidade ao longo da superfície da fibra, que pode favorecer o ancoramento à matriz polimérica, evitando a ruptura total na interface entre a fibra e a matriz, enquanto que a fibra de cana apresenta superfície mais lisa (Figura 1S, material suplementar). O farelo de soja (FS), de acordo com a sua composição, é o material mais irregular entre os empregados, apresentando na sua composição uma quantidade elevada de proteínas (52%) e baixa de fibras totais (15%) quando comparado ao bagaço de cana (90% de fibras totais) e à fibra de coco (95% de fibras totais).

De forma geral, todas as bandejas produzidas mostraram-se contínuas, sem fraturas, rachaduras ou furos (Figura 2S, material suplementar). Todas as bandejas, quando preparadas com o mesmo tipo de fibra, apresentaram-se homogêneas quanto à cor, o que pode ser um indicativo de que a etapa de mistura das formulações foi satisfatória.¹²

Um dos fatores que influenciou a qualidade das bandejas produzidas foi a quantidade de massa colocada no molde, que variou de 70 a 95 g (Tabela 1). Quantidades de massa maiores que as estabelecidas neste estudo causaram grande desprendimento de vapor e saída de massa pelas laterais do molde, gerando bandejas rachadas, porosas e quebradiças. Quantidades de massa menores que as estabelecidas não foram suficientes para formar bandejas completas, produzindo amostras mais rígidas. Estes resultados estão de acordo com Lawton *et al.*,¹⁵ que relataram que grande quantidade de massa na prensagem resulta em desperdício de material e liberação de uma grande quantidade de vapor, podendo ocasionar rachaduras nas bandejas.

A termoformagem é um processo que consiste em moldar materiais dando forma ao produto através da utilização de calor, pressão e tempo.¹⁶ Cada etapa do processo é importante na determinação da qualidade do produto final. Todavia, a temperatura é um dos principais fatores que influencia nas propriedades físicas e químicas de bandejas de amido.¹⁷ O emprego de altas temperaturas pode alterar as características do material, dando um aspecto de queimado.¹⁴ Sendo assim, as condições de processo estabelecidas neste estudo foram satisfatórias na elaboração das bandejas, pois estas já saíram secas, moldadas e sem aspecto de queimado.

Espessura e densidade

A espessura das espumas variou entre 2,12-3,02 mm (Tabela 2) e a adição dos resíduos levou ao aumento das espessuras das amostras quando estas foram comparadas ao controle (bandeja produzida sem fibras). As bandejas adicionadas de farelo de soja (FS) apresentaram valores de espessura significativamente maiores ($p \leq 0,05$) do que as das bandejas produzidas com as fibras do bagaço da cana-de-açúcar (BC) e do coco (FC) (Tabela 2). Provavelmente, o menor teor de água empregado nas formulações das bandejas com FS resultou em materiais

mais espessos, porque a razão entre os sólidos (amido e fibras) e a água nestas amostras foi mais elevada. Neste trabalho, a quantidade de água foi padronizada (Tabela 1) para que fossem obtidas formulações com consistências semelhantes, resultando em bandejas completas e sem defeitos. De acordo com Vercelheze *et al.*,¹² a consistência da massa afeta diretamente a fluidez do material no molde.

A densidade das amostras variou de 0,21 a 0,34 g/cm³ (Tabela 2) e a adição das fibras levou ao decréscimo significativo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) da densidade nas amostras produzidas com BC e FC. De acordo com Glenn *et al.*,¹⁸ a densidade de espumas de amido decresce com a adição de fibras. Possivelmente, a adição de fibras possa ter contribuído para o reforço da matriz polimérica, levando a uma estrutura expandida mais estável.

Nas bandejas produzidas com o FS, a densidade foi maior que nas amostras controle, isto pode ser explicado pela maior densidade do farelo de soja quando comparado às outras fontes de fibra. Outro fator, como discutido acima, é que as bandejas produzidas com o FS foram mais espessas e densas, possivelmente pelo menor teor de água empregado nestas formulações. Estes resultados estão de acordo com Andersen e Hodson,¹⁹ que relataram que aumentando o conteúdo de água em massas de amido termoprensadas há um aumento no número e tamanho dos alvéolos internos na estrutura da espuma, o que diminui a sua densidade.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das fraturas das bandejas estão apresentadas na Figura 1, pode-se observar que em todas as amostras há vazios formados pela evaporação da água durante o processo de termoformagem, o que comprova que ocorreu a expansão do material. Ainda, nas micrografias de fratura (Figura 1) é possível observar que as bandejas têm uma estrutura tipo sanduíche, com camadas mais densas contendo pequenas células de ar que compõem a superfície das bandejas, e a parte interna formada por paredes finas compostas por grandes células de ar. Este tipo de estrutura foi relatada por Cinelli *et al.*²⁰ estudando espumas de amido de batata e fibras de milho.

Houve uma distribuição das fibras por toda a matriz polimérica, o que evidencia a homogeneidade do material, no entanto, nas bandejas produzidas com o bagaço de cana podem ser observadas regiões mais ricas em fibras (setas - Figura 1b).

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Todos os espectros das bandejas (Figura 2) apresentaram uma banda larga de absorção correspondente ao estiramento O-H, entre 3400-3600 cm⁻¹, o que é um indicativo da ocorrência de interações do tipo pontes de hidrogênio entre os componentes das bandejas

Tabela 2. Espessura, densidade e propriedades mecânicas de bandejas de amido e fibras do bagaço de cana (BC), do coco (FC) e do farelo de soja (FS)

Formulação	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)	Resistência máxima à tração (MPa)			Elongação (%)		
			33% RH	60% RH	90% RH	33% RH	60% RH	90% RH
Controle	2,12 ± 0,04 ^c	0,28 ± 0,03 ^b	13,26 ^{bA}	11,39 ^{bA}	10,54 ^{aA}	1,79 ^{bB}	1,69 ^{bB}	4,76 ^{dA}
BC10	2,34 ± 0,05 ^b	0,21 ± 0,02 ^d	7,95 ^{cA}	4,37 ^{dB}	3,65 ^{cB}	2,49 ^{bB}	2,19 ^{bB}	6,45 ^{cA}
BC20	2,37 ± 0,06 ^b	0,25 ± 0,01 ^c	7,47 ^{cA}	5,74 ^{dB}	4,58 ^{cB}	2,43 ^{bB}	2,35 ^{bB}	6,85 ^{cA}
FC10	2,41 ± 0,01 ^b	0,26 ± 0,02 ^c	19,12 ^{aA}	21,00 ^{aA}	6,78 ^{bB}	4,99 ^{aB}	5,15 ^{aB}	15,84 ^{aA}
FC20	2,40 ± 0,01 ^b	0,27 ± 0,08 ^c	12,40 ^{bA}	11,12 ^{bA}	6,52 ^{bB}	6,37 ^{aB}	6,29 ^{aB}	15,99 ^{aA}
FS10	2,81 ± 0,38 ^a	0,34 ± 0,03 ^a	10,69 ^{bA}	9,86 ^{b,cA}	6,52 ^{bB}	1,01 ^{cB}	0,94 ^{cB}	11,14 ^{bA}
FS20	3,02 ± 0,12 ^a	0,29 ± 0,01 ^b	6,41 ^{cA}	7,52 ^{cA}	6,83 ^{bA}	1,00 ^{cB}	1,05 ^{cB}	10,27 ^{bA}

^a – Valores seguidos de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Valores seguidos de letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

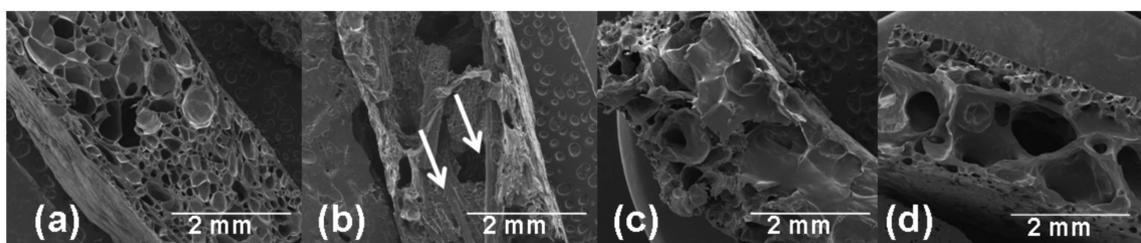


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura das bandejas produzidas: (a) bandeja controle; (b) bandeja produzida com 20 g bagaço de cana/100 g sólidos; (c) bandeja produzida com 20 g fibra de coco/100 g sólidos; (d) bandeja produzida com 20 g farelo de soja/100 g sólidos

durante o processamento. No geral, as amostras apresentaram a presença de bandas próximas $1600\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ associadas à dobra angular do O-H nas moléculas de água,²¹ indicando a formação de interação da água com os componentes das formulações (amido, fibras e glicerol).

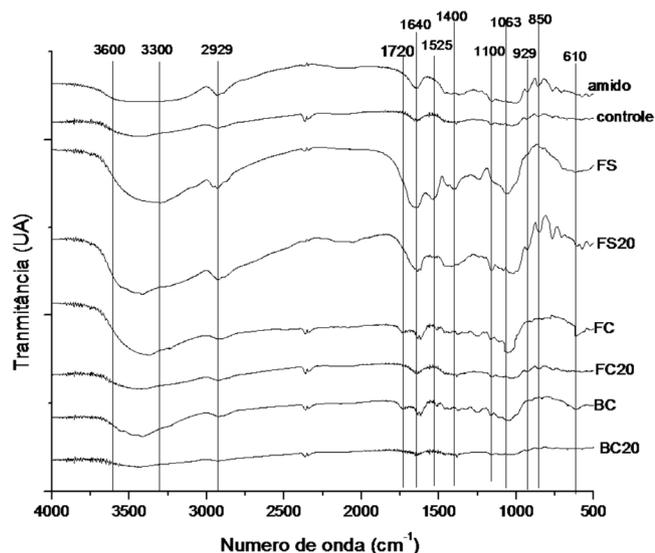


Figura 2. Espectros de FT-IR do amido, dos resíduos fibrosos, da bandeja controle e das bandejas produzidas com 20 g resíduo/100 g sólidos. BC = bagaço de cana; FC = fibra de coco; FS = farelo de soja

Os picos referentes ao estiramento do C-H, H-C-H e C-O-H ocorrem em torno de 2900 cm^{-1} ,²² e podem ser observados em todos os espectros, com maior ou menor intensidade (Figura 2).

Nos espectros do bagaço de cana (BC) e da fibra de coco (FC) foram observados os picos que podem ser referentes à hemicelulose (1720 cm^{-1})⁶ e à ligação C-OH fora do plano de flexão da celulose (610 cm^{-1}).²³ Tanto nas bandejas, quanto no BC e na FC foi observado o pico referente ao estiramento do C-O (próximo de $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$).¹²

As bandas entre $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ são características das vibrações dos anéis aromáticos da lignina e aparecem tanto no BC, quanto na FC (Figura 2). Na amostra de FS estas bandas também aparecem e podem estar relacionadas aos aminoácidos aromáticos contidos nesta amostra.²⁴

Difração de raios-X

Os difratogramas do amido, dos resíduos e das bandejas produzidas estão apresentados na Figura 3. De acordo com vários autores,^{25,26} o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), com picos característicos próximos de $2\theta = 15,3; 17,3; 18,3; 22$ e $23,5^\circ$. Pode-se observar na Figura 3 a presença destes picos no difratograma referente ao amido de mandioca, e pode-se ainda observar que estes picos desapareceram nas bandejas, já que o amido

sofreu gelatinização e desestruturação das suas regiões cristalinas durante o processamento.

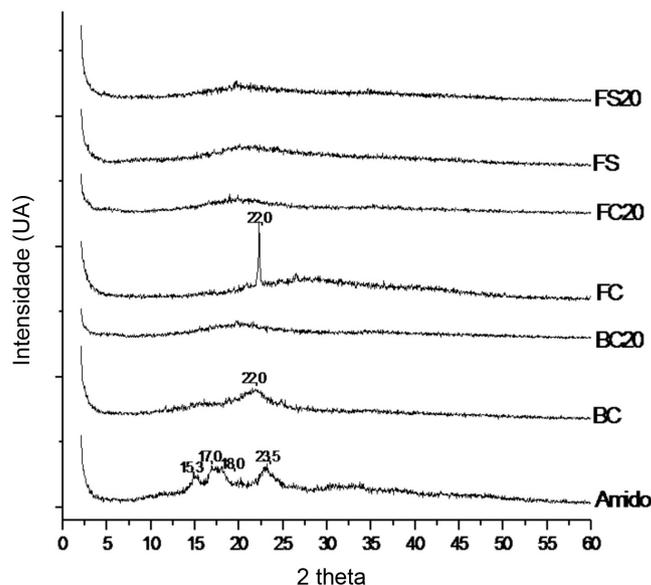


Figura 3. Difratogramas do amido, dos resíduos fibrosos, da bandeja controle e das bandejas produzidas com 20 g resíduo/100 g sólidos. BC = bagaço de cana; FC = fibra de coco; FS = farelo de soja

O pico referente ao ângulo (2θ) de 22° , que é característico da presença de celulose,²³ foi observado tanto para o bagaço de cana (BC), quanto para a fibra de coco (FC) (Figura 3). Este pico não foi observado nas bandejas, que apresentaram um comportamento amorfo.

O farelo de soja (FS) apresentou um comportamento de material amorfo, o que está de acordo com a sua composição centesimal, onde as proteínas correspondem à fração majoritária (52%). De acordo com Cao *et al.*,²⁷ as proteínas da soja compreendem uma mistura complexa de proteínas com propriedades moleculares muito diferentes, que resultam em uma matriz polimérica pouco organizada, logo, a complexidade estrutural das proteínas faz com que o processo de arranjo molecular seja mais difícil, resultando em materiais com menor capacidade de cristalização, em especial quando se compara ao amido e celulose, que são formados por unidades repetitivas do mesmo monômero.

Capacidade de absorção de água

Na Tabela 3 estão expressos os resultados de capacidade de absorção de água (CAA) em diferentes tempos (1, 10, 20 e 30 min). A formulação produzida com 20 g de bagaço de cana/100 g sólidos (BC20) apresentou a maior capacidade de absorção de água em todos os tempos, quando comparada às outras amostras (Tabela 3). A amostra controle e as amostras produzidas com o farelo de soja (FS10 e FS20) apresentaram os menores valores para a CAA, em todos os

tempos (Tabela 3). Segundo Sjoqvist *et al.*,²⁸ a formação de espumas de menor densidade e estrutura porosa oferece uma maior CAA, como foi observado neste trabalho. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Cinelli *et al.*,²⁰ trabalhando com espumas de amido de batata e fibras de milho.

Tabela 3. Capacidade de absorção de água (CAA) das bandejas de amido e fibras do bagaço de cana (BC), do coco (FC) e do farelo de soja (FS)

Formulações	CAA (g água/100 g sólidos)			
	1 min	10 min	20 min	30 min
Controle	57 bD	113 cC	226 bB	247 cA
BC10	75 aD	163 bC	224 bB	291 bA
BC20	87 aD	187 aC	313 aB	408 aA
FC10	57 bD	140 cC	210 bB	250 cA
FC20	51 bD	165 bC	226 bB	287 bA
FS10	80 aD	160 bC	220 bB	380 aA
FS20	85 aD	152 bC	232 bB	402 aA

^a – Valores seguidos de letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Valores seguidos de letras maiúsculas diferentes, na mesma linha, diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Em polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (decorrência das hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero isoladamente.²⁹ Estes resultados estão de acordo com Salgado *et al.*,¹⁴ que verificaram que o aumento no teor de fibras de 10 para 20% em bandejas de amido resultou em um aumento de 18% na absorção de água.

Todas as amostras analisadas apresentaram alta capacidade de absorção de água (Tabela 3), tendo atingido ao final do experimento (30 min) entre 247 e 408 g água/100 g amostra. O comportamento de sorção apresentado pelas bandejas pode ser atribuído ao mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo da água para os espaços internos (células de ar) formados durante o processamento do material. De acordo com Sjoqvist *et al.*²⁹ e Bouchonneau *et al.*,³⁰ o aumento da porosidade de um material faz com que tenha maior capacidade de sorção através do processo de entrada da água nos espaços vazios, ou seja, o aumento da área de contato eleva as possibilidades de sorção de água pelo material.

É importante ressaltar que nos testes de absorção de água utilizados não se pôde distinguir entre absorção de poros e absorção do material à base de amido em si. Provavelmente ambos os processos ocorrem de forma simultânea e com uma taxa elevada de absorção de água.

Isotermas de adsorção

Os dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das bandejas produzidas estão apresentados na Figura 4. As isotermas de sorção foram do tipo sigmoidal para todas as bandejas, comportamento característico de materiais hidrofílicos, como observado por outros autores.^{16,31}

Os diferentes tipos de resíduos levaram a comportamentos diferentes nas isotermas de sorção. Quando as bandejas foram armazenadas em umidades relativas (UR) até 43%, as umidades de equilíbrios das amostras foram muito próximas entre as diferentes amostras (Figura 4), mas sob UR de 60%, as bandejas produzidas com a FC apresentaram as menores umidades de equilíbrio. Sob as UR de 78 e 90%, as bandejas produzidas com o FS apresentaram as

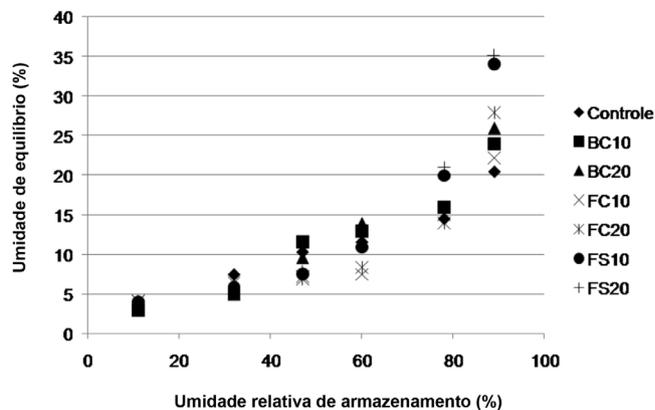


Figura 4. Isotermas de sorção de água das bandejas produzidas. BC = bagaço de cana; FC = fibra de coco; FS = farelo de soja

maiores umidades de equilíbrio, e todas as amostras produzidas com os resíduos tiveram maiores umidades de equilíbrio que o controle (Figura 4). O FS apresenta na sua composição um elevado teor de proteínas (52%), o que certamente contribuiu para a maior umidade de equilíbrio destas amostras sob maiores UR de armazenamento. De acordo com Vieira *et al.*,²⁴ 40% do total de aminoácidos da proteína da soja são compostos pelos aminoácidos ácidos (ácido aspártico e glutâmico), aminoácidos com carga negativa e grande capacidade de interação com a água.

Apesar de diversos autores relatarem a redução da umidade de equilíbrio de materiais à base de amido com a adição de fibras,^{1,32,33} isto não foi observado neste trabalho.

Propriedades mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas de resistência máxima à tração (RMT) e de alongação estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que a bandeja produzida com a formulação FC10, quando armazenada sob as umidades relativas de 33 e 60%, obteve valores significativamente maiores (teste de Tukey, $p \leq 0,05$) para a RMT quando comparada às outras amostras. As bandejas produzidas com o bagaço de cana (BC10 e BC20) apresentaram os menores valores de RMT em todas as UR de armazenamento (Tabela 2).

As amostras FC10, FC20 e FS10 apresentaram valores de RMT estáveis entre as UR de 33 e 60%, e este valor decresceu significativamente sob UR de 90% (Tabela 2). Para as amostras FS20 e controle, a RMT não se alterou em função da UR de armazenamento. As bandejas produzidas com as fibras do bagaço de cana (BC10 e BC20) apresentaram valores de RMT estáveis entre 60 e 90% de UR, no entanto, a RMT foi significativamente maior quando estas amostras foram armazenadas sob 33% de UR. O decréscimo da RMT, quando associado ao aumento da UR, está relacionado ao efeito plastificante da água, que atua aumentando o volume livre entre as cadeias dos polímeros, diminuindo a resistência e aumentando a flexibilidade dos materiais.¹

As amostras adicionadas de fibra de coco (F10 e F20) apresentaram os melhores resultados de alongação, enquanto as bandejas adicionadas do farelo de soja (FS) tiveram a menor alongação (Tabela 2). Para todas as amostras, os valores de alongação permaneceram estáveis entre as UR de 33 e 60%, e estes valores aumentaram significativamente sob UR de 90% (Tabela 2).

CONCLUSÕES

A adição dos diferentes resíduos da agroindústria ao amido de mandioca resultou na obtenção de compósitos biodegradáveis no

formato de bandejas com boa aparência e manuseabilidade adequadas para uso comercial e produção em escala piloto. A adição dos diferentes resíduos levou à produção de materiais com propriedades diferentes. As amostras produzidas com o farelo de soja apresentaram maior densidade, espessura e maior umidade de equilíbrio quando armazenadas sob UR $\geq 60\%$. A adição de bagaço de cana resultou em amostras menos densas e menos resistentes, e que apresentaram os maiores valores de capacidade de absorção de água. As amostras produzidas com a fibra de coco foram as que apresentaram a maior resistência mecânica sob UR de 33 e 60%. As propriedades mecânicas de todas as amostras foram afetadas pela UR de armazenamento, isto é, amostras armazenadas a 90% de UR apresentaram os valores mais baixos de RMT e os maiores valores de alongamento, em comparação com as amostras armazenadas a 33 e 60% de UR. Devido a sua alta capacidade de sorção de água, as bandejas poderiam ser utilizadas como embalagem para produtos com baixa umidade ou que não exsudem líquido a ponto de comprometer a integridade da bandeja. No caso de produtos com baixa exsudação, a bandeja sorveria o líquido exsudado, evitando/retardando a proliferação de microrganismos, melhorando a aparência e aumentando a vida de prateleira do produto.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf e com acesso livre, estão apresentadas uma figura contendo a microscopia eletrônica de varredura dos resíduos agroindustriais empregados (Figura 1S) e uma fotografia mostrando a aparência das bandejas produzidas (Figura 2S).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Projeto 476453/2010-0) pelo auxílio financeiro e pela Bolsa de Iniciação Científica e à CAPES pela Bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- Mali, S.; Debiagi, F.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F.; *Ind. Crop Prod.* **2010**, *32*, 353.
- Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; E Rubira, A. F.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 661.
- Satyanarayana, K. G.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F.; *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 982.
- Chiellini, E.; Cinelli, P.; Ilieva, V. I.; *J. Cell. Plast.* **2009**, *45*, 17.
- Pelizer, L. H.; *J. Tech. Manag. Inov.* **2007**, *2*, 118.
- Brígida, A. I. S.; Calado, V. M. A.; Gonçalves, L. R. B.; Coelho, M. A. Z.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 832.
- Santos, M. L.; Lima, O. J.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 507.
- Pantoja Filhoa, J. R. L.; Saderb, L.; Damianovic, M. H. R. Z.; Foresti, E.; Silva, E. L.; *Chem. Eng. J.* **2010**, *158*, 441.
- Mandarino, J. M.; Roessing, A. C.; *Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*, 1ª ed., Embrapa Soja: Londrina, 2001.
- Brandi, E. N.; Pandolfo, A.; Guimarães, J.; Gonzáles, M. A. S.; Reinher, R.; *Rev. Bras de Ciênc. Amb.* **2009**, *13*, 45.
- Brasil, Leis, decretos etc.; *Instrução Normativa nº 13*, de 29/06/2005, *Diário Oficial da União*: Brasília, 2005.
- Vercelheze, A. E. S.; Fakhouri, F. M.; Dall'Antônia, L. H.; Urbano, A.; Yousef, A. E.; Yamashita, F.; Mali, S.; *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 1302.
- ABNT – Associação Brasileira de normas Técnicas; *NBR NM ISO 535: 1999, Catálogo ABNT*, ABNT: São Paulo, 1999.
- Salgado, P. R.; Schmidt, V. C.; Ortiz, S. E. M.; Mauri, A. N.; Laurindo, J. B.; *J. Food Eng.* **2008**, *85*, 435.
- Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; Tiefenbacher, K. F.; *Cereal Chem.* **1999**, *75*, 682.
- Schmidt, V. C. R.; Laurindo, J. B.; *Braz. Arch. Biol. Tech.* **2010**, *53*, 185.
- Hofmann, T.; Linke, L.; Tsiapouris, A.; Ziemer, A.; *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 580.
- Glenn, G. M.; Orts, W. J.; Nobes, G. A. R.; *Ind. Crop. Prod.* **2001**, *14*, 201.
- Andersen, P. J.; Hodson, S.; *EP 0.960. 711. A2*, 1999.
- Cinelli, P.; Chiellini, E.; Lawton, J. W.; Imam, S. H.; *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 1147.
- Mano, E. B.; *Polímeros como materiais de engenharia*, 3ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2000.
- Majdzadeh-Ardakani, K.; Navarchian, A. H.; Sadeghi, F.; *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 547.
- Mulinari, D. R.; Voorwald, H. J. C. Cioffi, M. O.; Silva, M. L. C. P.; Luz, S. M.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 317.
- Vieira, C. R.; Cabral, L. C.; Paula, A. C. O.; *Pesq. Agropec. Bras.* **1999**, *34*, 1277.
- Zobel, H. F.; *Starch/Staerke* **1998**, *40*, 44.
- Huang, J.; Schols, H. A.; van Soest, J. J. G.; Jin, Z.; Sulmann, E.; Vora-gen, A. G. J.; *Food Chem.* **2007**, *101*, 1338.
- Cao, N.; Fu, Y.; He, J.; *Food Hydrocolloids* **2007**, *7*, 1153.
- Sjöqvist, M.; Boldizar, A.; Rigdahl, M.; *J. Cell. Plast.* **2010**, *46*, 497.
- Photan, L. A.; Thomas, S.; *J. App. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3856.
- Bouchonneau, N.; Carvalho, A. R.; Macêdo, A. R. L.; Viana, L. U.; Nascimento, A. P.; Duarte, J. B. F.; Macêdo, A. R. M.; *Polímeros* **2010**, *20*, 181.
- Mali, S.; Sakanaka, L.; Yamashita, F.; Grossmann, M. V. E.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 283.
- Guan, J.; Hanna, M. A.; *Ind. Crop Prod.* **2004**, *19*, 255.
- Guan, J.; Hanna, M. A.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1716.

COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA E RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

Vitor Almeida Marengo, Ana Elisa Stefani Vercelheze e Suzana Mali*

Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina – PR, Brasil

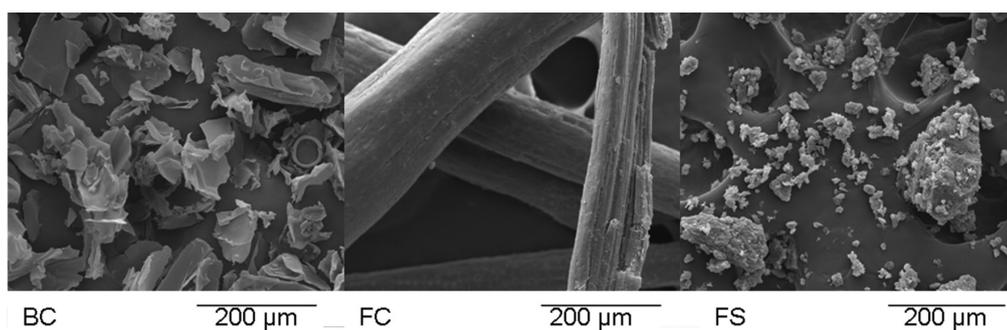


Figura 1S. Micrografia eletrônica de varredura dos diferentes resíduos empregados na produção das bandejas (BC = bagaço de cana; FC = fibra de coco; FS = farelo de soja)

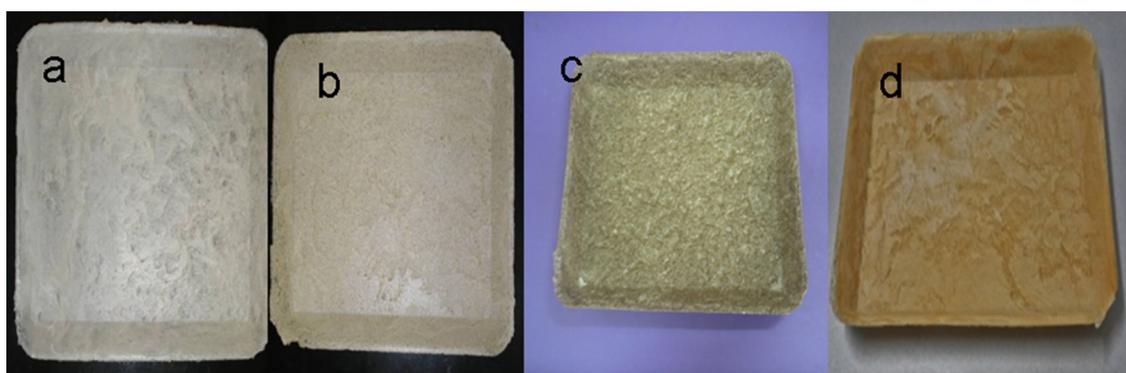


Figura 2S. Aparência das bandejas: (a) bandeja controle; (b) bandeja produzida com 20 g bagaço de cana/100 g sólidos; (c) bandeja produzida com 20 g fibra de coco/100 g sólidos; (d) bandeja produzida com 20 g farelo de soja/100 g sólidos