



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANA ELISA STEFANI VERCELHEZE

**DESENVOLVIMENTO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS
DE AMIDO DE MANDIOCA, FIBRAS DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E NANOARGILAS PELO PROCESSO DE
TERMOFORMAGEM**

Londrina
2011

ANA ELISA STEFANI VERCELHEZE

**DESENVOLVIMENTO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS
DE AMIDO DE MANDIOCA, FIBRAS DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E NANOARGILAS PELO PROCESSO DE
TERMOFORMAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito final ao Título de Mestre em Biotecnologia.

Orientação: Profª Dra. Suzana Mali de Oliveira Co-orientação: Prof. Dr. Fábio Yamashita

Londrina
2011

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

V481d Vercelheze, Ana Elisa Stefani.
Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras do
bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas pelo processo de termoformagem / Ana
Elisa Stefani Vercelheze. – Londrina, 2011.
120 f.: il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveira.
Coorientador: Fábio Yamashita.
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, 2011.
Inclui bibliografia.

1. Plásticos nas embalagens – Teses. 2. Alimentos – Embalagens – Teses. 3.
Revestimentos para comestíveis – Teses. 4. Biopolímeros – Teses. 5. Amido de
mandioca – Embalagens – Teses. I. Oliveira, Suzana Mali de. II. Yamashita, Fábio.
III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de
Pós-Graduação em Biotecnologia. IV. Título.

CDU 664.004.3

ANA ELISA STEFANI VERCELHEZE

**DESENVOLVIMENTO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS DE
AMIDO DE MANDIOCA, FIBRAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E NANOARGILAS PELO PROCESSO DE
TERMOFORMAGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina, como requisito final ao Título de Mestre em Biotecnologia.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Suzana Mali de Oliveira
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr. André Luiz M. de Oliveira
UEL – Londrina – PR

Profª. Dra. Carmen M.O. Müller
UEL – Londrina – PR
UFSC – Florianópolis – SC

Londrina, 23 de Maio de 2011.

DEDICO

Mãe, por você ter sempre ensinado o amor à vida e ao conhecimento.

Você faz parte deste trabalho, pois nunca me deixou desistir.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo e acima de tudo, pois Deus é aquele que melhor nos conhece e ama. Ele tem o melhor para cada um de nós, e assim, age de forma misteriosa, colocando pessoas incomparáveis em nossas vidas, por isso agradeço a vocês:

A minha orientadora, Professora Suzana Mali de Oliveira, por ser um exemplo de pessoa, professora, orientadora e mãe. É uma orientadora disposta a oferecer estímulos e, principalmente, a cursar novos caminhos, tendo a coragem de ousar a trabalhar com novas idéias e conceitos, correndo os riscos inerentes a esta atitude, como a confiança depositada em mim no projeto de biodegradação. Obrigada por me ouvir com interesse e ânimo em todas as questões, dúvidas e os problemas que surgiam durante o trabalho. Por sua generosidade, amizade e compreensão com minhas limitações. Pela alegria de trabalharmos juntas, se não fosse por você não estaria aqui. Muito obrigada de coração!

Ao meu co-orientador professor Fabio Yamashita pela orientação, disponibilidade, sugestões e correções indispensáveis para o término deste trabalho.

À professora Maria Inês Rezende, pela colaboração no projeto de biodegradação, por sanar minhas dúvidas mais simples com toda paciência e respeito. Pelas muitas sugestões, exemplos e correções fundamentais à reelaboração deste trabalho no processo de qualificação, e acima de tudo, pela pessoa maravilhosa que é.

Da mesma forma, agradeço ao professor André Luiz Martinez de Oliveira, pelas dicas, ensinamentos e colaboração no projeto de biodegradação, por me dar confiança e acreditar que era possível. Meu muito obrigada.

Aos meus estagiários Vitor, Daniel e Isabela, pelo carinho, amizade e acima de tudo pelo grande esforço e comprometimento para a realização deste trabalho.

Aos docentes do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia pelos ensinamentos valiosos durante todo o curso.

Aos funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia (CCE/UEL): Nelson Janeiro Rodriguez, Sérgio Nascimento Evangelista, Sandra Aparecida Defende, Neusa Zamuner de Souza, Elda e colegas de laboratório pela amizade, colaboração e auxílio.

A Farayde M. Fakhouri pela disponibilidade e colaboração nas análises de difração.

Amigos são "anjos" que são colocados em nossas vidas para torná-la mais feliz e menos densa, por este motivo agradeço a você Gustavo pelas palavras de incentivo, confiança, carinho e grande amizade.

Aos amigos Rafael dos Santos, Adriana Casavechia Petri, Carolina Nachi Rossi, Luciana Von Hohendorff Ferreira, Francine Fernandes, Luciana Carvalho Grade, Kelly Goes, Fernando Bazani, Douglas Gomes, Leonardo Cardoso e Ismael Rodriguez Amador pela amizade, apoio, companheirismo, incentivos indispensáveis nos momentos difíceis durante o curso e pela alegria que sempre me proporcionaram.

Ao Paulo Ricardo Franco, pela amizade e indispensável ajuda no desenvolvimento do trabalho de biodegradação.

A Aline, pelo apoio, colaboração, companheirismo e amizade em todos os momentos solicitados.

A minha irmã Ana Rosa pelo carinho, questionamento, preocupações e respeito ao meu trabalho.

Ao Zeca por suprir as horas de solidão com sua fiel companhia.

Aos mestres espirituais por me fazerem entender que tudo valeu a pena.

A todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho, Obrigada!

Grito, não para que escutem minha voz, faço-o para tornar surdas as palavras aprisionadas em meu coração.

Gustavo Jabor Gozzi

VERCELHEZE, Ana Elisa Stefani. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas pelo processo de termoformagem**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia)-Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

RESUMO

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis tem se apresentado como uma alternativa para a redução do impacto ambiental provocado pelos polímeros derivados do petróleo. O amido de mandioca é um dos materiais mais promissores para este fim, pois apresenta baixo custo e abundância. No entanto, a produção de embalagens composta exclusivamente de amido não é viável, pelo fato de serem quebradiças e sensíveis ao contato com a água. Dentre as alternativas para obtenção de produtos com melhores propriedades físico-químicas estão a adição de cargas minerais nanométricas ou, ainda, de fibras celulósicas, produzindo materiais conhecidos como compósitos. Logo, o presente trabalho teve como objetivos desenvolver bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas e caracterizá-las em termos das suas propriedades físico-químicas, mecânicas, microestrutura, biodegradação e fotodegradação. As bandejas foram obtidas pelo processo de termoformagem em um prensa hidráulica acoplada a um molde fechado e aquecido a 130°C, sob pressão de 100 bars. Foram estudadas diferentes concentrações de amido (75 - 100 g/100 g formulação), fibras do bagaço da cana-de-açúcar (0 - 20 g/100 g formulação) e nanoargilas- Closite Na[®] (0 - 5,0 g/100 g formulação), a fim de obter um material com melhores propriedades funcionais. As bandejas produzidas apresentaram espessuras entre 2,07 e 2,37 mm e densidade entre 0,1941 a 0,2966 g/cm³. Tanto a adição das fibras quanto da nanoargila levou ao decréscimo da densidade. A introdução de fibras melhorou a resistência máxima a tração (RMT) das amostras, que variou de 11,39 MPa nas contendo somente amido a 5,74 MPa nas contendo 20g de fibras/100 g formulação, sob 60 % de umidade relativa (UR). Pôde ser observado pelas isotermas de sorção que o aumento da umidade de equilíbrio das amostras foi mais acentuado quando estas foram armazenadas sob umidade relativa acima de 75 %. Quando estes materiais foram imersos em água, a adição de fibras nas formulações aumentou a capacidade de absorção de água em mais de 50 %. Na análise de difração de raios-X os picos referentes à nanoargila (2θ = 7,1°) não foram observados nos difratogramas das bandejas, sugerindo que houve uma boa dispersão da nanoargila na matriz polimérica, com formação de uma estrutura esfoliada. Paralelamente, foi avaliada a estabilidade das bandejas quanto à foto-degradação por meio de exposição à luz UV, e a amostra produzida com os máximos de fibras e nanoargilas (20 g fibras e 5g nanoargilas/100 g de formulação) apresentou 91 % de perda da RMT em 336 horas. A perda de massa das bandejas foi determinada através de ensaios de biodegradação em solo argiloso, e as amostras Controle 1 (amido) e F20 (20 g fibras/100 g sólidos) apresentaram maior porcentagem de perda de massa, 85,50 e 82,70 %, respectivamente. Assim, as bandejas desenvolvidas nesse trabalho representam uma alternativa futura para o acondicionamento de alimentos secos.

Palavras Chave: Embalagem biodegradável. Nanocompósitos. Compósitos. Biodegradação.

VERCELHEZE, Ana Elisa Stefani. **Development of biodegradable trays of cassava starch, fiber bagasse sugarcane and nanoclays through the thermoforming process.** 2011. 120 p. Dissertation (Master's Degree Biotechnology)-Londrina State University, Londrina, 2011.

ABSTRACT

The development of biodegradable packaging from renewable resources has been presenting an alternative to reduce the environmental impact of the polymers derived from petroleum. The cassava starch is one of the most promising materials for this purpose as it offers low cost and abundance. However, the production of packaging made up exclusively of starch is not viable because they are brittle and sensitive to moisture. Among the alternatives to obtain products with better physical and chemical properties, are the additions of nanometric mineral fillers, or even cellulosic fibers, producing materials known as composites. Therefore, this study aimed to develop biodegradable trays of cassava starch, sugarcane bagasse fiber, and nanoclays and to characterize it in terms of physico-chemical, mechanical, microstructure, biodegradation and photodegradation. The trays were obtained by the thermoforming process in a hydraulic press coupled to a closed mold and heated to 130 ° C under a pressure of 100 bars. We studied different starch concentrations (75 - 100 g/ 100 g formulation), sugarcane bagasse fiber (0 - 20 g/100 g formulation) and nanoclays - Cloisite Na[®] (0 - 5.0 g/ 100 g formulation) in order to obtain a material with the best functional properties. Were studied of the trays had thicknesses varied from up to 2,07 to 2,37 mm and density from up to 0,1941 to 0,2966 g/cm³. Both the addition of fibers as the nanoclay led to a decrease in the density. The introduction of fibers improved the tensile strengths of the samples, which ranged from 11,39 MPa in the trays containing only starch to 5,74 Mpa in the formulations containing 20 g of fibers, fewer than 60 % of relative humidity. As observed in the water sorption isotherms, the increase in the equilibrium moisture was more pronounced when the samples were stored in RH above 75 %. When these materials were immersed in water, the addition of fibers on the formulations increased the water absorption capacity of the material in more than 50 %. In the of X-ray diffraction analysis, the peaks related to the nanoclay ($2\theta = 7,1^\circ$) were not observed in XRD patterns of the trays, suggesting a good dispersion of the nanoclay in the polymer matrix, forming an exfoliated structure. The evaluation of the trays stability to the photo-degradation by UV exposure showed that sample produced with the maximum amounts of fiber and nanoclay tested (20 g fiber and 5 g nanoclay/ 100 g formulation) had lost the tensile strength in 91 %. Biodegradation test were performed in a clay soil to determined the loss of trays mass and Control 1 (starch) and F20 (20 g the fiber/100 g formulation) had higher percentages of weight loss, 85,50 and 82,70 %, respectively. Thus, the trays developed in this study represent a future alternative for the packaging of dried foods.

Key words: Biodegradable packaging. Nanocomposites. Composites. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Características estruturais do amido.....	20
Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes níveis estruturais dos grânulos de amido	21
Figura 3 – Diagramas de difração de raios X dos padrões A, B e V em grânulos de amido	22
Figura 4 – Estrutura de uma fibra vegetal.....	26
Figura 5 – Estrutura da celulose	27
Figura 6 – Estrutura da Lignina	28
Figura 7 – Estrutura da montmorilonita.....	29
Figura 8 – Esquema dos diferentes tipos de compostos resultante da interação de polímeros e silicato.....	30
Figura 9 – Processo de obtenção de bandejas de amido	32
Figura 10 – Princípios da termoformagem	32
Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção de bandejas.....	34
Figura 12 – Processo de produção de bandejas de amido de mandioca	36
Figura 13 – Vista lateral da área destinada para o estudo de biodegradação em solo	41
Figura 14 – Disposição dos corpos de prova destinado aos testes de biodegradação	42
Figura 15 – Bandejas produzidas com diferentes quantidades de massas.....	45
Figura 16 – Bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.....	49
Figura 17 – Micrografias de fratura das bandejas produzidas	56
Figura 18 – Micrografias da superfície das bandejas produzidas.....	57
Figura 19 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	60
Figura 20 – Difrátogramas do amido de mandioca, da fibra de cana-de-açúcar, da MMT-Na e das bandejas produzidas.....	62
Figura 21 – Isotermas de sorção das bandejas a base de amido, fibras e nanoargilas	65
Figura 22 – Ensaio de absorção de água das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas	67
Figura 23 – Resistência máxima à tração das bandejas submetidas a fotodegradação.....	68
Figura 24 – Corpos de prova das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas antes de serem enterrados.....	73

Figura 25 –Corpos de prova das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas depois de serem enterrados	73
Figura 26 –Corpos de prova das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas envoltos em filme plástico	74
Figura 27 –Micrografias das bandejas submetidas aos ensaios de biodegradação.....	76
Figura 28 –Diversidade dos microorganismos encontrados no solo destinado aos ensaios de biodegradação após 60 dias de experimento e incubados no meio Dygs (10-4).....	85
Figura 29 –Diversidade dos microorganismos encontrados no solo destinado aos ensaios de biodegradação após 90 dias de experimento e incubados em meio Sabouraud (10-4).....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de alguns amidos comerciais	19
Tabela 2 – Composição das formulações e quantidade de massa utilizada na produção das bandejas.....	35
Tabela 3 – Umidade relativa de equilíbrio obtida por soluções salinas saturadas a 25°C	40
Tabela 4 – Resultado da porcentagem de perda das nove formulações desenvolvidas.....	46
Tabela 5 – Análise subjetiva das bandejas	48
Tabela 6 – Parâmetros de cor de bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.....	50
Tabela 7 – Espessura, densidade e resistência máxima à tração das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas	52
Tabela 8 – Principais bandas observadas por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR).....	59
Tabela 9 – índice de Cristalinidade das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.....	63
Tabela 10 – Classificação Textural, teor de umidade e pH determinado no solo utilizado para os testes de biodegradação.....	70
Tabela 11 – Características químicas do solo utilizado para o ensaio de biodegradação	71
Tabela 12 – Porcentagem de perda de massa das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas submetidas à biodegradação.....	72
Tabela 13 – Contagem de bactérias, fungos e leveduras em amostras de solos submetidos ao ensaio de biodegradação.....	78
Tabela 14 – Característica morfológica (forma, borda e superfície) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação	80
Tabela 15 – Característica morfológica (consistência) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação	81
Tabela 16 – Característica morfológica (transparência) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação	82
Tabela 17 – Característica morfológica (Coloração) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação	83
Tabela 18 – Resultado do teste de Gram das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	BIOPOLÍMEROS.....	18
3.1.1	Amido: Características Estruturais, Gelatinização e Retrogradação	19
3.2	MATERIAIS DE REFORÇO PARA EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO.....	24
3.2.1	Uso de Fibras Vegetais na Produção de Compósitos.....	25
3.2.2	Uso de Nanoargilas na Produção de Nanocompósitos	28
3.3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BANDEJAS DE AMIDO.....	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAL	34
4.2	MÉTODOS	34
4.2.1	Produção das Bandejas	34
4.3	CONDICIONAMENTO.....	37
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS	37
4.4.1	Teste da Porcentagem de Perda das Bandejas Produzidas.....	37
4.4.2	Avaliação Subjetiva	37
4.4.3	Medida de Cor	37
4.4.4	Propriedades Mecânicas.....	38
4.4.5	Densidade.....	38
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.4.7	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	39
4.4.8	Difração de Raios – X.....	39
4.4.9	Isotermas de Sorção	39
4.4.10	Capacidade de Absorção de Água	40
4.5	FOTODEGRADAÇÃO.....	40
4.6	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO	41
4.6.1	Caracterização do Solo para o Teste de Biodegradação: Classificação Textural, Umidade e pH.....	42

4.6.2	Caracterização Química para o Teste de Biodegradação: Determinação da matéria orgânica, Macroelementos e Microelementos	43
4.6.3	Avaliação Microbiana e Avaliação morfológica dos Microorganismos.....	44
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS BANDEJAS PRODUZIDAS.....	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS	46
5.2.1	Avaliação da Porcentagem de Perda das Bandejas Produzidas.....	46
5.2.2	Análise Subjetiva	47
5.2.3	Propriedades de Cor.....	49
5.2.4	Densidade, Espessura e Propriedades Mecânicas.....	52
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5.2.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	58
5.2.7	Difração de Raios-X	61
5.2.8	Isotermas de Sorção	65
5.2.9	Capacidade de Absorção de Água	66
5.3	FOTODEGRADAÇÃO.....	68
5.4	TESTES DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO.....	69
5.4.1	Caracterização do Solo: Classificação Textural, Determinação de Umidade e pH.....	69
5.4.2	Caracterização Nutricional do Solo: Conteúdo de Matéria Orgânica, Macronutrientes e Micronutrientes.....	71
5.4.3	Avaliação da Biodegradação em Solo Através da Determinação da Perda de Massa em Função do Tempo	72
5.4.4	Avaliação Microbiana e Caracterização Morfológica dos Microorganismos.....	78
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	87
6.1	CONCLUSÕES	87
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	ANEXOS	100

1 INTRODUÇÃO

As resinas plásticas estão presentes no cotidiano de milhares de pessoas em todo mundo, sob diversas formas. Desde que foram desenvolvidas, sua utilização cresceu consideravelmente, substituindo materiais como aço, madeira e vidro em diferentes situações. Um dos aspectos decisivos e responsáveis pela grande disseminação no uso dos plásticos é a sua grande disponibilidade a um custo relativamente baixo, além de apresentarem grande estabilidade química e física (SIRACUSA, et al., 2008). Por outro lado, esta estabilidade faz com que estes materiais necessitem de mais de 100 anos para se degradar, acarretando problemas ambientais graves devido à grande quantidade de resíduos gerados (ROSA, et al., 2003).

O consumo global de plásticos é estimado em mais de 200 milhões de toneladas, com um crescimento anual de 5 % (EUROPEAN-BIOPLASTICS, 2010). No Brasil, em 2008, foram produzidos 2,5 milhões de toneladas de plásticos, desse montante apenas 22 % foram reciclados, uma vez que 8 % dos municípios possuem coleta seletiva e com isso apenas 12 % da população do país é atendida (CEMPRE, 2010).

Para equilibrar este quadro, é importante a busca do desenvolvimento sustentável no setor de embalagens, e para tal fim, necessita-se de um conjunto de atitudes que apresentem como objetivo principal a eliminação do impacto ambiental negativo associado à produção e à destinação do lixo gerado por esta indústria (SUBRAMANIAN, 2000; SAKAI et al., 1996; BARLISHEN; BAETZ, 1996). Por esta razão, a gestão de resíduos sólidos pode diminuir esse impacto através de programas de reciclagem, incineração e reutilização (GODDARD, 1995).

No entanto, a reciclagem das embalagens plásticas é dificultada devido a heterogeneidades destes materiais, como o emprego de vários polímeros, cargas e plastificantes. Toda essa diversidade de componentes dificulta o processo de seleção para o re-processamento, tornando a reciclagem um processo de alto custo (DAVIS; SONG, 2006). Além disso, é restrito o uso de plásticos reciclados pós-consumo para contato direto com alimentos e bebidas (GARCIA, 1998).

Desta forma, a busca por novas opções para a substituição dos plásticos convencionais vem mobilizando pesquisadores e ambientalistas há algum tempo. Neste contexto, o interesse na utilização de produtos que tenham origem vegetal e a produção de materiais plásticos com caráter biodegradável tem se intensificado em diversos setores da sociedade (DA RÓZ, 2003).

Dentre as macromoléculas que permitem a elaboração de embalagens biodegradáveis destaca-se o amido, devido ao baixo custo e abundância (WILHELM et al., 2003; MALI et al., 2004; ALVES et al., 2007). No entanto, a produção de embalagens exclusivamente de amido não é viável devido às suas características hidrofílicas, o que torna estes materiais quebradiços e sensíveis ao contato direto com água (MALI et al., 2005). Com a finalidade de melhorar as características destes materiais, vários trabalhos têm sido propostos no sentido de incorporar aditivos que melhorem as propriedades que limitam sua aplicação (FORSSEL et al., 1997; SHOGREN; LAWTON; TIFENBACHER, 2002; SALGADO et al., 2008; ALEMDAR; SAIN, 2008).

Neste sentido, a incorporação de cargas minerais nanométricas (PARK et al., 2003; CYRAS et al., 2008) e a adição de fibras de celulose em materiais a base de amido, são alternativas interessantes, pois além de manter a biodegradabilidade, atuam como reforço mecânico e podem diminuir a permeabilidade ao vapor de água (SALGADO, et al., 2008).

Com base no exposto acima, o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis de amido, com a adição de fibras e nanoargilas, pode ser uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental causado pelas embalagens convencionais, incentivar o consumo sustentável e reduzir a dependência do petróleo. Este trabalho se insere neste contexto, através da produção de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras do bagaço da cana-de-açúcar e nanoargilas não modificadas, para a aplicação como embalagens de alimentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir via termoformagem e caracterizar bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargila não modificada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as bandejas quanto à aparência, densidade, cor, capacidade de absorção de água, isotermas de sorção de água, propriedades mecânicas e microestrutura (microscopia eletrônica, FTIR e difração de raios- X);
- Avaliar a estabilidade das bandejas quanto à foto-degradação por meio de exposição à luz UV;
- Determinar a biodegradação em solo através da perda de massa das bandejas.

3 REVISÃO DE LITERATURA

O setor de embalagens possui importância significativa na produção e comercialização de produtos industrializados e *in natura*, destinados tanto ao mercado nacional como às exportações. As embalagens têm como princípio básico proteger os produtos durante todo o período de vida útil, evitando que fatores extrínsecos como luz, oxigênio e umidade deteriore o produto (ROBERTSON, 1993). Além de manter a qualidade e as características dos alimentos durante toda a vida de prateleira, também trazem informações importantes sobre o produto, atendendo as demandas comerciais e jurídicas (PETERSEN et al., 1999).

Dentro deste contexto, as embalagens para alimentos podem ser divididas em três categorias: (1) embalagem primária: é aquela que está em contato direto com os alimentos e tem como função conter, proteger e facilitar a sua distribuição e armazenamento; (2) embalagem secundária: é usada para proteger fisicamente o produto durante a sua distribuição, normalmente empregada para transportar as embalagens primárias; (3) embalagem terciária: é empregada para auxiliar o transporte final de grandes quantidades de bens, tais como paletes de madeira e embalagens plásticas (DAVIS; SONG, 2006).

Dentre os materiais empregados no acondicionamento de alimentos destaca-se o polietileno, polipropileno (PP), polivinilideno (PVDC), poliéster, poliamida (Nylon) e o celofane (THARANATHAN, 2003). Entretanto, o poliestireno expandido (EPS) vem se destacando no mercado consumidor devido a sua versatilidade, durabilidade e capacidade de isolamento térmico. Em 2008, o consumo aparente de EPS ficou próximo a 63 mil toneladas, estima-se que 50 % desse total foram destinados ao setor de embalagem, em especial para alimentos (ABRAPEX, 2009).

Apesar de serem materiais resistentes e com bom desempenho, os plásticos convencionais são materiais bastante estáveis à degradação, o que faz com que sejam considerados, na atualidade, causadores, em parte, do grande acúmulo de lixo nos centros urbanos. Na busca pela sustentabilidade, vários trabalhos têm sido realizados para pesquisa e desenvolvimento de materiais biodegradáveis, em especial empregando-se biopolímeros, como o amido e outros de origem vegetal (PETERSEN et al., 1999; PACKHAM, 2009).

3.1 BIOPOLÍMEROS

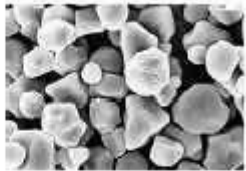


Biopolímeros são aqueles polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fonte renovável, enquanto que os polímeros biodegradáveis são aqueles que sofrem biodegradação, ou seja, degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática (ABNT, 2008), independente de se originarem ou não de uma fonte renovável. A biodegradação é um processo natural cuja degradação do material é resultado da ação de enzimas produzidas por microrganismos (bactérias e fungos) encontrados no ambiente. Neste processo, moléculas complexas são transformadas em compostos mais simples, como biomassa, dióxido de carbono, metano, compostos inorgânicos e água. (DAVIS; SONG 2006; AVELLA et al., 2005; DAVIS, 2003; AVELLA et al., 2001).

De forma geral, os polímeros biodegradáveis são classificados em quatro grupos, de acordo com sua origem biológica e tecnológica: (1) produtos de biomassa: são os materiais de origem agrícola como amido e derivados de celulose; (2) polímeros microbianos: são formados a partir da fermentação de substratos de origem agrícola. Neste grupo estão incluídos os poli (hidroxi-alcanoatos) como o poli (hidroxi-butilato) (PHB); (3) produtos biotecnológicos: são formados por polímeros que envolvem a produção biotecnológica/fermentativa do monômero, porém, é necessário um processo de síntese ou polimerização convencional como, por exemplo, o ácido poliláctico (PLA); (4) são os produtos da indústria petroquímica: enquadram-se as policaprolactonas (PCL), poliésteraminas (PEA), copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004). Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o amido, que pode ser obtido de diferentes fontes e tem sido empregado, puro e em misturas, em muitos trabalhos com resultados bastante promissores (LOURDIN; DELLA VALLE; COLONNA, 1995; SHOGREN et al., 1998; HOFMANN et al., 1998; CHA et al., 2001; FORSSEL et al., 2002; MYLLARINEN et al., 2002; BENGTSSON; KOCH; GATENHOLM, 2003; JANSSON; THUVANDER, 2004; ZHOU; SONG; LIU, 2005; PARKER 2006; RODRÍGUEZ et al., 2006; TALJA et al., 2007; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008; SALGADO et al., 2008; MALI et al., 2004; 2005; 2006; 2010; SCHMIDT; LAURINDO, 2010).

3.1.1 Amido: Características Estruturais, Gelatinização e Retrogradação

O amido constitui a mais importante reserva de energia dos vegetais superiores. Apresenta-se na forma de grânulos, que diferem entre si em suas propriedades estruturais e químicas, no conteúdo de água e na concentração de amilose e amilopectina dependendo da origem botânica (BOBBIO; BOBBIO, 1995). Conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Características de alguns amidos comerciais.

Fonte	Forma do Grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

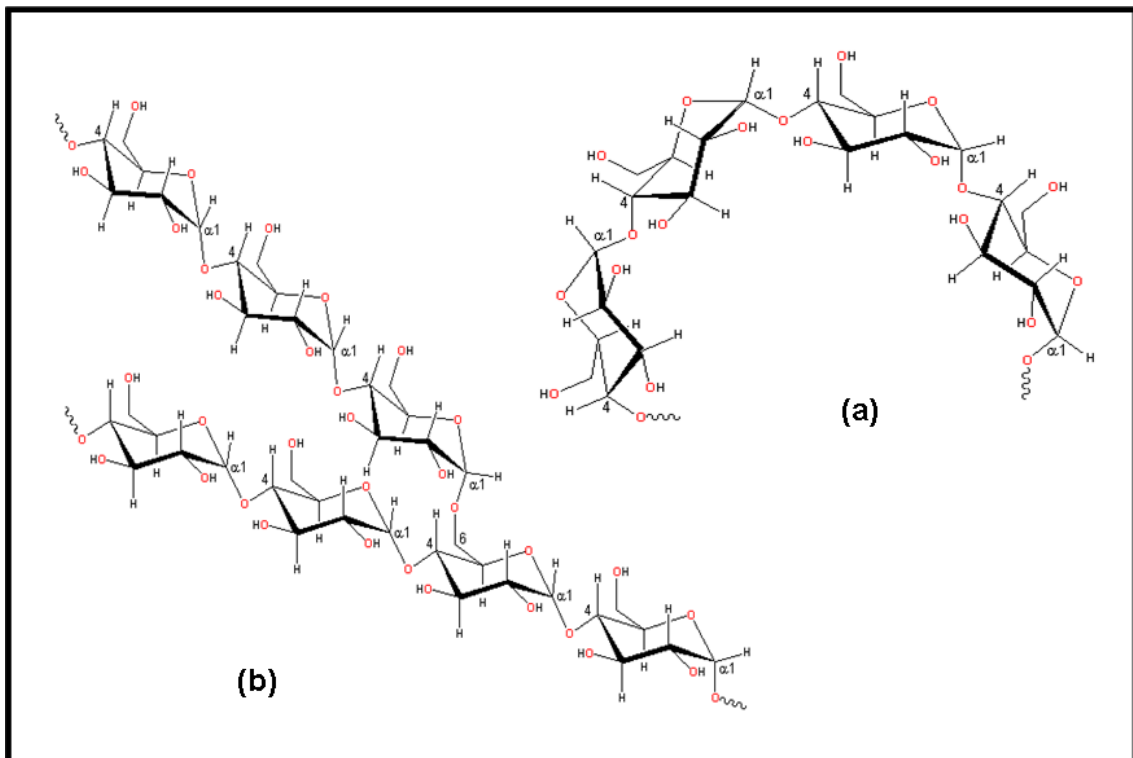
Fonte: Adaptado de GUINESI et al., (2006).

Pela legislação brasileira esses polissacarídeos são denominados de fécula ou amido, onde fécula refere-se à substância amilácea extraída das raízes, tubérculos e

rizomas, e amidos as extraídas de grãos e cereais. As cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca (FAMÁ et al., 2005).

O amido é um polissacarídeo composto de amilose e amilopectina e a proporção entre essas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (CEREDA et al., 2002). A amilose é um polissacarídeo linear formado por unidades de glicose unidas entre si por ligações a (1 - 4) em número que varia de 200 a 10.000 unidades. A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (KESTER; FENNEMA, 1986). A amilopectina constitui a fração ramificada do amido, é formada por aproximadamente 20 ou 25 unidades de glicose também unidas entre si pelas ligações a (1 - 4), mas se distingue da amilose por apresentar cerca de 4 - 5% das unidades de glicose unidas entre si por ligações a (1 - 6), resultando em um polímero ramificado (BOBBIO; BOBBIO, 1995). Na Figura 1 estão representadas as estruturas da amilose e amilopectina.

Figura 1 – Características estruturais do amido: (a) amilose; (b) amilopectina..

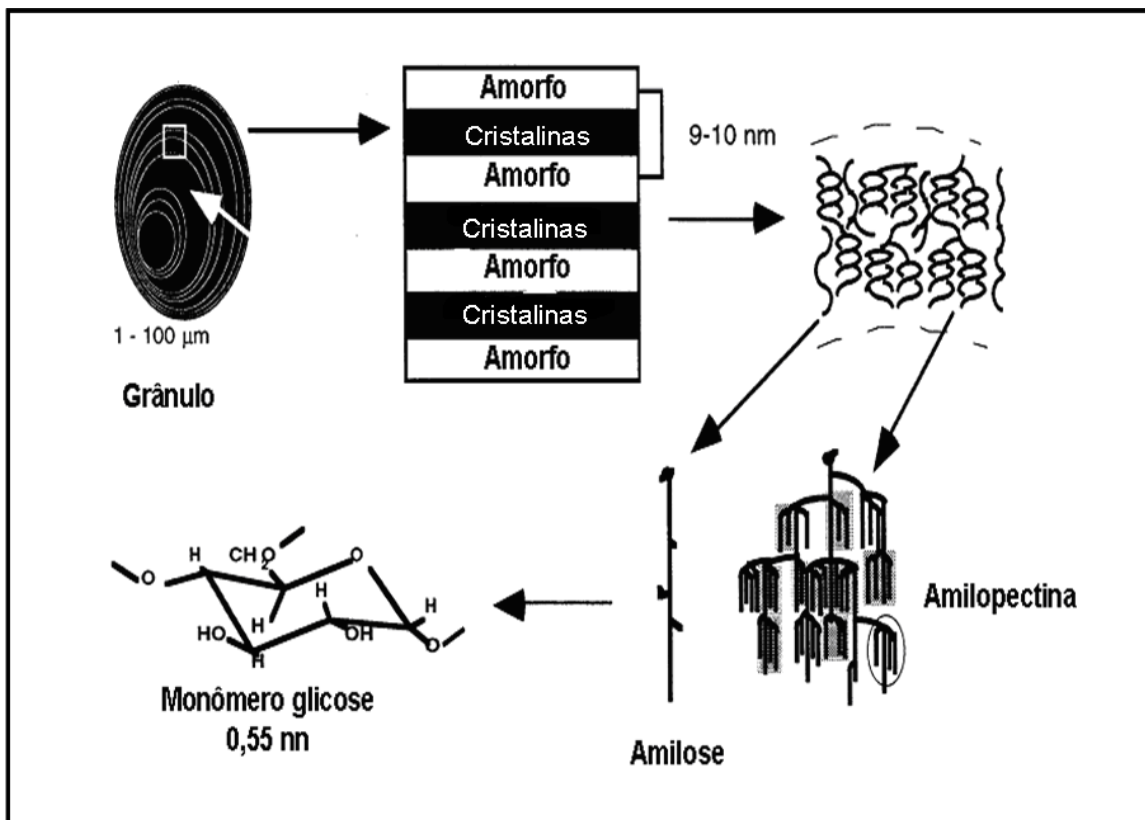


Adaptado de BOBBIO; BOBBIO, (1995)

O grânulo de amido possui um alto grau de organização molecular, característica responsável pela cristalinidade e birrefringência do grânulo, que pode ser

observada pela cruz de malta sob luz polarizada (SMITH, 1999). O arranjo da amilose e da amilopectina nos grânulos leva à formação de zonas de deposição de maior ou menor densidade. A região onde se concentra a amilopectina é mais densa, ou cristalina, sendo a sua parte linear responsável pela origem desta cristalinidade. As áreas amorfas são formadas pelas cadeias de amilose e ramificações da amilopectina. Grânulos de amido no estado nativo apresentam cristalinidade entre 15 e 45% (CEREDA et al., 2002). Na Figura 2 estão ilustradas as representações esquemáticas dos diferentes níveis estruturais dos grânulos de amido.

Figura 2 – Representação esquemática dos diferentes níveis estruturais dos grânulos de amido.

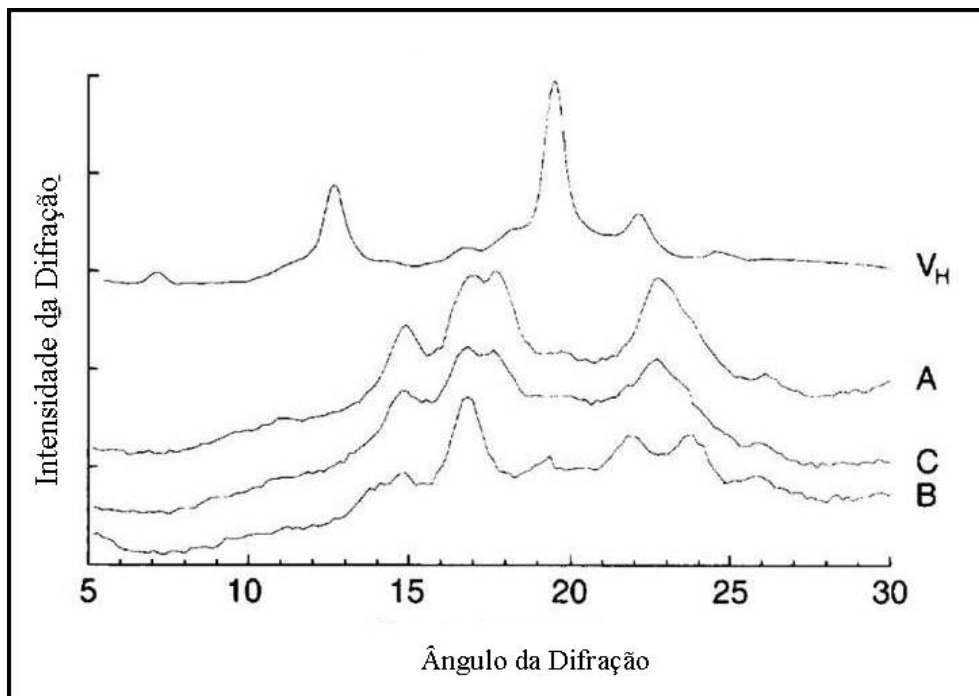


Fonte: BULÉON et al., (1998)

As regiões cristalinas dos grânulos de amido proporcionam padrões específicos de difração de raios X, definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração, que variam de acordo com a fonte botânica do grânulo. O padrão A é característico de amido de cereais, o padrão B de amido de tubérculos, o padrão C, intermediário entre A e B, característicos de amido de leguminosas e o padrão V é característico da amilose complexada com ácidos graxos e monoglicerídeos. A forma V é detectada em amido gelatinizado, sendo raramente encontrado em grânulos de amido nativo (Figura 3) (BULÉON et al., 1998).

A diferença no padrão de cristalinidade está principalmente associada à densidade do empacotamento das duplas hélices, sendo que os amidos que possuem padrão A apresentam-se mais densos. Além destas características, estão associados com padrão de cristalinidade o conteúdo de água e o tamanho de cadeia de amilopectina. Desse modo, o amido tipo B apresenta conteúdo de água maior e as cadeias de amilopectina longas são mais numerosas quando comparadas com amidos do tipo A (VAN SOEST; DE WIT; VLIEGENTHART, 1996).

Figura 3 – Diagramas de difração de raios X dos padrões A, B, C e V_H em grânulos de amido.



Fonte: VAN SOEST; VLIEGENTHART (1997).

O amido é praticamente insolúvel em água fria, podendo absorver até 30 % da sua massa em água, com pequeno aumento do volume dos grãos. Quando aquecido e suspenso em água, as ligações mais fracas de pontes de hidrogênio entre as cadeias de amilose e amilopectina são rompidas absorvendo água e formando soluções consideravelmente viscosas. O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento da viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente. Ao atingir uma temperatura de 120 °C todos os grãos estarão dissolvidos, formando uma pasta viscosa e transparente. Esse fenômeno é conhecido como gelatinização.

A gelatinização é influenciada por alguns fatores incluindo conteúdo de água, conteúdo de amilose, grau de cristalinidade da fração de amilopectina e o comprimento

das cadeias de amilopectina (ZHOU et al., 2002). Além disso, uma importante propriedade que antecede a gelatinização é a transição vítrea das regiões amorfas a uma determinada temperatura denominada temperatura de transição vítrea (Tg). Quando a temperatura ultrapassa a Tg durante o aquecimento, as regiões amorfas transformam-se de um formato rígido, ou vítreo, para um estado de maior mobilidade molecular, chamado de estado gomoso (JACOBS; DELCOUR, 1998).

Quando soluções de amido gelatinizado são resfriadas à temperatura ambiente ou mesmo em temperaturas mais baixas, haverá formação de géis ou precipitados microcristalinos. Essa transformação denomina-se retrogradação, em que se verifica a recristalização das moléculas de amilose e amilopectina e a formação de um gel e de um precipitado devido a cristalização das moléculas grandes e pesadas. Desta forma, há a expulsão da água ligada às moléculas, esse fenômeno é denominado sinérese.

A cristalinidade residual é um fator que afeta as propriedades do amido termoplástico, isto ocorre devido à incompleta desestruturação do amido granular (rompimento dos grânulos), podendo gerar materiais com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica (VAN SOEST; DE WIT; VLIEGENTHART, 1996). Apesar da retrogradação estar inicialmente associada à cristalização da amilose, dada sua linearidade, a amilopectina, de forma mais lenta contribui neste processo, sendo responsável pela retrogradação em períodos mais longos de armazenamento. Ainda, a intensidade da retrogradação associada à amilopectina é função de uma série de fatores como, por exemplo, a massa molar, o tamanho e distribuições das ramificações (CHANG; LIN, 2007).

Embora o amido granular não possua característica termoplástica, quando submetido à pressão, cisalhamento, elevadas temperaturas e presença de plastificantes, como água ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido (AVEROUS, 2004), tornando-se assim uma alternativa viável para produção de embalagens biodegradáveis (SHOGREN, 1992; MALI et al., 2004; 2005; 2006; 2010; RODRÍGUEZ et al., 2006; ALVES et al., 2007; SHIMAZU et al., 2007, SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; MULLER et al., 2008; 2009), podendo ser empregado na produção de embalagens rígidas, flexíveis e expandidas, desde que combinadas com outros polímeros naturais, sintéticos e aditivos (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 2004; MALI et al., 2004; 2005; 2006; 2010; MÜLLER et al., 2008; 2009).

O amido de mandioca, matéria-prima empregada neste trabalho, vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens

biodegradáveis, se mostrando muito promissor para este fim (VICENTINI; CEREDA, 1997; VICENTINI; CASTRO; CEREDA, 1999; HENRIQUE; CEREDA, 1999; OLIVEIRA; CEREDA, 2003; MALI et al., 2004; 2005; 2006; 2010; ALVES et al., 2007; SHIMAZU et al., 2007, SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; MÜLLER et al., 2008; 2009). Maior produtor da América Latina e segundo maior produtor mundial de mandioca, o Brasil produziu no ano de 2009 cerca de 583,85 mil toneladas deste amido, concentrando no Estado do Paraná cerca de 71 % da produção, movimentando aproximadamente 1,2 milhão de toneladas da raiz, 90 mil toneladas da farinha e mais de 413 mil toneladas do amido e, ainda, gerando em torno de 15 mil empregos, entre diretos e indiretos (ABAM, 2010).

Apesar das vantagens da utilização do amido, este material apresenta propriedades inferiores aos plásticos convencionais, formando materiais quebradiços e higroscópicos. Neste sentido, vários trabalhos têm sido publicados empregando amidos modificados, blendas de amido e polímeros sintéticos ou compósitos de amido com fibras vegetais, propondo melhorar as propriedades mecânicas dos materiais preparados (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001; CARR et al., 2006; SAKANAKA, 2007; COSTA, 2008; SALGADO et al., 2008; MALI et al., 2010).

3.2 MATERIAIS DE REFORÇO PARA EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO

Dentre os materiais de reforço mais estudados e empregados em matrizes poliméricas, especialmente nas de amido, estão as fibras vegetais e as nanoargilas, que apresentam algumas vantagens, dentre as quais, origem natural, abundância e o baixo custo (SILVA et al., 2009).

A introdução de fibras vegetais em matrizes poliméricas leva à formação de compósitos, isto é, materiais compostos por dois diferentes constituintes, que apresentam propriedades diferentes das obtidas a partir dos mesmos constituintes puros (SILVA et al., 2009). Enquanto que os nanocompósitos são compostos formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa ao nível nanométrico (10^{-9} m) numa matriz polimérica, como é o caso das matrizes de amido reforçadas com nanoargilas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Dependendo da geometria e natureza dos materiais, a produção de compósitos e nanocompósitos podem resultar em melhores propriedades funcionais (barreira a gases, estabilidade térmica e propriedades mecânicas) comparadas às do polímero puro (AZEREDO, 2009; CHIVRAC et al., 2008).

3.2.1 Uso de Fibras Vegetais na Produção de Compósitos

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU - Food and Agriculture Organization of the United Nations) declarou o ano de 2009 como o ano internacional das fibras naturais (FAO, 2009). A medida visou estimular a utilização de fibras naturais, encorajando políticas governamentais de incentivo ao setor e às ações empresariais sustentáveis, para a exploração dessas matérias-primas.

Satyanarayana et al. (2009) relataram o potencial produtivo de fibras lignocelulósicas no Brasil, assim como o seu mercado, ressaltando o papel da agroindústria, que gera inúmeras fontes de biomassa que não são satisfatoriamente aproveitadas, transformando-as em resíduos industriais. Relataram ainda que, compósitos incorporados de fibras lignocelulósicas apresentam como vantagem o baixo custo, a aparência natural, o decréscimo da abrasividade e do requerimento de energia durante o processamento, decréscimo da rigidez e aumento da biodegradabilidade, dentre outras.

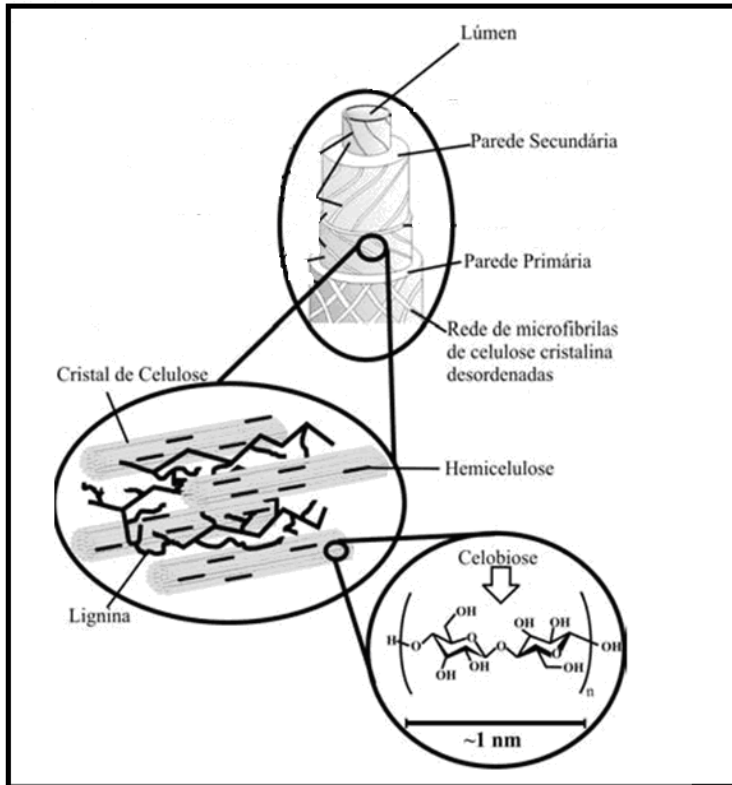
Neste sentido, fibras celulósicas de diferentes fontes têm sido adicionadas às matrizes de amido, como material de carga e reforço. Fibras de algodão, juta e sisal já foram empregadas para este fim, com resultados promissores (PUGLIA et al., 2003; ALVAREZ et al., 2004; LAI et al., 2004; TAKAGI; ICHIHARA, 2004; MATHEW et al. 2005; SHIBATA; CAO; FUKUMOTO, 2005; ALEMDAR; SAIN, 2008).

No Brasil, destaca-se a abundância e o baixo custo das fibras do bagaço de cana-de-açúcar, contando com mais de trezentas indústrias de álcool e açúcar que processam em torno de 427 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, gerando aproximadamente 121 milhões de toneladas de bagaço e palha. Portanto, a viabilidade econômica da produção de álcool pode ser otimizada agregando valor aos resíduos industriais oriundos do seu processo de produção (LORA; ANDRADE, 2008).

O bagaço lignocelulósico fibroso remanescente dos colmos da cana-de-açúcar, após moagem, constitui um conjunto heterogêneo de partículas de diferentes tamanhos. Do ponto de vista físico, o bagaço é constituído por quatro frações, cuja porcentagem média é: fibra ou bagaço 45 %, sólidos insolúveis 1-3 %, sólidos solúveis 2-3 % e água 50 %. A composição morfológica do bagaço está diretamente relacionada com a variedade da cana-de-açúcar, onde se encontram fibras exteriores do colmo ou da casca, feixes fibrovasculares e outras formas fibrosas que dão resistência ao colmo do vegetal (MITRANI et al., 1999). As fibras do bagaço são caracterizadas pela sua rigidez, e são compostas de celulose (42,8 %), hemicelulose (25,8 %) e lignina (22,1 %), como principais

polímeros naturais (GOUVEIA et al., 2009). A organização geral de uma fibra vegetal está representada na Figura 4.

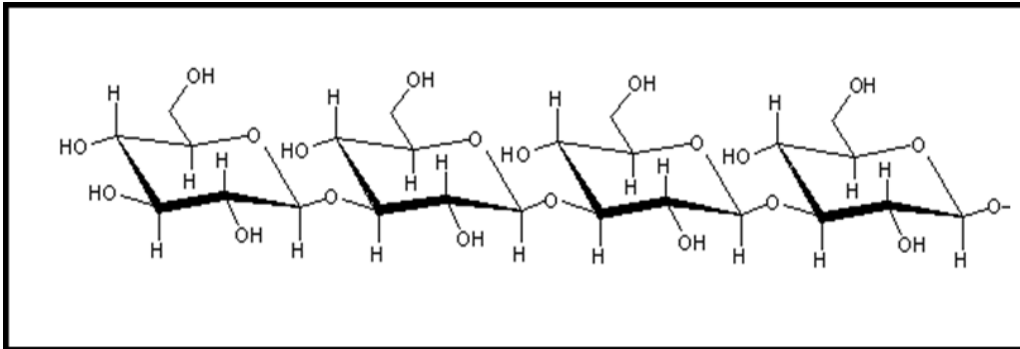
Figura 4 – Estrutura de uma fibra vegetal.



Fonte: Adaptado de SILVA et al. (2009).

A celulose é o principal material estrutural das plantas, constitui o polímero mais abundante naturalmente encontrado na parede celular das plantas. É um homopolissacarídeo linear não ramificado de 10.000 ou mais unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo B (1-4). Desta forma, assumem conformação alongada e agregam-se lado a lado formando fibrilas insolúveis, conferindo características únicas à celulose como resistência e insolubilidade. Conforme representado na Figura 5 (ZUGENMAIER, 2001; AGODA-TANDJAWA et al., 2009).

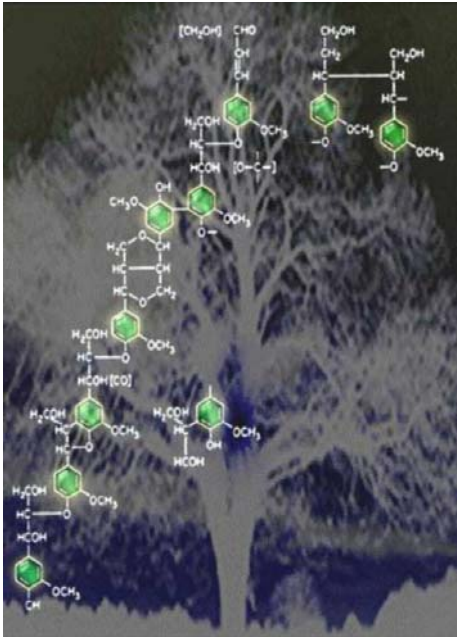
Figura 5 – Estrutura da celulose.



Fonte: Adaptado de LEHNINGER; COX, (2006).

A hemicelulose acompanha a celulose na constituição da parede das células vegetais. São moléculas menores que a celulose, formadas principalmente por resíduos de xilose, arabinose, galactose, manose e ramnose (LEHNINGER; COX, 2006). São componentes hidrofílicos, com considerável grau de ramificação entre suas cadeias, natureza altamente amorfa e grau de polimerização variando entre menos de 100 a no máximo 200 monossacarídeos (SILVA et al., 2009).

A lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais (Figura 6) (SALIBA et al., 2001). Este polímero está associado com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos. É um material hidrofóbico, podendo ser classificado como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano que pode conter grupos hidroxila e metoxila como substituintes no grupo fenil. As ligações éteres dominam a união entre as unidades da lignina, que apresenta um grande número de interligações. Esta resina amorfa atua como um cimento entre as fibrilas e como um agente de enrijecimento no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA et al., 2009).

Figura 6 – Estrutura da Lignina.

Fonte: Adaptado de Zampieri, (2006).

Muitos trabalhos relatam o incremento da performance mecânica de compósitos de amido e fibras através de ensaios de tração e, apontam que a incorporação de fibras em embalagens de amido melhora a flexibilidade e o alongamento do material (SCHMIDT; LAURINDO, 2010; SALGADO et al., 2008; CARR, et al., 2006; SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002; GLENN et al., 2001). Este comportamento foi atribuído ao caráter reforçador das fibras de celulose, dada a sua similaridade estrutural com o amido, o que permite a formação de muitas interações entre a matriz polimérica e a fração fibrosa (ALVAREZ; VAZQUEZ, 2004; CURVELO et al., 2001).

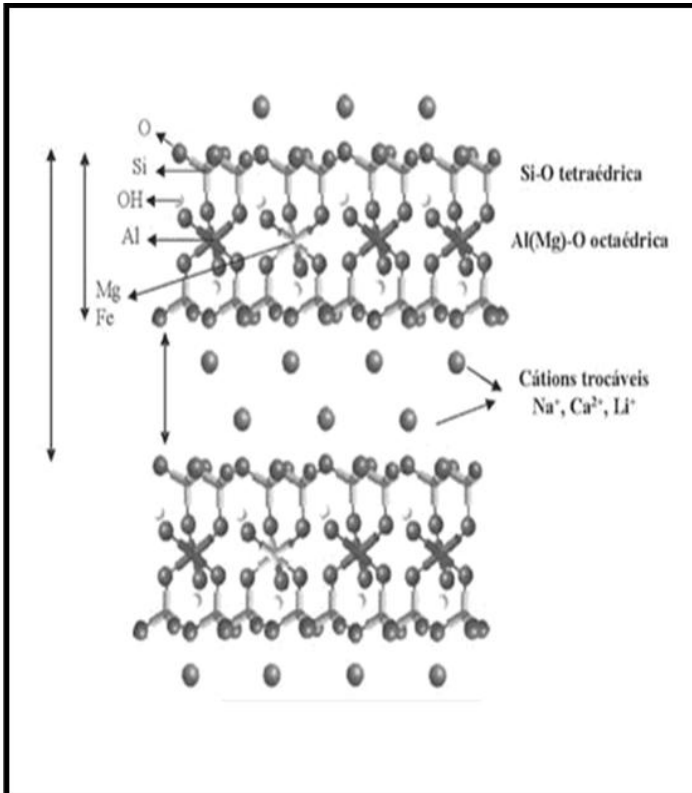
3.2.2 Uso de Nanoargilas na Produção de Nanocompósitos

As nanoargilas, compostas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70 %), do grupo das esmectitas, são conhecidas pelo nome genérico de bentonitas (GARCIA, 2003). A montmorilonita possui partículas com tamanhos que podem variar de 2-0,1 μm , podendo apresentar formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos, cujas placas são caracterizadas por unidades estruturais constituídas por uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

O empilhamento dessas placas é regido por forças de Van der Waals e entre elas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias, nas quais residem

cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente. Cerca de 80 % dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20 % se encontram nas superfícies laterais. A Figura 7 apresenta a estrutura física da montmorilonita (PAIVA; MORALEZ; UIMARÃES, 2006).

Figura 7 – Estrutura da montmorilonita.



Fonte: PAIVA; MORALEZ; GUIMARÃES, (2006).

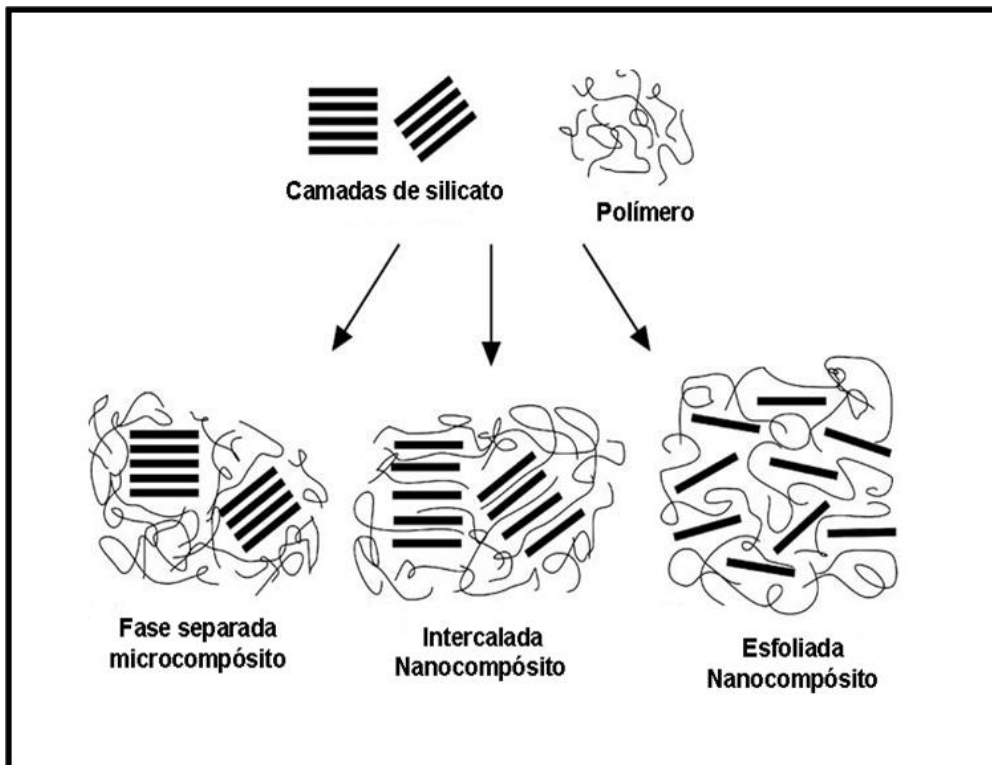
As principais características da montmorilonita são sua procedência natural (originárias da alteração de cinzas vulcânicas), grande capacidade de inchamento, troca iônica e elevada rigidez. (RAY; OKAMOTO, 2003). Além disso, as camadas de montmorilonita possuem espessura inferior ao comprimento de onda de luz visível, não desviam a luz, sendo então transparentes, resistentes a solventes e altas temperaturas. Estas vantagens são interessantes nos processos de transformação ou reciclagem, como também características desejáveis para a produção de nanocompósitos para aplicação em embalagens (GARCIA, 2003).

Vários métodos de preparação de compósitos a partir de polímeros e nanoargilas são citados na literatura. Esses métodos dependem da natureza da argila e do polímero utilizado. Entre eles pode-se mencionar: polimerização "in situ", intercalação de polímero fundido ("*meltprocessing*"), método sol-gel e dispersão aquosa. A dispersão aquosa

consiste em um sistema bifásico, no qual a montmorilonita é dispersa na fase aquosa e em seguida misturada ao polímero sob aquecimento (COELHO et al., 2007). Devido à característica hidrofílica do sistema, este último método tem sido descrito como a técnica mais apropriada em aplicações de amido e argila (KAMPEERAPAPPUN et al., 2007).

Dependendo da natureza dos componentes usados (silicato, cátion orgânico e polímero), juntamente com o método de preparação é possível obter três tipos de nanocompósitos. Quando as moléculas de um polímero penetram no espaço interlamelar aumentando a distância entre as lamelas, porém mantendo a ordenação das mesmas, tem-se um nanocompósito intercalado. Entretanto, se a interação entre o polímero e as lamelas for intensa, a ponto de separá-las individualmente, deixando-as dispersas na matriz polimérica, o material adquirido é classificado como esfoliado. No caso de pouca interação entre o polímero e a argila, não havendo penetração do polímero nas galerias do silicato, obtém-se um microcompósito. A Figura 8 ilustra este três tipos de estrutura (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 8 – Esquema dos diferentes tipos de compostos resultante da interação de polímeros e silicato.



Fonte: Adaptado de ALEXANDRE; DUBOIS (2000).

Estas estruturas podem ser caracterizadas através de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Os difratogramas permitem determinar se ocorreu ou

não intercalação das cadeias poliméricas através da determinação da distância interplanar. De acordo com a lei de Bragg, a intercalação deverá provocar uma mudança do pico de difração para um ângulo menor. Porém, se o espaçamento entre as camadas se torna muito grande, esses picos desaparecem nos difratogramas, o que sugere completa esfoliação das lamelas na matriz polimérica. Sendo assim, pode ser empregada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para identificar as camadas de argila esfoliadas (RAY et al., 2006).

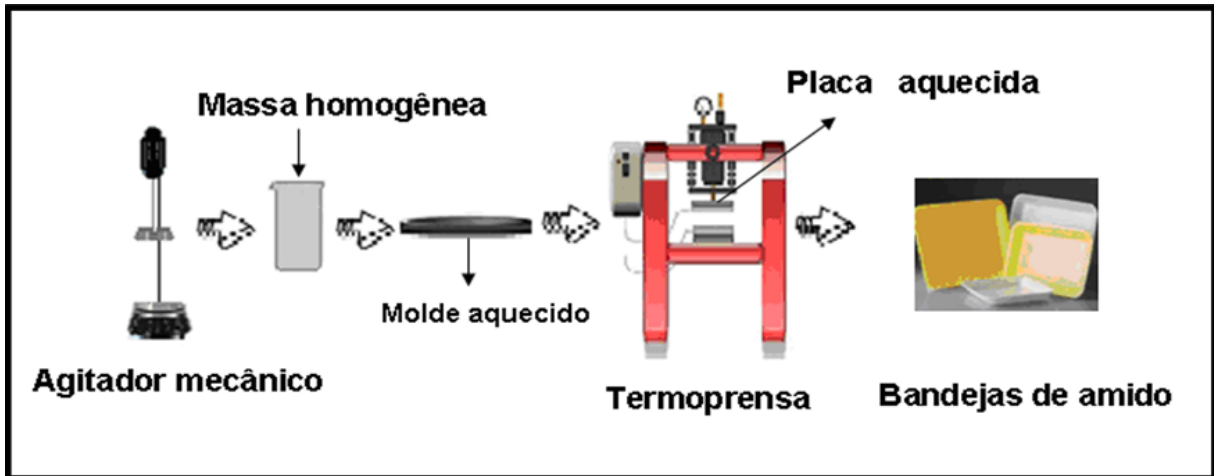
A incorporação de nanoargilas em embalagens elaboradas com amido tem sido proposta na literatura como uma alternativa de melhoria das propriedades mecânicas e de barreira desses materiais (KAMPEERAPAPPUN et al., 2007; HUANG et al., 2004; PARK et al., 2003; WILHELM et al., 2003).

3.3 PROCESSO DE TERMOFORMAGEM

Para a produção de embalagens biodegradáveis de amido vários processos podem ser empregados, dentre eles pode-se citar a extrusão, injeção, sopro e termoformagem (HOFFMAN et al., 1998). Para o desenvolvimento de embalagens expandidas de amido (espumas) são necessárias condições específicas durante o processamento, como por exemplo, a elevação da temperatura acima da temperatura de gelatinização do amido e da ebulição da água, e ainda, o aumento da pressão dentro de um sistema fechado (SHOGREN et al., 1998; SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002; SOYKEABKAEN et al., 2004; CINELLI et al., 2006; SCHMIDT; LAURINDO, 2010).

No processo de termoformagem, as etapas básicas do processamento podem ser resumidas em homogeneização e termoprensagem. Diante disso, o processo de fabricação consiste basicamente em preparar uma suspensão de amido, aditivos e água, que serão misturados em agitador mecânico até obtenção de uma massa homogênea. Esta massa será adicionada a um molde pré-aquecido e submetida ao processo de termoformagem, padronizando-se o tempo, temperatura e pressão de moldagem (Figura 9) (SCHMIDT; LAURINDO, 2010).

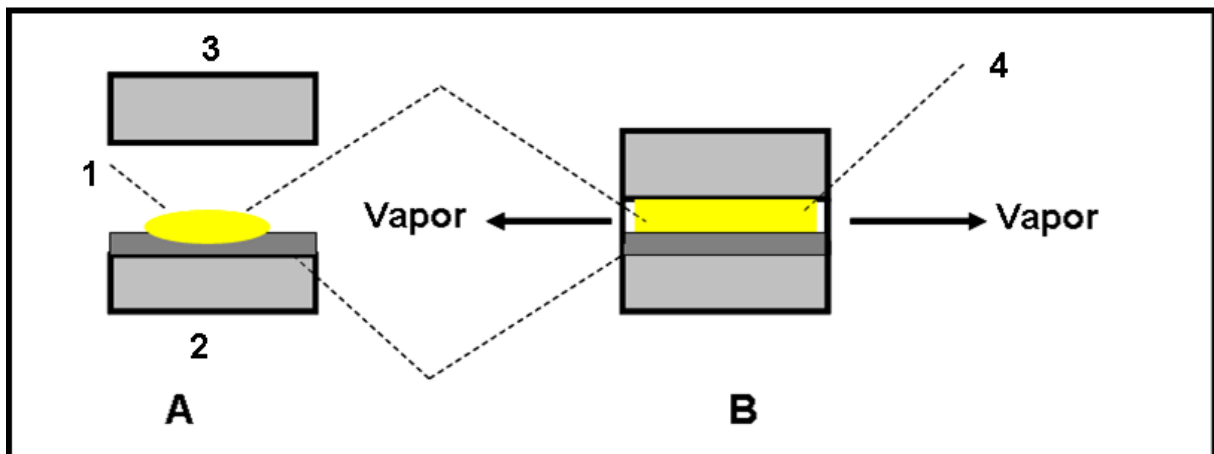
Figura 9 – Processo de obtenção de bandejas de amido.



Adaptado de SCHMIDT; LAURINDO (2010).

No processo de termoformagem, durante o aquecimento ocorre a gelatinização do amido, e a água em excesso é evaporada, provocando a expansão da massa e o preenchimento de todo o molde. A solidificação do material ocorre com a saída de todo o vapor, havendo o ressecamento da massa e seu endurecimento, formando então um material moldado com estrutura porosa, conforme Figura 10 (HOFFMAN et al., 1998).

Figura 10 – Princípios da termoformagem: (A) abertura do molde; (B) fechamento do molde; (1) Massa (suspensão do amido em água); (2) parte inferior do molde aquecida; (3) parte superior do molde aquecida; (4) liberação de vapor e formação de uma bandeja porosa.



Fonte: Adaptado de HOFFMAN et al., (1998).

A estabilidade química e física das espumas de amido pode ser afetada pelos diferentes aditivos adicionados ao sistema. Por exemplo, pode-se aumentar a resistência ao contato com a água destes materiais recobrando-os com poliésteres (SHOGREN et al 1998), ou ainda, adicionando-se proteínas e fibras nas formulações (SALGADO et al., 2008).

Minerais, proteínas, fibras e componentes hidrofóbicos, como o óleo vegetal, também podem ser adicionados para melhorar a tração e o alongamento em bandejas de amido (SCHMIDT; LAURINDO, 2010; CARR et al., 2006; SALGADO et al., 2008; SHOGREN; LAWTON; TIEFENBACHER, 2002).

A influência da adição de fibras de mandioca e trigo em bandejas de amido foi investigada por Carr et al. (2006), os autores verificaram que o aumento na quantidade de fibras resultou em espumas mais densas e menos flexíveis, o que pode estar associado a falta de homogeneidade entre as fibras e a matriz polimérica.

Cinelli et al. (2006) investigaram a adição de fibras de milho e álcool polivinílico sobre as propriedades mecânicas e resistência à umidade em espumas produzidas com amido de batata. Observaram que a adição das fibras na formulação aumentou o tempo de processo e a quantidade de massa necessária para formar uma bandeja completa. Além disso, a resistência à tração e a flexibilidade das bandejas diminuíram com o teor de fibra crescente.

Salgado et al. (2008) estudaram as propriedades mecânicas, físicas e químicas de bandejas de amido de mandioca, proteínas de girassol e fibras de celulose. A densidade das bandejas foi afetada pela quantidade de proteínas adicionada nas formulações. Por outro lado, o aumento da concentração de fibras melhorou as propriedades mecânicas e reduziu o índice de umidade pós-prensagem, porém, aumentou a capacidade de absorção de água nestes materiais.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

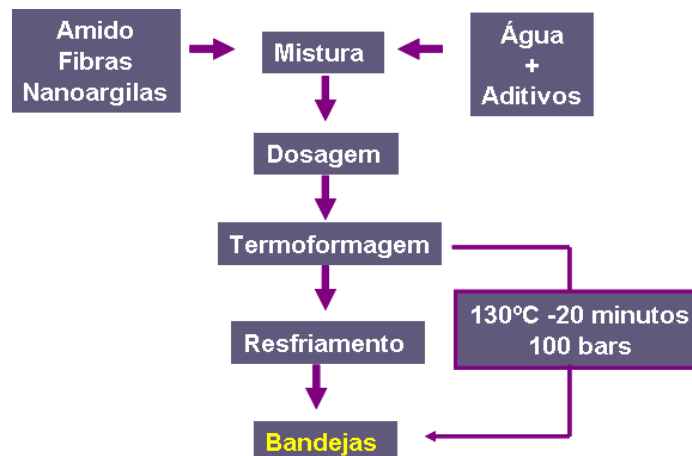
Foi utilizado amido de mandioca da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí-PR). O bagaço de cana-de-açúcar foi obtido de destilarias da região de Londrina - PR, e antes de serem utilizados foram lavados duas vezes em água corrente para retirada de sujidades e açúcares solúveis. Posteriormente, foi retirada a parte interna (mais porosa), cortada em pedaços uniformes, que foram secos em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a 60° C por 12 horas. Em seguida, o bagaço foi 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. Foi empregada nanoargila sódica não modificada (Cloisite[®] Na⁺ - Southern Clay, Estados Unidos).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção das Bandejas

As bandejas foram produzidas pelo processo de termoformagem. Os parâmetros envolvidos no processo, como a concentração dos componentes das formulações (amido, fibras, nanoargilas e água), o tempo, a temperatura, pressão e a quantidade de massa colocada no molde foram determinados em ensaios preliminares. As bandejas foram preparadas de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção de bandejas de amido de mandioca por termoformagem.



Foram elaboradas nove formulações, variando-se a quantidade de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar, água e nanoargilas (Cloisite[®] Na⁺) (Tabela 2). Empregou-se 5 g de glicerol (100 g/ sólidos) como plastificante nas formulações contendo somente amido (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 de formulação como agente de estabilização e 0,5 g de estearato de magnésio/100 g de formulação como agente desmoldante. A quantidade de massa colocada no molde durante o processo de termoformagem é um fator importante para a produção de bandejas. Portanto, determinou-se a quantidade de massa adicionada ao molde para formar uma bandeja completa em ensaios preliminares e, estas quantidades variaram de acordo com as formulações e estão expressas na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição das formulações e quantidade de massa utilizada na produção das bandejas:

Formulação	Amido (g/ 100 g sólidos)	Fibra (g/ 100 g sólidos)	Nanoargila (g/100 g de sólidos)	Água (mL/100 g sólidos)	Massa de suspensão (g)^a
Controle	100	-	-	100	80,0
F10.0	90,0	10	-	200	70,0
F20.0	80,0	20	-	200	95,0
MMT2.5	97,5	-	2,5	150	95,0
MMT5.0	95,0	-	5,0	200	100
F10MMT 2.5	87,5	10	2,5	200	100
F10MMT5.0	85,0	10	5,0	250	105
F20MMT 2.5	77,5	20	2,5	280	100
F20MMT5.0	75,0	20	5,0	300	105

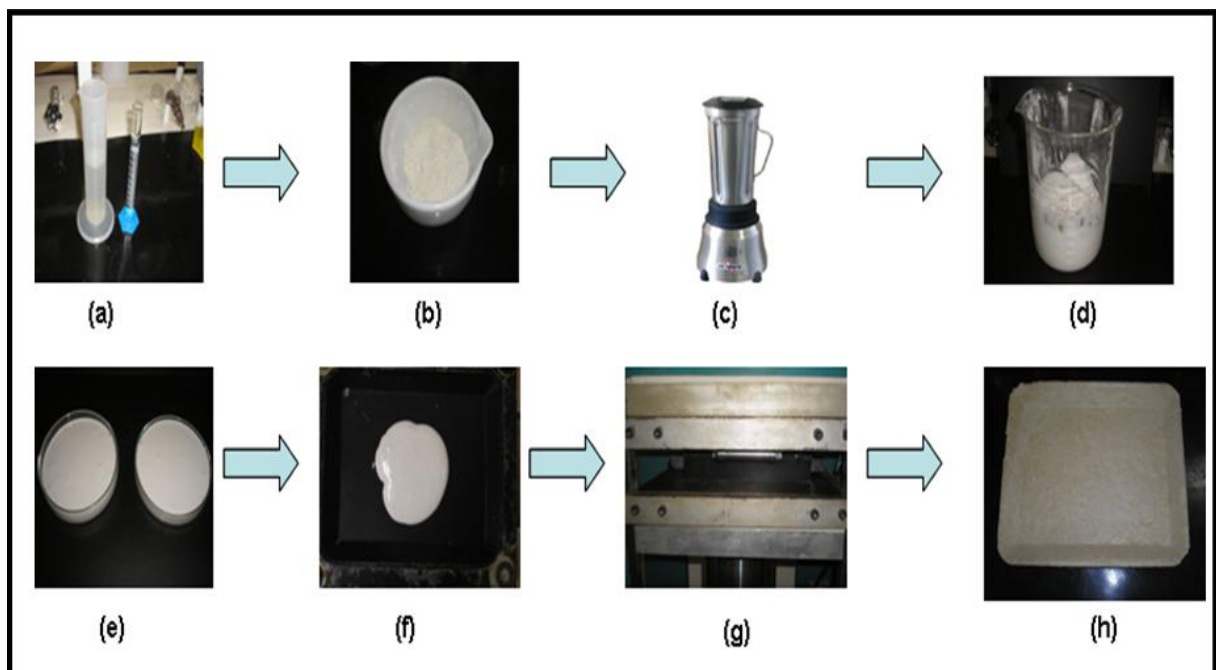
a – massa de suspensão adicionada ao molde para a formação de uma bandeja completa.

Para o preparo das massas, adicionou-se em liquidificador industrial (Vithory-Pr) a água e, em seguida todos os sólidos, o material foi misturado por 10 minutos. Após este período foi adicionado o glicerol e a massa foi agitada por mais 10 minutos, até

completa homogeneização. Em todos os experimentos foram utilizados os mesmos procedimentos de preparo, variando apenas os componentes das formulações (Tabela 2).

A termoformagem foi realizada em prensa hidráulica (Jomaq-SP) com sistema de aquecimento micro-processado, molde de Teflon[®] retangular (23,5 x 18,5 cm de comprimento e 2,3 cm de altura), e guias metálicas de 1 mm de diâmetro para o escape do vapor. Uma quantidade de massa de cada formulação (Tabela 2) foi colocada na parte inferior do molde pré-aquecido, em seguida, fechou-se o molde com a parte superior iniciando o processo de termoformagem. A temperatura nas placas aquecidas foi mantida a 130 °C, o molde foi submetido a uma pressão de 100 bars, este processo durou 20 minutos. Durante o processo, o vapor de água foi liberado pelas laterais do molde, provocando a expansão da massa e o preenchimento de todo o molde. Após o desprendimento de todo o vapor, ocorreu a solidificação do material e, portanto, a obtenção das bandejas, que foram retiradas manualmente do molde e resfriadas em temperatura ambiente. A Figura 12 mostra o processo de mistura das massas de amido de mandioca e aditivos e o processo de termoformagem empregados.

Figura 12 – Processo de produção de bandejas de amido de mandioca: (a) água e glicerol; (b) amido, fibras e nanoargila; (c) Homogeneização; (d) Massa de amido e aditivos; (e) quantidade de massa empregada no estudo; (f) quantidade de massa depositada no molde; (g) prensagem final; (h) produto final.



4.3 CONDICIONAMENTO

Todas as bandejas foram condicionadas sob umidade relativa (UR) de 60 % em estufa incubadora tipo B.O.D (Marconi MA 415) contendo solução saturada de Brometo de Sódio à 25 °C antes de serem caracterizadas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS

4.4.1 Teste da Porcentagem de Perda das Bandejas Produzidas

O teste da porcentagem de perda das bandejas produzidas foi realizado de acordo com Carr (2007), com algumas modificações. Foram produzidas bandejas a cada 20 minutos, num período de 10 horas. A equação (1) foi empregada para obter a porcentagem da perda de produção das bandejas produzidas.

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

4.4.2 Avaliação Subjetiva

A avaliação subjetiva foi adaptada de Rigo (2006) com algumas modificações, onde foram observadas as seguintes características: continuidade (ausência de rupturas, fraturas, rachaduras e furos), homogeneidade (ausência de zonas com cores diferentes) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de quebra). De acordo com essas características as bandejas foram classificadas com um padrão definido como •••• excelente ••• bom •• deficiente. Foram analisadas 20 bandejas de cada formulação.

4.4.3 Medida de Cor

A cor das bandejas foi determinada usando um colorímetro CR 10 (Minolta Japão). A escala CIE-Lab foi empregada para medir a cor das bandejas, foram medidos os parâmetros de cor L* que varia de 0 (preto) a 100 (branco), o parâmetro a*, que varia de (-)

verde a (+) vermelho e o parâmetro b^* que varia de (-) azul a (+) amarelo. As análises foram realizadas em quintuplicata.

4.4.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de tração foram analisadas utilizando-se um texturômetro TA-XT2 (Stable Micro Systems, Inglaterra), de acordo com a metodologia proposta por Salgado et al., (2008) com algumas modificações. Antes da realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram condicionados em uma estufa incubadora tipo B.O.D (Marconi MA 415) por 84 horas a 25 °C sob diferentes umidades relativas (33 %, 60 % e 90 %) (ROCKLAND, 1960). Os corpos de prova foram selecionados de acordo com a espessura, permitindo uma variação de no máximo 10 %. Para determinação das espessuras utilizou-se um micrômetro manual (Mitutoyo, Japão).

Para o ensaio de tração foram utilizados seis 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. Os valores de resistência máxima a tração (RMT) foram calculados a partir das curvas de força versus deformação obtidas.

4.4.5 Densidade

A análise de densidade consistiu na medida direta da massa da bandeja, dividida pelo seu volume, obtendo o resultado em g/cm³. Foram analisadas oito amostras de 25 x 50 mm de cada formulação. A espessura das bandejas foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (Mitutoyo, Japão).

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens da superfície e da fratura das bandejas foram obtidas no Laboratório de Microscopia da UEL, através de um 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 24 horas, e então fraturadas manualmente e mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

Para as análises de biodegradação, os corpos de prova foram desenterrados e fixados com glutaraldeído 3 % e tampão fosfato 0,1 molar. Na seqüência aplicou-se o tetróxido de ósmio e os corpos de prova foram lavados de forma seqüencial com álcool 70, 80, 90 e 100 %. Após secagem, seguiu-se a metalização e a captura das imagens, conforme mencionado acima.

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

Para verificar a possível ocorrência de interação entre as moléculas de nanoargilas, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e amido, as bandejas foram avaliadas por FT-IR utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). Amostras das bandejas foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035) a 105 °C por 4 horas, pulverizadas e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. Após esse período, as amostras pulverizadas e secas foram incorporadas ao KBr e submetidas a alta pressão para a produção das pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho Shimadzu FTIR-8300 com uma resolução de 4 cm⁻¹, utilizando-se uma escala de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram tomadas 100 varreduras de cada amostra. Os resultados foram integrados por programa Shimadzu Hyper IR.

4.4.8 Difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios-X (X'Pert-Philips). As condições de análise foram: (I) voltagem e corrente: 40 kV e 40 mA, respectivamente; (II) faixa de varredura: 2θ de 0 a 40° (III) passo: 0,1° e (IV) velocidade 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite. A variação dos tamanhos dos cristais foi determinada utilizando-se o PC APD Diffraction Software.

4.4.9 Isotermas de Sorção

Para a determinação das isotermas de sorção foram utilizados três corpos de prova (2,0 x 2,0 cm) de cada formulação. Estes corpos de prova foram previamente desidratados por 2 semanas em dessecador contendo CaCl₂ anidro. Após este período as amostras foram pesadas em balança analítica (A&D-HR 200) e condicionadas a 25 °C em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais, conforme Tabela 3. Após oito

dias o equilíbrio foi alcançado e a umidade das amostras foi determinada em estufa (Marconi MA 035) a 105 °C após 24 horas. As amostras foram processadas em triplicata. As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio versus a UR de armazenagem.

Tabela 3 – Umidade relativa de equilíbrio obtida por soluções salinas saturadas a 25 °C.

Solução salina saturada	UR %
Cloreto de Magnésio	33
Carbonato de potássio	47
Brometo de Sódio	60
Cloreto de Sódio	78
Cloreto de Bário	90

Fonte: ROCKLAND, (1960).

4.4.10 Capacidade de Absorção de Água

A capacidade de absorção de água das amostras foi determinada conforme norma ABNT NBR NM ISSO 535 (1999). Amostras com aproximadamente 25 x 50 mm, foram pesadas e submersas em 100 mL de água destilada, sob temperatura ambiente. Os corpos de prova foram colocados em contato com a água por diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos), depois o excesso de água foi retirado com papel toalha e as mesmas foram pesadas para avaliar o incremento da massa. Foram realizados cinco ensaios para o intervalo de 1 minuto, e os demais tempos foram feitos em triplicata. A capacidade de absorção de água foi calculada como a porcentagem de água absorvida por amostra.

4.5 FOTODEGRADAÇÃO

Os testes de fotodegradação das bandejas produzidas foram realizados expondo as bandejas a duas lâmpadas de radiação ultravioleta (Philips, CLEO Professional 100 W-R), que emitem radiação UV compreendida entre 300 a 400 nm, sendo a razão UVB/UVA de 1,4 % e a potência de irradiação de 27 W. As amostras foram irradiadas continuamente ao longo de 14 dias, em períodos de 0, 6, 12, 24, 32, 48, 72, 96, 168, 216, 264 e 336 horas, e em seguida armazenadas em ambiente escuro para serem posteriormente analisadas. O grau de fotodegradação foi medido através da determinação das propriedades

mecânicas de tração das amostras (descritas no item 4.4.4), em comparação com amostras que não foram expostas à radiação UV. As amostras analisadas foram: amido (Controle), amido com 20 g de fibras/ 100 g de sólidos (F20.0), amido com 5 g de nanoargilas/ 100 g de sólidos (MMT5.0) e amido com 20 g de fibras e 5 g de nanoargilas/ 100 g de sólidos (F20MMT5.0).

4.6 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

Para o estudo da biodegradação foi montado um canteiro de 50 x 300 cm de comprimento e 20 cm de altura, localizado na Universidade Estadual de Londrina (Figura 13). O solo utilizado no experimento foi homogeneizado e distribuído no canteiro antes da instalação do experimento. Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é temperado mesotérmico e úmido com temperaturas compreendidas entre -3°C e 18°C nos meses mais frios e acima de 22°C nos meses mais quentes (IAPAR, 1987).

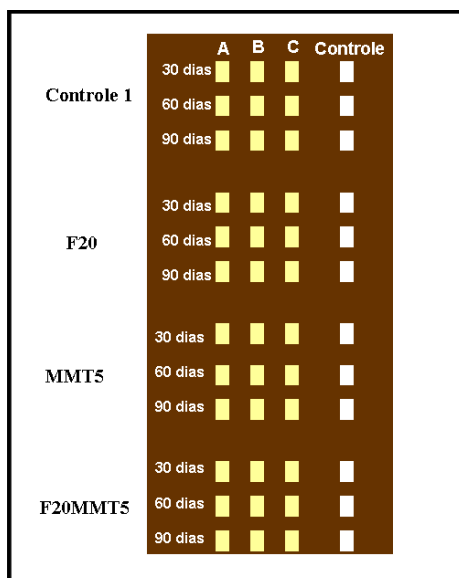
Figura 13 – Vista lateral da área destinada para o estudo de biodegradação em solo das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.



A taxa de biodegradação das bandejas foi determinada através da perda de massa do material enterrado no solo. Foram avaliadas quatro formulações diferentes: Controle (amido), F20.0 (amido com 20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (amido com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (amido com 20 g de fibras e 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), sendo que neste experimento a formulação composta somente com amido foi denominada de Controle 1. Os corpos de prova foram cortados em tamanhos de 30 x 40 mm, pesados e enterrados a uma profundidade de 3 cm da superfície, a uma distância de 10 cm uma das outras (Figura 14). Para comparação, foram enterrados também corpos de prova com aproximadamente as mesmas dimensões, envoltos em filme plástico e denominados de

Controle 2. A cada 30 dias, os corpos de prova foram desenterrados e lavados vagarosamente com água corrente para retirada de sujidades, secos em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a 60 °C por 4 horas e condicionados por dois dias em estufa incubadora B.O.D. (Marconi MA 415) a 25 °C e umidade relativa de 60 %. Posteriormente, os corpos de prova foram novamente pesados para se determinar a perda de massa durante o tempo em que ficaram enterrados. A superfície dos corpos de prova foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (descrito no item 4.4.6) e, a biodegradação das amostras também foi documentada através de fotos. Além da determinação da perda de massa também foi determinado o pH e realizada uma avaliação microbiológica do solo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Figura 14 – Disposição dos corpos de prova no canteiro destinado aos testes de biodegradação.



4.6.1 Caracterização do Solo para o Teste de Biodegradação: Classificação Textural, Umidade e pH

Ao longo de todo o experimento, foi feita a determinação da quantidade de água no solo pelo método da secagem a 105 °C até massa constante (EMBRAPA, 1999). Buscou-se manter os teores de umidade entre 24-36 % ao longo do experimento, adicionando-se água de abastecimento público quando necessário.

O pH do solo foi determinado na relação solo:água de 1:1 (EMBRAPA, 1999). Foi utilizado uma amostra de solo seco ao ar e passada em peneira de 2 mm. A mistura solo:água foi colocada em agitador magnético por 5 minutos, deixada em repouso por 20

minutos e agitada novamente por 5 minutos. Foram realizadas 3 leituras de pH de cada tratamento enquanto a mistura estava sendo agitada.

A composição granulométrica do solo foi determinada pelo Método de Bouyoucos (1927) e foram realizados pelo laboratório LABORSOLO (Londrina-PR). As amostras de TFSA (terra fina seca em estufa a 105-110 °C) foram pesadas e submetidas ao pré-tratamento com dispersante químico (hidróxido de sódio concentrado). Em seguida, foram dispersas mecanicamente, sob agitação rápida e transferidas para uma proveta de 1000 mL. A porcentagem de argila foi obtida a partir da leitura no hidrômetro após 2 horas de agitação.

4.6.2 Caracterização Química do Solo para o Teste de Biodegradação: Determinação da Matéria Orgânica, Macroelementos e Microelementos

As análises de matéria orgânica, macroelementos e microelementos foram realizadas no laboratório LABORSOLO (Londrina-PR). A determinação da matéria orgânica foi realizada pelo método de Walkley-Black (PAVAN et al., 1992). Uma alíquota de 0,5 g de TFSE foi transferida para um Erlenmeyer de 250 mL onde adicionou-se 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 concentrado). Após 30 minutos acrescentou-se 100 mL de água destilada, 5 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) e 0,5 mL de indicador de difenilamina. Em seguida a mistura foi titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal $Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, até obtenção da cor verde.

Para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio foi utilizado o método do KCl 1N (EMBRAPA, 1999). Foram transferidos 10 cm^3 de TFSA para um Erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 100 mL de cloreto de potássio (KCl) 1 N, agitou-se por 15 minutos, seguidos por 12 horas de repouso. A seguir, foram retirados 0,1 mL do sobrenadante e acrescentados 4,9 mL de solução de lantânio 0,1 %. As determinações de cálcio, magnésio foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), e o alumínio por titulometria.

A extração de P, K^+ , Na^+ , Mn, Fe, Cu e Zn do solo foram realizados pelo método de Mehlich-1 (MEHLICH, 1953). Foram transferidos 5 cm^3 de TFSA para um recipiente, adicionados 50 mL da solução de Mehlich-1 ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico), seguindo-se de agitação e filtragem. Os teores de P, K^+ e Na^+ foram determinados por fotometria de chama, e os teores de Mn, Fe, Cu e Zn foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

4.6.3 Avaliação Microbiológica do Solo e Caracterização Morfológica dos Microorganismos Isolados

Para as avaliações microbiológicas do solo em estudo foram realizadas coletas de solo no período de agosto a outubro de 2010. Amostras de solo foram coletadas em diferentes pontos a 3 cm de profundidade com o auxílio de uma espátula esterilizada.

Foram pesados 1 g do solo, transferidos para Erlenmeyers de 125 mL contendo 9 mL de solução fisiológica esterilizada (0,85 %), sob agitação por 30 minutos. Em câmara de fluxo laminar, foi realizada a diluição seriada da suspensão de solo até a diluição 10^{-6} . Em seguida, 100 uL de cada diluição foram inoculados com auxílio de alça de Drigalsky em placas de Petri contendo meio de cultura Agar Sabouraud (40 g de glucose, 10 g de peptona, 5,0 g de extrato de levedura, 20 g de agar, 250 mg de amoxicilina e 1000 mL de água destilada) e outras contendo meio Dygs (2,0 g de glucose, 1,5 g de peptona, 2,0 g de extrato de levedura, 0,5 g de K_2HPO_4 , 0,5 g de $MgSO_4$, 15 g de agar e 1000 mL de água destilada).

Estas placas foram incubadas a 28 °C por um período de 2-7 dias. Após o período de incubação determinou-se o número de unidades formadoras de colônia a partir da diluição 10^{-5} para bactérias e 10^{-4} para fungos e leveduras.

Os microrganismos encontrados no estudo da biodegradação das bandejas foram caracterizados por microscopia óptica e corados pelo método de Gram. A caracterização macroscópica foi realizada por meio de observações das características de cada colônia analisada.

Os critérios analisados foram: forma (circular, irregular ou rizóide), bordas (lisa, lobada, irregular, denteada ou ondulada), superfície (lisa, rugosa, pregueada, raiada), consistência (cremosa, viscosa, granulosa, gelatinosa ou seca), transparência (opaca, translúcida, leitosa ou transparente), coloração (branca, amarelo ouro, amarelo citrina, amarelo claro, vermelho, rosa, esverdeada, castanho ou alaranjada) (UFBA, 2010). Foram avaliadas as UFC das diluições 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} de todos os ensaios realizados.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

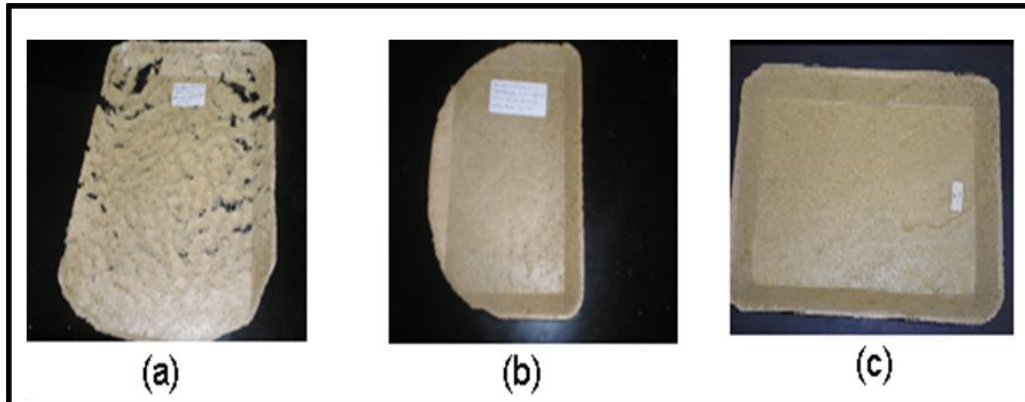
Os dados obtidos foram submetidos à análise da variância (ANOVA) e teste de Tukey de comparação de médias ($p < 0,05$) empregando-se o software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, USA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS BANDEJAS

Um dos fatores que influenciou a qualidade das bandejas produzidas foi a quantidade de massa colocada no molde para a formação das bandejas, que variou de 70 g a 105 g (Tabela 2). Quantidades de massa maiores que as estabelecidas neste estudo causaram grande desprendimento de vapor e, ainda, saída de massa pelas laterais do molde, gerando bandejas rachadas, porosas e quebradiças. Entretanto, quantidades de massa menores que as estabelecidas não foram suficientes para formar bandejas completas, produzindo amostras mais rígidas (Figura 15). Estes resultados estão de acordo com Lawton et al. (1999), que relatam que grande quantidade de massa na prensagem resulta em desperdícios de material e liberação de uma grande quantidade de vapor, podendo ocasionar rachaduras nas bandejas.

Figura 15 – Bandejas produzidas com diferentes quantidades de massas: (a) excesso de massa no molde (b) deficiência de massa no molde (c) quantidade ideal de massa no molde.



A termoformagem é um processo que consiste em moldar materiais dando forma ao produto através da utilização de calor, pressão e tempo (SCHMIDT; LAURINDO, 2010). Neste processo minúsculas bolhas de ar são incorporadas na massa. Essas bolhas se expandem quando a temperatura aumenta e, quando a massa endurece, elas explodem e formam a estrutura porosa tradicional. Cada etapa do processo de termoformagem 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 (HOFMANN et al., 1998).

O emprego de altas temperaturas pode alterar as características do material, dando um aspecto de queimado (SALGADO et al., 2008). Sendo assim, as condições de processo estabelecidas neste estudo, determinadas em ensaios preliminares, como o controle da temperatura (130 °C) a pressão (100 bars) e o tempo de moldagem (20 minutos), foram satisfatórias na elaboração das bandejas, pois estas já saíam secas, moldadas e sem aspecto de queimado.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS

5.2.1 Avaliação da Porcentagem de Perda das Bandejas Produzidas

Na Tabela 4 apresenta-se o percentual de perda de produção das bandejas. Foram consideradas como bandejas completas aquelas que não apresentaram rachaduras, fraturas e furos em sua estrutura, que potencialmente poderiam impedir a sua utilização.

Tabela 4 – Resultado da porcentagem de perda das nove formulações desenvolvidas.

Formulação *	Bandejas Totais	Bandejas Completas	Bandejas Incompletas	% de perda de produção
Controle	29	21	8,0	28
F10.0	22	17	5,0	23
F20.0	26	26	0,0	0,0
MMT2.5	23	18	5,0	22
MMT5.0	24	13	11	46
F10MMT2.5	22	17	5,0	23
F10MMT5.0	18	12	6,0	33
F20MMT2.5	26	20	6,0	23
F20MMT5.0	23	18	5,0	22

* Controle (amido), F10.0 (10 g de fibras/ 100 g de sólidos), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT2.5 (2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT2.5 (10 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT5.0 (10 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F20MMT2.5 (20 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos).

As perdas de produção das nove formulações desenvolvidas variaram de 0 a 46 % (Tabela 4), sendo que o melhor resultado foi obtido para a amostra F20.0, que não

apresentou perda de produção. Contudo, a amostra MMT5.0 apresentou os piores resultados de rendimento, tendo em média 46 % de perda de produção. Vários fatores podem ter contribuído para as perdas encontradas, por exemplo, a homogeneidade do material (SALGADO et al., 2008), a temperatura, pressão e o tempo de moldagem (HOFMANN et al., 1998), e a quantidade de massa aplicada no molde (LAWTON; SHOGREN; TIEFENBACHER, 1999).

Porém, a consistência da massa foi o fator que mais influenciou nos resultados obtidos. Assim, para diminuir as variações e manter a estabilidade da massa foram feitas alterações na sua consistência. Pode-se observar (Tabela 2) que entre as formulações houve diferença na quantidade de água empregada. Isto ocorreu porque a quantidade de água e conseqüentemente a consistência da massa afetam diretamente a fluidez do material no molde. Portanto, padronizou-se empiricamente a quantidade de água necessária para obter massas com consistências semelhantes para que se formassem bandejas sem defeitos.

Para Cinelli et al. (2006), o tempo de produção e a quantidade de massa aplicada no molde para formar uma bandeja são influenciados pela concentração de fibras adicionadas ao sistema. As fibras aumentam a viscosidade da massa e, conseqüentemente, é necessário maior volume de massa para formar uma bandeja completa.

5.2.2 Análise Subjetiva

Os resultados de continuidade (ausência de rupturas, fraturas, rachaduras e furos), homogeneidade (ausência de zonas com cores diferentes) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de quebra) das bandejas produzidas estão demonstrados na Tabela 5.

De forma geral, as bandejas analisadas neste estudo mostraram-se contínuas, sem fraturas, rachaduras ou furos. Porém, as bandejas correspondentes à amostra MMT5.0 foram classificadas como deficientes quanto à continuidade por apresentarem rupturas em sua estrutura (Tabela 5). Este resultado está coerente com a análise de porcentagem de perda de produção (Tabela 4).

Tabela 5 – Análise subjetiva das bandejas.

Amostras *	Continuidade	Homogeneidade	Manuseabilidade
Controle	••••	••••	••
F10.0	••••	••••	•••
F20.0	••••	••••	•••
MMT 2.5	••••	••••	••
MMT 5.0	••	•••	••
F10MMT 2.5	••••	••••	•••
F10MMT 5.0	•••	••••	•••
F20MMT 2.5	•••	•••	•••
F20MMT 5.0	••••	••••	•••

* Controle (amido), F10.0 (10 g de fibras/ 100 g de sólidos), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT2.5 (2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT2.5 (10 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT5.0 (10 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F20MMT2.5 (20 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos). •••• *Excelente* ••• *Bom* •• *Deficiente*.

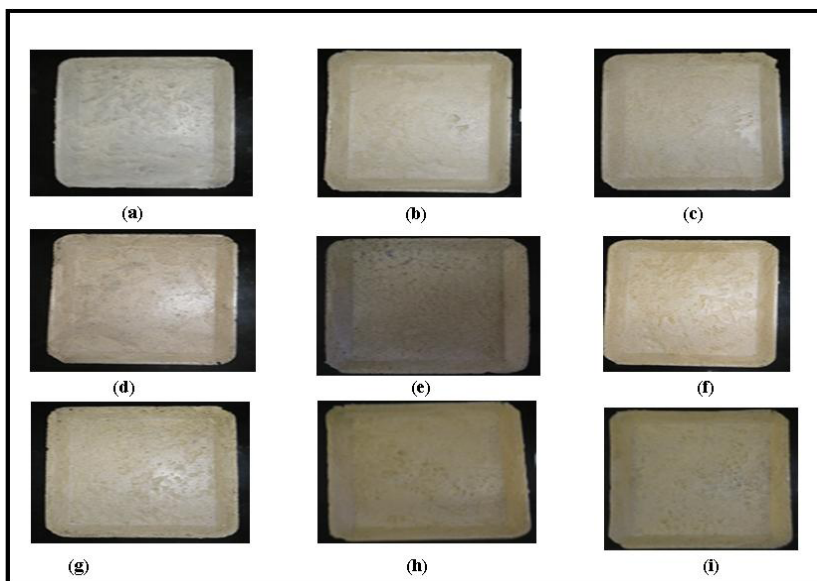
O processo de preparação de um compósito está relacionado diretamente com a interação entre a fibra e a matriz polimérica, ou seja, pela técnica de homogeneização dos materiais (ASSMANN, 2009). Neste sentido, todas as bandejas apresentaram-se homogêneas quanto à cor, o que pode ser um indicativo de que a etapa de mistura das formulações foi satisfatória.

As amostras foram flexionadas manualmente nos sentidos vertical e horizontal, e as amostras Controle, MMT2.5 e MMT5.0 apresentaram-se deficientes em relação a manuseabilidade, e as demais amostras com boa manuseabilidade (Tabela 5). Materiais a base de amido (Controle) em geral são quebradiços e apresentam baixa capacidade de deformação, daí a necessidade de se introduzir aditivos a estes materiais no sentido de melhorar estas características (SALGADO et al., 2008). Nas amostras MMT2.5 e

MMT5.0 é provável que a adição de nanoargilas, que atuam como agente reforçador nas bandejas (PARK et al., 2003; YU et al., 2006; CYRAS et al., 2008), tenham tornado as bandejas mais rígidas e com propensão a quebra.

No geral, as bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas se apresentaram contínuas, homogêneas e com bom aspecto visual, conforme visualizado na Figura 16.

Figura 16 –Bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas: (a) Controle, (b) F 10.0, (c) F20.0, (d) MMT2.5, (e) MMT5.0 (f) F10MMT2.5 (g) F10MMT5.0 (h) F20MMT2.5 (i) F20MMT5.0.



5.2.3 Propriedades de Cor

A cor pode ser considerada um importante parâmetro de caracterização das bandejas de amido, pois está associada com as matérias-primas empregadas na sua produção. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados dos parâmetros L^* , a^* e b^* , das bandejas produzidas.

Tabela 6 – Parâmetros de cor (L*, a* e b*) de bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.

Amostras *	L*	a*	b*
Controle	74,62 ± 1,31 ^d	1,06 ± 0,22 ^e	6,52 ± 0,72 ^d
F10.0	67,16 ± 1,75 ^{a,b}	3,96 ± 1,26 ^{a,b}	7,47 ± 3,30 ^{a,b}
F20.0	64,64 ± 1,14 ^a	6,17 ± 0,80 ^d	19,88 ± 0,87 ^b
MMT 2.5	66,67 ± 1,40 ^{a,b}	2,70 ± 0,48 ^{b,f}	12,49 ± 1,18 ^c
MMT 5.0	69,55 ± 2,39 ^{b,c}	1,28 ± 0,55 ^{e,f}	11,02 ± 1,57 ^c
F10MMT 2.5	64,32 ± 1,22 ^a	4,61 ± 0,55 ^{a,c}	16,36 ± 1,36 ^a
F10MMT 5.0	71,97 ± 1,46 ^{c,d}	3,75 ± 0,26 ^{a,b}	16,22 ± 0,71 ^a
F20MMT 2.5	68,08 ± 1,05 ^{a,b,c}	5,08 ± 0,29 ^{a,c,d}	18,39 ± 1,04 ^{a,b}
F20MMT 5.0	64,08 ± 4,38 ^a	5,40 ± 0,94 ^{c,d}	18,37 ± 0,77 ^{a,b}

Média ± desvio padrão. Letras diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias (teste de Tukey). * Controle (amido), F10.0 (10 g de fibras/ 100 g de sólidos), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT2.5 (2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT2.5 (10 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT5.0 (10 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F20MMT2.5 (20 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos).

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 6) podemos observar que as amostras Controle apresentaram a maior luminosidade ($L = 74,62$) quando comparadas com as amostras elaboradas com fibras e nanoargilas, com exceção da amostra F10MMT5.0 que não teve diferença significativa quando comparada ao Controle. Vários autores relatam que a adição de fibras às matrizes de amido diminui a luminosidade dos compósitos formados à medida que se aumenta o teor de fibras (MALI et al., 2010; FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009).

Considerando o parâmetro a*, todas as formulações elaboradas com fibras e nanoargilas apresentaram tendência, embora discreta, para a cor vermelha quando comparadas às amostras Controle. Foi possível observar que esta tendência aumentou conforme se elevou a concentração de fibras nas formulações de 10 para 20 g/100 g sólidos (Tabela 6), e as

amostras que apresentaram os maiores valores para a^* foram F20.0 ($a^* = 6,17$), F20MMT2.5 ($a^* = 5,08$) e F20MMT5.0 ($a^* = 5,40$). Estes resultados diferem dos encontrados por Salgado et al. (2008) ao relatarem que a adição de fibras celulósicas nas formulações não influenciaram a intensidade da cor vermelha nas bandejas de amido de mandioca e proteínas de girassol.

O parâmetro b^* variou de 6,52 a 19,88 (Tabela 6). Todas as amostras analisadas mostraram tendência de cor voltada para o amarelo, sendo que o menor valor de b^* foi observado na formulação composta somente de amido. Estes valores estão de acordo com resultados obtidos por outros autores, que observaram um aumento da tendência de cor amarela em compósitos de amido e fibras (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009; MALI et al., 2010).

Através destas análises verificou-se que a incorporação de fibras na matriz polimérica, independente das concentrações empregadas, afetou a luminosidade (L) e os parâmetros a^* e b^* das bandejas produzidas, tornando os materiais mais escuros e com um aumento na intensidade das cores vermelho e amarelo. Estas características estão associadas às altas temperaturas empregada no processo (~ 130 °C), como também ao teor de açúcares redutores totais ($< 0,5$ %) presente nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar (FERREIRA et al., 2006), favorecendo reações de caramelização (OETTERER et al., 2006). Em trabalho semelhante, Salgado et al. (2008) verificaram que a adição de proteínas de girassol associado às altas temperaturas de processo favoreceram a mudança de cor (amarelo) em bandejas de amido de mandioca.

5.2.4 Densidade, Espessura e Propriedades Mecânicas

Os resultados da espessura, densidade e dos ensaios mecânicos (tração) das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Espessura, densidade e resistência máxima à tração (RMT) das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.

Formulação *	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)	RMT		
			UR 33 %	UR 60 %	UR 90 %
Controle	2,12 ±	0,2809 ±	13,26 ±	11,39 ±	10,54 ±
	0,040 ^a	0,0264 ^a	1,76 ^{b,A}	1,60 ^{c,d,A}	2,71 ^{c,A}
F10.0	2,34 ±	0,2123 ±	7,95 ±	4,37 ±	3,65 ±
	0,051 ^a	0,0216 ^{c,d}	0,92 ^{a,A}	1,64 ^{a,B}	1,04 ^{a,B}
F20.0	2,37 ±	0,2500 ±	7,47 ±	5,74 ±	4,58 ±
	0,061 ^a	0,0124 ^b	1,97 ^{a,A}	2,26 ^{a,b,A}	0,87 ^{a,A}
MMT2.5	2,26 ±	0,2788 ±	12,64 ±	13,76 ±	6,78 ±
	0,041 ^a	0,0261 ^a	2,99 ^{b,A}	0,99 ^{d,A}	1,65 ^{a,b,c,B}
MMT5.0	2,12 ±	0,2359 ±	7,40 ±	5,77 ±	6,52 ±
	0,100 ^a	0,0147 ^{c,b}	1,81 ^{a,A}	0,88 ^{a,b,A}	3,97 ^{a,b,A}
F10MMT2.5	2,07 ±	0,2181 ±	11,36 ±	6,91 ±	8,71 ±
	0,380 ^a	0,0111 ^{c,d}	2,41 ^{b,A}	0,41 ^{a,b,B}	1,68 ^{b,c,B}
F10MMT5.0	2,20 ±	0,2966 ±	7,0 ±	8,86 ±	6,83 ±
	0,620 ^a	0,0213 ^a	1,91 ^{a,A}	2,85 ^{b,c,A}	2,0 ^{a,b,c,A}
F20MMT2.5	2,10 ±	0,1941 ±	6,29 ±	6,95 ±	6,02 ±
	0,063 ^a	0,0081 ^d	1,59 ^{a,A}	1,53 ^{a,b,A}	1,04 ^{a,b,A}
F20MMT5.0	2,20 ±	0,1985 ±	5,37 ±	6,70 ±	3,63 ±
	0,098 ^a	0,0009 ^d	1,30 ^{a,A}	0,59 ^{a,b,A}	0,77 ^{a,A}

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) na mesma linha (teste de Tukey). * Controle (amido), F10.0 (10 g de fibras/ 100 g de sólidos), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT2.5 (2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT2.5 (10 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT5.0 (10 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F20MMT2.5 (20 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos).

A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas (MANO, 2000). A densidade das bandejas variou de 0,1941 a 0,2966 g/cm³ e, de forma geral, a adição de fibras e nanoargilas diminuiu a densidade das amostras (Tabela 7). De acordo com Glenn et al. (2001) a densidade de espumas de amido decresce com a adição de fibras. Possivelmente, a adição de fibras pode ter contribuído para o reforço da matriz polimérica, levando a uma estrutura expandida mais estável. Porém, a formulação F10MMT5.0 apresentou um comportamento atípico quando comparada às demais formulações com fibras.

Os valores de densidade das bandejas produzidas neste trabalho foram maiores que os valores observados para o poliestireno expandido ($0,06 \text{ g/cm}^3$) (GLENN et al., 2001; SHEYETAL, 2006), e maiores também que os valores obtidos para espumas produzidas com amido com alto teor de amilose ($0,067\text{-}0,106 \text{ g/cm}^3$) (MILADINOV; HANNA, 2001). No entanto, foram menores que os relatados por Salgado et al. (2008) para espumas de amido de mandioca com fibras de celulose e proteínas de girassol ($0,456\text{-}0,587 \text{ g/cm}^3$) e, similares aos relatados para espumas com amido de mandioca e fibras de juta, com valores de $0,214$ a $0,360 \text{ g/cm}^3$ (SOYKEABKAEW; SUPAPHOL; RUJIRAVANIT, 2004).

A espessura é um dos parâmetros que influencia as propriedades físicas de embalagens biodegradáveis, é importante para avaliar a homogeneidade, uniformidade e a repetibilidade dos ensaios de caracterização destes materiais (CUQ et al., 1996). As amostras analisadas não apresentaram diferença significativa na espessura variando de $2,07$ a $2,37 \text{ mm}$ (Tabela 7), as condições de processo empregadas (guia metálica de 1 mm e pressão de 100 bars) provavelmente contribuíram para a produção de bandejas uniformes e com espessuras semelhantes.

De acordo com a Tabela 7, as amostras Controle apresentaram os maiores valores de RMT ($13,26$, $11,39$ e $10,54$) indiferente da umidade de armazenamento 33% , 60% e 90% UR respectivamente. De acordo com Nabar et al. (2005), materiais a base de amido são bastante rígidos em função do elevado grau de interações intermoleculares e elevada coesão. Contudo, vale ressaltar que estas amostras foram estáveis às variações de UR, o que pode ter acontecido em função do tipo de processamento empregado na produção das bandejas. No processo de termoformagem, em todas as formulações, ocorreu a formação de uma película na superfície das bandejas (que ficam diretamente em contato com o molde de teflon), e isto pode ter impedido que a água fosse sorvida pelas amostras durante o seu condicionamento.

Na Tabela 7, pode-se observar que a variação da UR 33% , 60% e 90% não levou a alterações significativas da RMT das amostras, o que sugere estabilidade das amostras produzidas às diferentes condições ambientais, característica desejada quando se trabalha com embalagens a base de amido. Porém, as formulações contendo fibras e nanoargila houve um decréscimo da resistência mecânica das amostras, e este comportamento pode estar associado com a adição de fibras na matriz polimérica e o decréscimo da densidade, o que pode ter ocasionado materiais menos rígidos, com menor grau de interações amido-amido, e conseqüentemente, com menor resistência à tração (SCHMIDT; LAURINDO, 2010; SALGADO et al., 2008). Esses resultados estão de acordo com Cinelli et al. (2006), que

relatam que a adição de fibra de milho em espumas de amido de batata reduziu a resistência das amostras de 75 N (espumas de amido) para 20 N (espumas de amido e fibras).

De acordo com Shogren, Lawton e Tiefenbacher (2002), a adição de fibras na produção de bandejas de amido age como um componente reforçador, diminuindo a rigidez destes materiais, o que é atribuído a forte adesão entre as fibras e a matriz polimérica. Isso é fundamental, pois biopolímeros como o amido, em ambiente de baixa umidade, tornam-se secos e com propensão a rachaduras, assim as fibras podem manter a integridade da estrutura. Por outro lado, em ambientes de alta umidade, estes materiais ficam mais frágeis, portanto, as fibras fornecem força adicional à matriz polimérica de amido.

Neste sentido, a efetiva interação entre os componentes é importante para as propriedades mecânicas dos compósitos (METRIN et al., 2004). A área de contato entre os componentes do compósito é a região chamada interface, que atua transferindo a carga recebida pela matriz para o reforço fibroso. Como cada fibra forma uma interface individual com a matriz, a área interfacial é muito grande. As ligações interfaciais são resultado da boa molhabilidade da fibra pela matriz, assim como a formação de ligações químicas entre as fibras e a superfície da matriz (MOHANTY et al., 2004).

Contudo, nas amostras F10.0, MMT2.5 e F10MMT2.5, foi possível verificar um decréscimo significativo da RMT sob UR de 90 % (Tabela 7), mostrando que a água exerceu efeito plastificante nestes casos. O amido é uma molécula hidrofílica, que apresenta grande número de hidroxilas em sua estrutura, o que favorece a formação de pontes de hidrogênio com a água. Desta forma, a água leva ao aumento da mobilidade molecular de polímeros amorfos e cristalinos, promovendo o aumento do volume livre entre estas moléculas, que se reflete no decréscimo da resistência mecânica destes materiais (MALI et al., 2005).

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 17 e 18 apresentam as micrografias da fratura e da superfície, respectivamente, das bandejas produzidas. Pode-se observar nas imagens que em todas as amostras há vazios formados pela evaporação da água durante o processo de termoformagem, o que comprova que ocorreu uma expansão do material. Ainda, nas micrografias de fratura (Figura 17) 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. (2006) estudando espumas de amido de batata e fibras de milho.

Além disso, foi possível verificar que a quantidade de água adicionada nas formulações (Tabela 2) influenciou diretamente na estrutura das bandejas. Na formulação Controle (amido) (Figura 17a e 18a), que foi elaborada com a menor quantidade de água, as células de ar foram menores quando comparadas às outras formulações, tornando a estrutura mais densa que as demais, além de propiciar maior resistência à tração (Tabela 7). Estes resultados estão de acordo com Andersen e Hodson (1998), que relatam que se aumentando o conteúdo de água na massa, há um aumento no número e tamanho dos alvéolos internos na estrutura da espuma, o que diminui a sua densidade.

Nas formulações elaboradas com fibras (Figura 17 b, c, f, g, h, i e 18 b, c, f, g, h, i) houve uma distribuição das fibras do bagaço de cana-de-açúcar por toda a matriz polimérica, o que evidencia a homogeneidade do material. No entanto, nos materiais com maior teor de fibras, existem regiões mais ricas em fibras (setas - Figura 17 c, h, i). Foi possível observar também a formação de alvéolos internos grandes e sem uniformidade, o que pode explicar a baixa densidade e o decréscimo da RMT. Estas imagens condizem com os resultados encontrados por Salgado et al. (2008), que ao produzirem bandejas de amido e fibras, observaram fibras homogeneamente distribuídas em todo material e, ainda, verificaram a presença de poros na estrutura das bandejas.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de varredura (fratura) das bandejas produzidas com aumento de 50 vezes: (a) Controle; (b) F10; (c) F20; (d) MMT2.5; (e) MMT5.0; (f) F10MMT2.5; (g) F10MMT5.0; (h) F20MMT2.5; (i) F20MMT5.0.

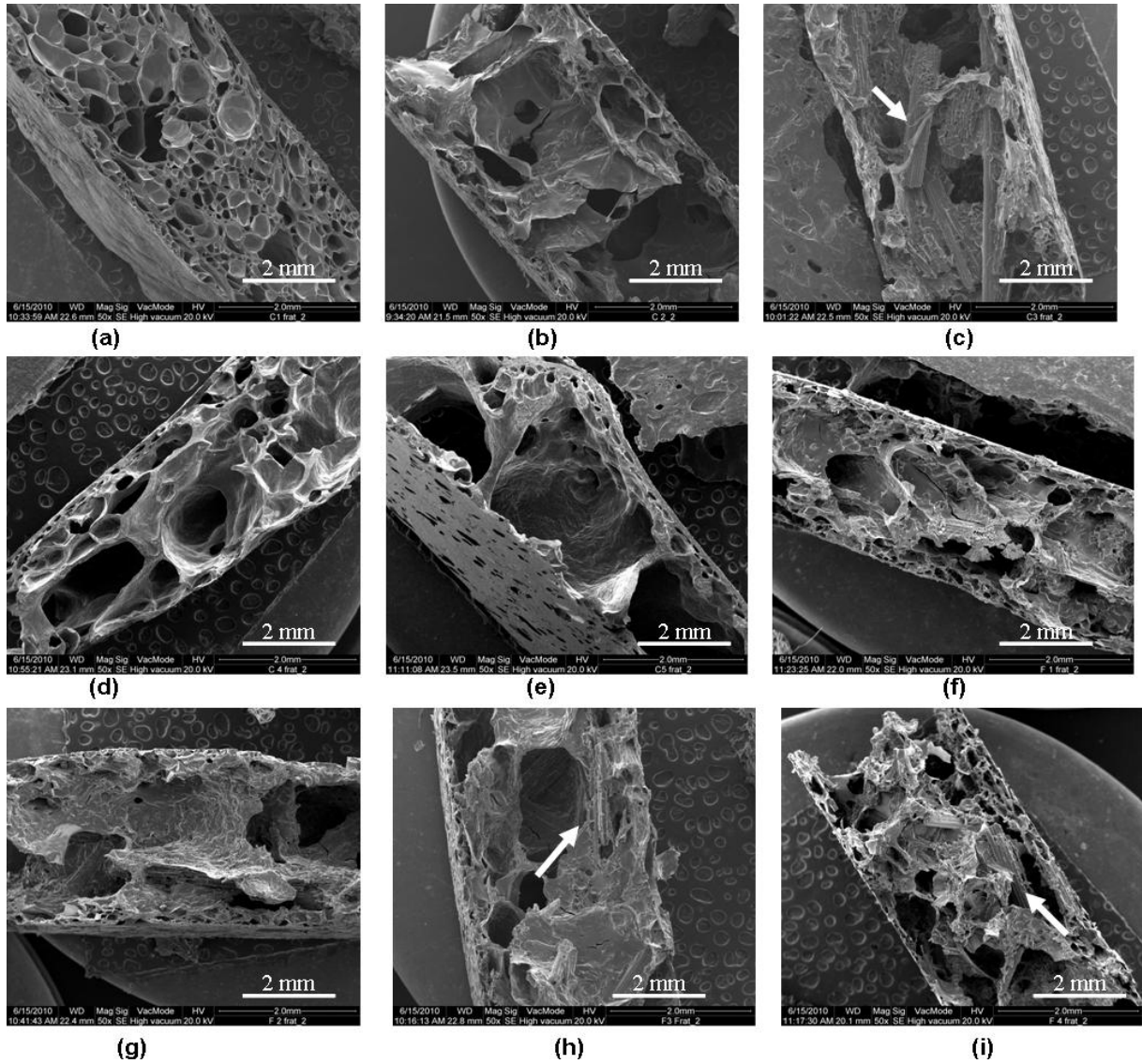
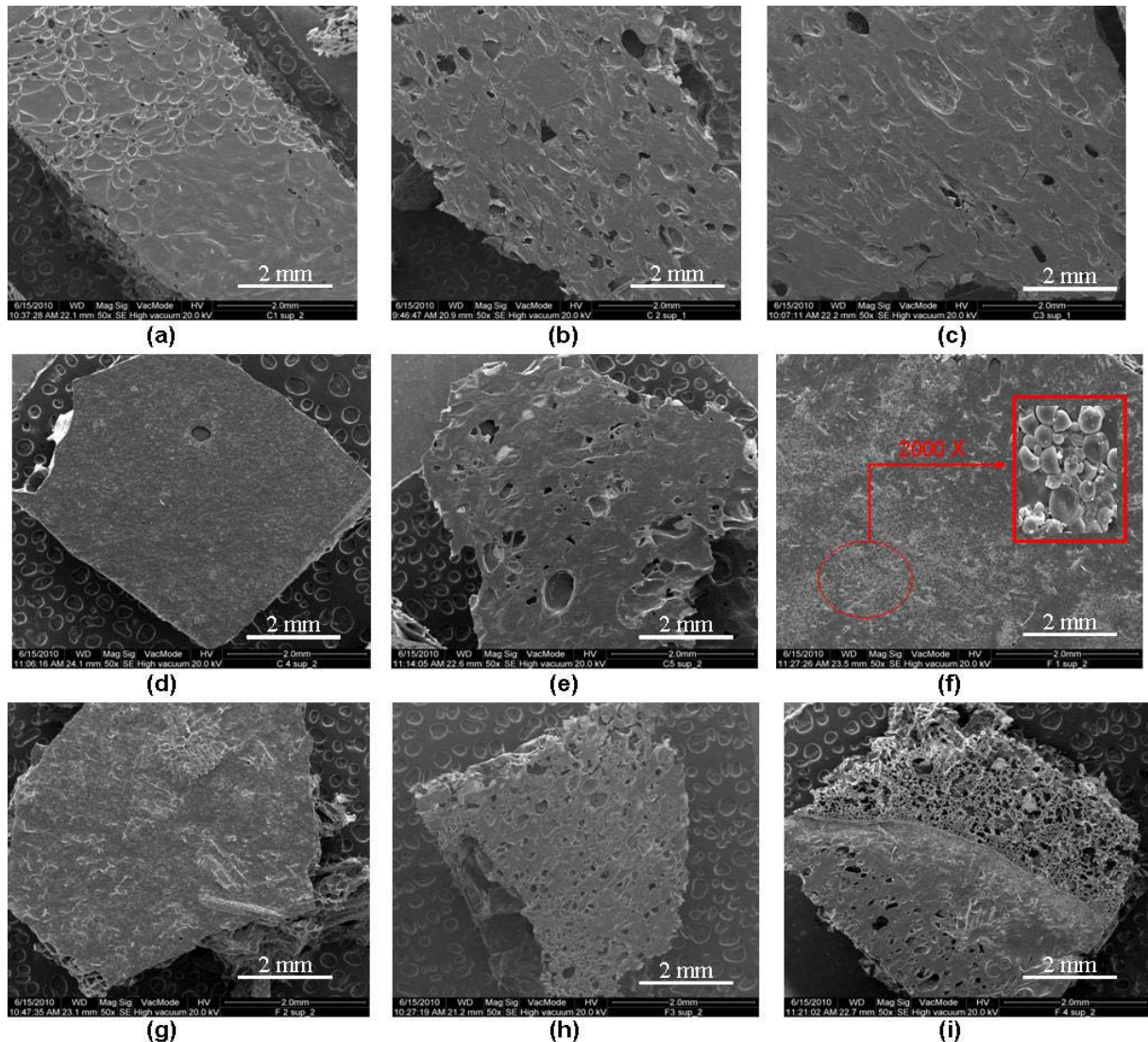


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura (superfície) das bandejas produzidas com aumento de 50 vezes: (a) Controle; (b) F10; (c) F20; (d) MMT2.5; (e) MMT5.0; (f) F10MMT2.5; (g) F10MMT5.0; (h) F20MMT2.5; (i) F20MMT5.0.



A amostra F10MMT2.5 (Figura 17 f e 18 f) apresentou estruturas mais compactas e com poros menores, o que pode ter favorecido o aumento da resistência máxima à tração nestas amostras. Ainda, nas imagens de superfície (Figura 17 f) é possível visualizar a presença de grânulos de amido intactos, que pode ser explicado pela não gelatinização de todos os grânulos, causada pela rápida saída de vapor no processo de termoexpansão (SHOGREN et al., 1998).

As micrografias das amostras MMT2.5 e MMT5.0 (Figuras 17 d,e e 18 d, e) permitiram uma visualização geral da estrutura das bandejas, mas não uma análise das nanoestruturas. Pode-se observar que as superfícies formadas foram mais uniformes que as amostras produzidas apenas com fibras, além de apresentarem alvéolos maiores.

No geral, as amostras elaboradas com fibras e nanoargilas apresentaram estruturas internas homogêneas e com bons resultados das propriedades mecânicas, o que pode ser um indicativo do emprego das fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas (Closite Na[®]) como reforço em bandejas de amido.

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

Para identificar possíveis interações entre o amido, as fibras do bagaço de cana-de-açúcar e as nanoargilas nas bandejas produzidas foram realizadas análises de FT-IR. Na Tabela 8 e Figura 19 estão apresentadas as principais bandas encontradas nos espectros das amostras analisadas.

Todos os espectros das bandejas apresentaram uma banda larga de absorção correspondente ao estiramento O-H, em torno de $3448-3413\text{ cm}^{-1}$, o que é um indicativo da ocorrência de interações do tipo pontes de hidrogênio entre os componentes das bandejas durante o processamento (Figura 19). E ainda, as amostras apresentaram a presença de bandas em torno de $1664-1618\text{ cm}^{-1}$ associados a dobra angular do O-H nas moléculas de água (MANO; MENDES, 1999), indicando a formação de interação da água com os componentes das formulações (amido, fibras, nanoargilas e glicerol).

Os picos referentes ao estiramento do C-H, H-C-H e C-O-H ocorrem em torno de 2900 cm^{-1} (SANAKANA, 2007; ALVES, 2007; COSTA, 2008; MAJDZADEH-ARDAKANI et al., 2010), e podem ser observados neste trabalho em todos os espectros, exceto no espectro da nanoargila. (Figura 19 e Tabela 8).

Tabela 8 – Principais bandas observadas por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR).

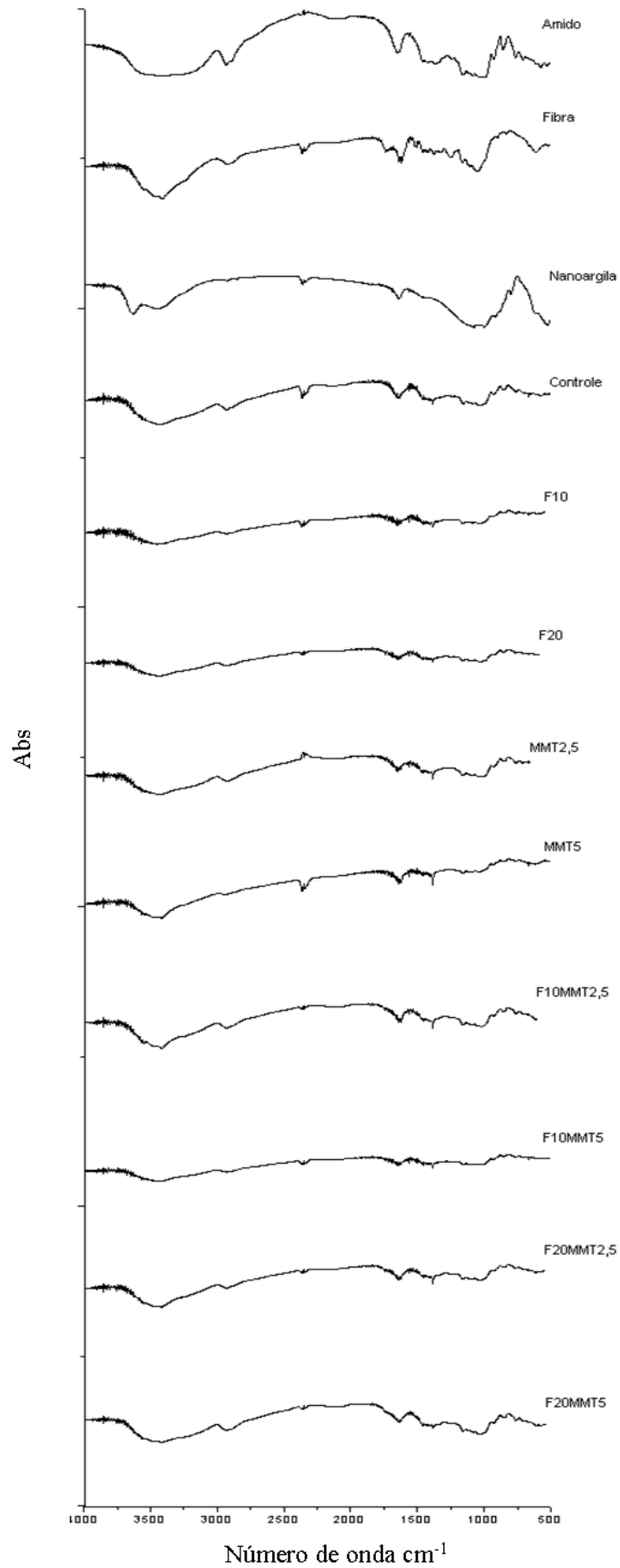
Referente à	Amido	Fibras	Nanoargila	Bandejas Controle	Bandejas com fibras e nanoargila
OH grupo da superfície MMT ^a			3629		3421
Estiramento O-H ^b	3400-3500			3448	3448 - 3413
Estiramento C-H ^b	2918	2900		2920	2900 - 2930
Estiramento C=O ^c		1841		1841	1841 - 1789
OH - água ^b	1629	1618	1600	1664	1618 - 1654
C-O anel ^c		1375			1382 -1384
Estiramento C-O ^d	1276			1024	1035
Estiramento C-O-C ^d	1114			1200	1200-1220
Estiramento Si-O ^b			1043		1020 - 1027
Si-O-Al ^b			750		580 - 821

a – Liu et al. (2011); b- Majdzadeh-Ardakani et al. (2010); c – Mulinari et al. (2009), d – Drummond et al. (2004).

Nas bandejas produzidas com fibras e nanoargilas, os picos referentes ao estiramento do C-O ocorreu em torno de 1035, em regiões de maior frequência que as bandas das bandejas de amido puro (1024), o que indica que as ligações de hidrogênio das moléculas de amido foram enfraquecidas durante o processamento das bandejas, favorecendo as interações entre os componentes da formulação (HUANG; YU; MA, 2004). É possível observar também que as bandas referentes ao estiramento do C-O-C ocorreram em torno de 1114 para o amido, e em regiões de maior frequência 1200-1220 cm^{-1} para todas as bandejas produzidas o que confirma a interação entre os componentes das formulações.

As bandas características das formulações elaboradas com fibras (F10.0, F20.0, F10MMT2.5, F10MMT5.0, F20MMT2.5 e F20MMT5.0) apresentaram picos entre 1384-1382 cm^{-1} e 669-613 cm^{-1} . De acordo com Mulinari et al. (2009) estas bandas são referentes ao C-O da molécula da celulose e C-OH fora do plano de flexão da celulose respectivamente.

Figura 19 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar, nanoargila e das bandejas produzidas.



É possível observar na Tabela 8 que os picos referentes aos grupos OH livres da superfície da montmorilonita ocorreram em torno de 3629 cm^{-1} , e em regiões de menor frequência (3421) para as bandejas produzidas com nanoargilas, indicando a interação entre o amido e a montmorilonita (LIU et al., 2011). Verifica-se ainda a presença de picos entre 1020 e 1027 cm^{-1} referente ao estiramento do Si-O (MAJDZADEH-ARDAKANI et al., 2010) e em torno de $580\text{-}821\text{ cm}^{-1}$ correspondentes as camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (BAL et al., 2001).

Pode-se notar, através dos resultados relatados, que os componentes presentes nas bandejas produzidas apresentaram interação, em especial do tipo pontes de hidrogênio, bastante característica de materiais hidrofílicos, assim como, interações amido-amido enfraquecidas, o que é um bom indicativo de que os aditivos empregados interagiram durante o processamento das bandejas.

5.2.7 Difração de Raios-X

Os difratogramas das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas estão apresentados na Figura 20, e os índices de cristalinidade na Tabela 9.

De acordo com vários autores (CAMARGO et al. 1988; ZOBEL et al., 1998; PLATA-OVIEDO; CAMARGO, 1998; BERTOLINI et al., 2001; HUANG, 2007), o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), que pode ser tem picos próximos de $2\theta = 15,3^\circ$; $17,3^\circ$; $18,3^\circ$, 22 e $23,5^\circ$. Pode-se observar na Figura 20a a presença destes picos no difratograma referente ao amido de mandioca, e pode-se ainda observar que estes picos desapareceram nas bandejas (Figuras 20 b, c, d), já que o amido sofreu gelatinização durante o processamento das mesmas, com conseqüente desestruturação das suas regiões cristalinas.

Figura 20 – Difratomogramas do amido de mandioca, das fibras do bagaço de cana-de-açúcar, da MMT-Na e das bandejas produzidas: (a) amido de mandioca e fibras do bagaço de cana-de-açúcar, (b) Controle, F10.0 e F20.0, (c) MMT2.5 e MMT5.0, (d) F10MMT2.5, F10MMT5.0, F20MMT2.5 e F20MMT5.0, (e) montmorilonita e MMT5.0.

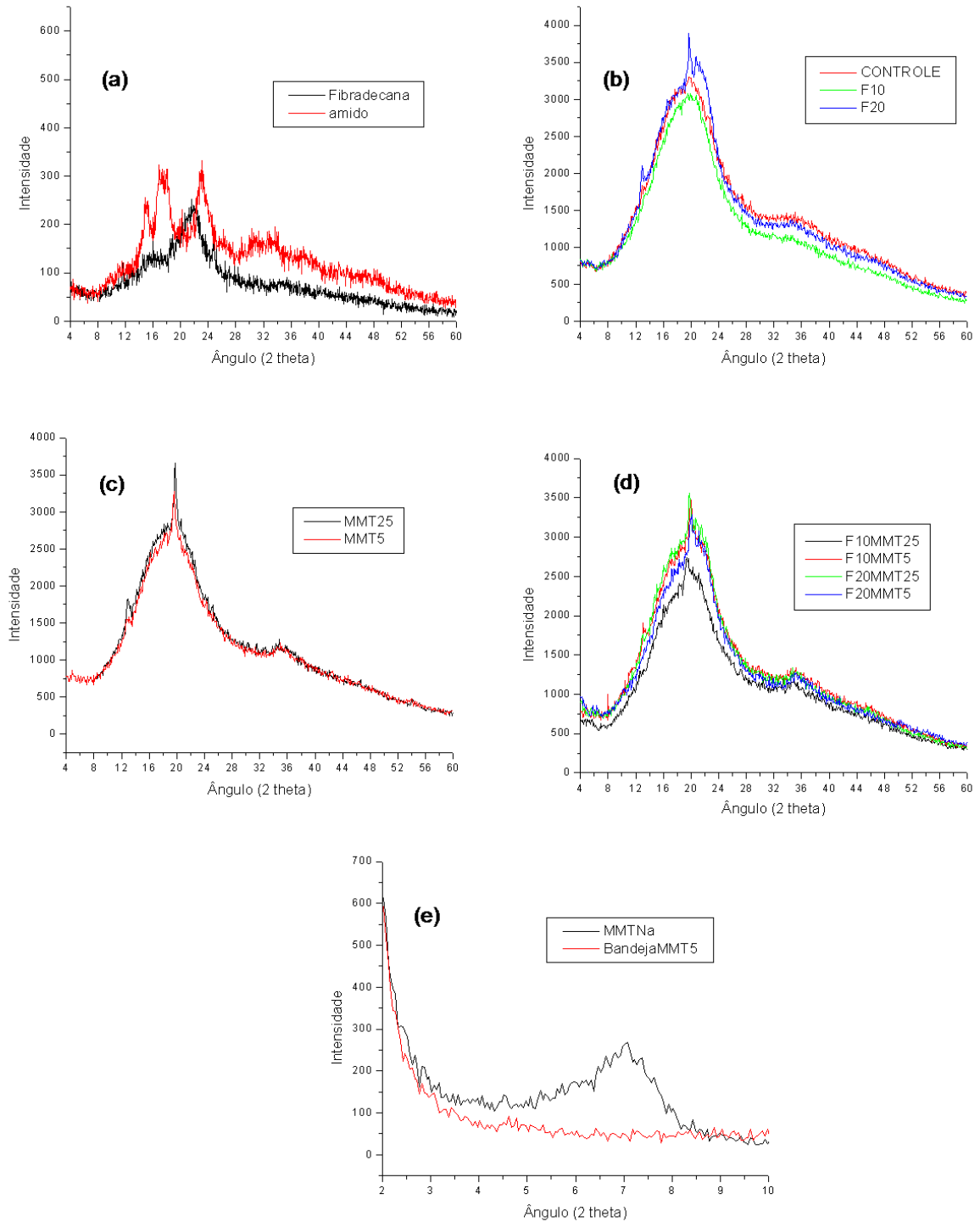


Tabela 9 – Índice de Cristalinidade das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.

Formulação *	Índice de Cristalinidade (%)
Controle	23
F10.0	20
F20.0	22
MMT2.5	26
MMT5.0	24
F10MMT2.5	18
F10MMT5.0	19
F20MMT2.5	26
F20MMT5.0	25

* Controle (amido), F10.0 (10 g de fibras/ 100 g de sólidos), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT2.5 (2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT2.5 (10 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F10MMT5.0 (10 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos), F20MMT2.5 (20 g de fibras com 2,5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos).

Conforme descrito por Van Soest e Vliegenthart (1997), a cristalinidade de uma amostra de um material termoplástico de amido pode ser residual, e ocorrer em decorrência de um processamento insuficiente para destruir a sua estrutura cristalina, ou ainda, pode ser induzida pelo processo, e estar associada à cristalização da amilose. Provavelmente, os picos observados em $2\theta = 12,9^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$ (Figura 20 b, c, d) aconteceram em decorrência do processamento das bandejas, estes picos são característicos de cristais do tipo VH, cristalinidade induzida pelo processamento das amostras e relatada por outros autores (VAN SOEST et al., 1996) como característica de materiais processados em temperaturas abaixo de 180°C e teores de umidade maiores que 10% , como as bandejas produzidas neste trabalho.

Os picos referentes ao ângulo (2θ) de 22° (Figura 20 b, d) que apareceram nas amostras com a adição de fibras, mesmo que discretos, podem ser decorrentes da cristalinidade residual da celulose presente nas fibras da cana de açúcar, este é o principal pico observado no difratograma da fibra de cana (Figura 20 a). De acordo com Mulinari et al. (2008), o pico em 22° é característico da presença de celulose.

A MMT-Na (Closite[®]-Na) apresentou pico no ângulo de $2\theta = 7,1^\circ$ (Figura 20 e), valor bastante próximo de valores citados por outros autores, que relatam picos entre $7,3^\circ$ e $7,96^\circ$ (CYRAS et al., 2008; CHUNG et al., 2010; MAJDZADEH-ARDAKANI et al., 2010). Pode-se observar (Figura 20 c,d), que para todas as bandejas produzidas com a

nanoargila, não houve a formação de picos característicos próximos de $2\theta = 7,1^\circ$ e nem picos entre $2\theta = 4^\circ$ e $2\theta = 10^\circ$, sugerindo que houve esfoliação total das lamelas da nanoargila na matriz polimérica. Além disso, na Figura 20 e está apresentado o difratograma da bandeja MMT5 em comparação com a nanoargila, apenas na região entre os ângulos de 2° e 10° para confirmar a inexistência de picos referentes a MMT-Na. Em nanocompósitos de amido e MMT-Na, quando as lamelas das nanoargilas estão intercaladas, os picos referentes à nanoargila são deslocados para ângulos menores e aparecem em $2\theta = 4 - 8^\circ$ (CHEN; EVANS, 2005; KAMPEERAPPUN et al., 2006), que não foi observado neste trabalho.

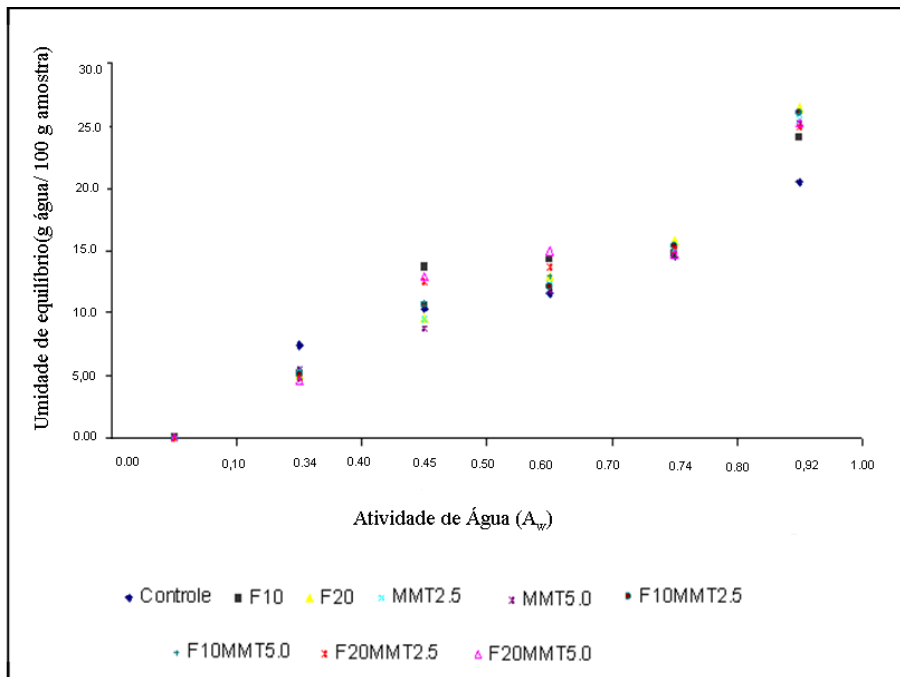
Provavelmente, o processo de produção das bandejas favoreceu a esfoliação, já que os materiais foram homogeneizados por 20 minutos sob alta agitação mecânica (18000 RPM). Além disso, nos primeiros 10 minutos, misturou-se apenas água, amido e os outros sólidos (incluindo a nanoargila nas amostras em que esta foi adicionada), e apenas depois deste tempo o glicerol foi adicionado e a mistura toda homogeneizada por mais 10 minutos. De acordo com Chung et al. (2010), quando se adiciona amido, nanoargila e água primeiramente, e se faz a plastificação em seguida, existe uma melhor dispersão das nanoargilas na matriz de amido. Chaudhary (2008) relata que a presença de água no sistema melhora a dispersão das nanoargilas na matriz polimérica.

Os índices de cristalinidade (IC) variaram de 18 a 26 % (Tabela 9), e todas as amostras apresentaram uma estrutura semicristalina com predomínio da região amorfa, característico de materiais a base de amido submetido a processamento térmico (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; RINDLAV-WESTLING et al., 1998; MÜLLER et al., 2009). Os maiores de valores de IC foram obtidos para as amostras produzidas com amido e nanoargila (MMT2.5 e MMT5.0) e para as amostras produzidas com a mistura de 20g fibras/100 g formulação com 2,5 e 5,0 g de nanoargilas (F20MMT2.5 e F20MMT5.0 respectivamente). De acordo com Chaudhary (2008), a adição de nanoargilas aumenta o índice de cristalinidade de materiais a base de amido, pois favorece a formação de estruturas mais organizadas. Além disso, a incorporação de fibras celulósicas em matrizes de amido pode aumentar o índice de cristalinidade nestes materiais devido à contribuição da porção cristalina da celulose (FAMÁ; GERSCHENSON; GOYANES, 2009).

5.2.8 Isotermas de Sorção

Os dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargila estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Isotermas de sorção das bandejas a base de amido, fibras e nanoargilas.



Conforme observado na Figura 21, a amostra Controle apresentou comportamento distinto sob baixa e alta A_w sorvendo mais água que as demais amostras sob baixa A_w e menos água quando a A_w das amostras foi de 0,92. Além disso, as amostras com adição de fibras e nanoargilas apresentaram comportamento similar nas suas isotermas de sorção, com aumento da umidade de equilíbrio em função do aumento da atividade de água, mostrando certa estabilidade entre as A_w de 0,45 e 0,75, onde a umidade de equilíbrio nas amostras variou entre 10 e 15 g água/100 g amostra. As curvas de sorção de materiais celulósicos mostram uma baixa redução da umidade sob atividades de água reduzidas e um aumento exponencial conforme se eleva a atividade de água (BERKÜN et al., 2008).

As amostras F10.0, F20.0, F20MMT2.5 e F20MMT5.0 apresentaram os maiores valores de monocamada, apesar de diversos autores relatarem redução da umidade de equilíbrio de materiais a base de amido com a adição de fibras de celulose (GUAN; HANNA, 2004, 2006; CINELLI et al., 2006; MALI et al., 2010). As fibras de cana-de-açúcar são

compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina e durante o processamento (130°C/20 min/100 bars) pode ter havido formação de ligações entre a celulose e o amido, com posterior fusão da celulose (GUAN; HANNA, 2003). De acordo com Guan e Hanna (2004), lignina e hemicelulose são mais resistentes à temperatura, e sob temperaturas acima do ponto de fusão da celulose quando a umidade relativa aumenta, sua estrutura hidrofílica tende a sorver mais água que o amido puro.

É importante ressaltar que durante o armazenamento sob as diferentes umidades relativas, nenhuma amostra apresentou alteração dimensional, característica interessante quando se trabalha com materiais higroscópicos. Segundo Nabar et al. (2005) espumas a base de amido absorvem água em ambientes úmidos e tendem a ganhar massa, o que acarreta modificações dimensionais na espuma.

5.2.9 Capacidade de Absorção de Água

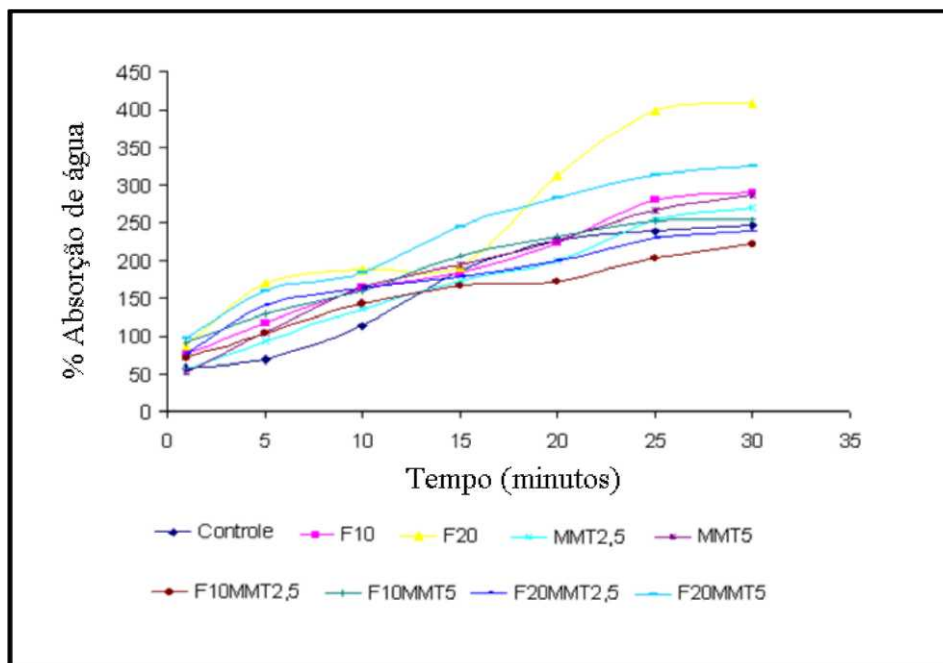
Na Figura 22, estão expressos os resultados de absorção de água em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.

De acordo com a Figura 22, todas as amostras analisadas apresentaram alta capacidade de absorção de água, tendo atingido ao final do experimento (30 minutos) entre 221 e 408 %. Após 30 minutos os materiais, aparentemente, não atingiram a saturação, com exceção da bandeja F20.0, que apresentou a maior capacidade de absorção de água. Segundo Sjoqvist et al. (2010), a formação de espumas de menor densidade e estrutura porosa oferece uma maior capacidade de absorção de água, como foi observado neste trabalho. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Cinelli et al. (2006), trabalhando com espumas de amido de batata e fibras de milho.

Porém, as amostras reforçadas com fibras apresentaram maior capacidade de absorção de água quando comparadas com as amostras Controle, MMT2.5 e MMT5.0 (Figura 22). Em polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras (decorrência das hidroxilas presentes na celulose e hemicelulose) aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero isoladamente (POTHAN, 2004). Estes resultados estão de acordo com Salgado et al., (2008), 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.

No início do experimento (até 10 minutos), a amostra Controle absorveu menos água que as demais formulações (Figura 22). De acordo com Sjoqvist et al. (2010), a quantidade de água absorvida no tempo inicial está relacionada à porosidade das espumas, enquanto o aumento na quantidade de água absorvida a medida que se aumenta o tempo de imersão pode estar relacionado com a absorção de água pelo amido. Esta afirmação está de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, onde as bandejas Controle (amido) apresentaram a maior densidade e menor porosidade, e menor capacidade de absorção de água em tempo inicial, com aumento dessa capacidade no decorrer do experimento.

Figura 22 – Ensaio de absorção de água em diferentes tempos (1, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos) das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas.



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. (2010) e Bouchonneau et al. (2010), o aumento da porosidade de um material faz com que este 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.

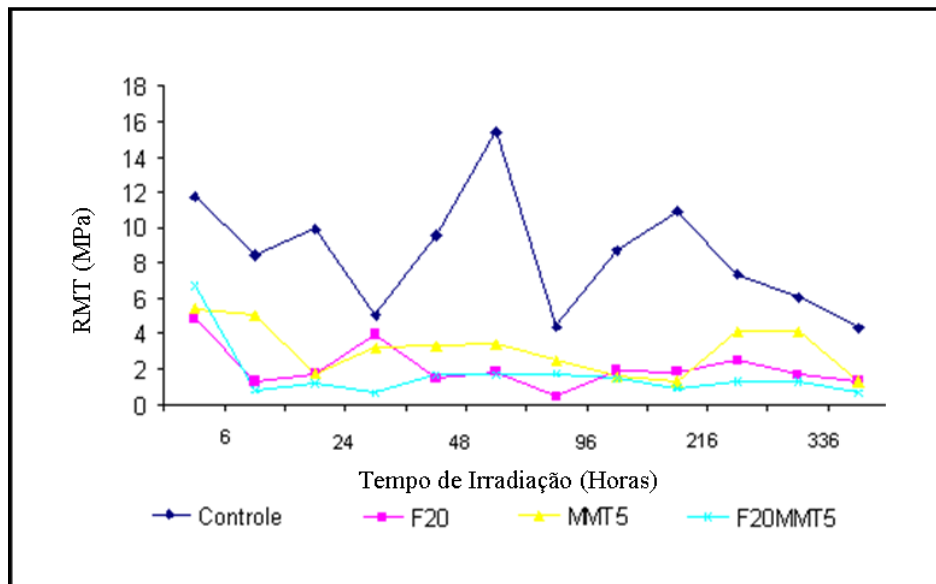
É importante ressaltar que os testes de absorção de água utilizados neste trabalho não permite distinguir entre absorção por capilaridade e da hidratação do material à base de amido em si. Provavelmente ambos os processos ocorrem de forma simultânea e com

uma taxa elevada de absorção de água. Além disso, as bandejas produzidas neste trabalho representam uma alternativa para o acondicionamento de alimentos secos, entretanto para embalagem de alimentos com alto teor de umidade, tanto a capacidade como velocidade de sorção deve ser diminuída.

5.3 FOTODEGRADAÇÃO

Neste trabalho, avaliou-se a resistência máxima à tração (RMT) das bandejas submetidas à fotodegradação por luz UV e os resultados estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Resistência máxima à tração (RMT) das bandejas submetidas a fotodegradação.



De forma geral, todas as amostras apresentaram declínio da RMT ao final do tempo de exposição à luz UV (336 h) (Figura 23). A amostra F20MMT5.0 foi a que apresentou um maior decréscimo percentual da sua RMT, com 91 % de perda da sua resistência em 336 h, seguida da amostra MMT5.0 (76 %), F20 (74 %) e Controle (64 %). Além disso, as amostras elaboradas com fibras apresentaram mudança de cor (aspecto de queimado), e ainda, intensa fragilidade, com risco de fragmentação ao toque.

Foi possível verificar que nas amostras Controle e MMT5.0 ocorreram algumas oscilações na RMT sem tendência definitiva no decorrer de todo o experimento. Este comportamento pode estar relacionado com as reações de cisão e reticulação que ocorrem simultaneamente durante o processo fotodegradativo. Dependendo do tipo (cisão ou

reticulação), da localização (região amorfas ou cristalinas) e da intensidade de cada uma dessas reações, a resistência mecânica do material poderá ser afetada com maior ou menor intensidade (FECHINE; SANTOS; RABELLO, 2006).

A luz UV absorvida causa dissociação de ligações (na maioria C-C e C-H) dos polímeros por um processo homolítico, produzindo radicais livres como primeiros fotoprodutos. Esse evento, com ou sem a participação de oxigênio, pode levar a uma seqüência de modificações químicas, como quebra de cadeia, ligações intermoleculares, formação de ligações duplas na cadeia principal, despolimerização e fotólise (MOURA; OLIVEIRA-CAMPOS; GRIFFITHS, 1997; CHANDRA; RUSTGI, 1998), podendo causar descoloramento, fissuras e perda de brilho em matrizes polimérica. Desta maneira, essas propriedades devem ser monitoradas em função do tempo de exposição à radiação UV para avaliar a extensão de degradação (AMURIN et al., 2005).

5.4 TESTES DE BIODEGRADAÇÃO EM SOLO

5.4.1 Caracterização do Solo: Classificação Textural, Determinação de Umidade e pH

As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo são influenciadas pelas condições ambientais de pH, aeração, temperatura, disponibilidade de nutrientes orgânicos e inorgânicos, entre outros fatores (ALEXANDER, 1980). Neste sentido, previamente ao ensaio de biodegradação, realizou-se a caracterização do solo e esses resultados estão apresentados na Tabela 10.

De acordo com os valores expressos na Tabela 10, pode-se verificar que o solo empregado para o teste de biodegradação apresentou textura argilosa ou solo tipo 3 (M.A.P.A.- IN N° 2, de 9/10/2008). Os solos apresentam três fases fundamentais, a sólida, formada por minerais e pela matéria orgânica, a líquida denominada solução do solo, e a gasosa que constitui a porção de ar do solo. Os minerais presentes da fase sólida são classificados de acordo com o diâmetro de suas partículas em: areia, silte e argila (SODRE; LENZI; COSTA, 2001).

Tabela 10 – Classificação Textural, teor de umidade e pH determinado no solo utilizado para os testes de biodegradação.

Amostras	Inicial	Após 30 dias	Após 60 dias	Após 90 dias
pH				
Solo Inicial	5,64 ± 0,06 ^a	–	–	–
Solo Controle 1	–	6,20 ± 0,29 ^b	5,58 ± 0,09 ^a	5,73 ± 0,15 ^{a,b}
Solo F20.0	–	6,17 ± 0,17 ^b	6,13 ± 0,16 ^b	6,10 ± 0,13 ^b
Solo MMT5.0	–	5,64 ± 0,03 ^a	5,66 ± 0,11 ^a	5,64 ± 0,07 ^a
Solo F20MMT5.0	–	5,43 ± 0,04 ^a	5,54 ± 0,10 ^a	5,48 ± 0,05 ^a
Solo Controle 2	–	5,34 ± 0,13 ^a	5,36 ± 0,11 ^a	5,43 ± 0,22 ^a
Umidade (%)	35 ± 1,54 ^a	35 ± 0,05 ^a	37 ± 0,25 ^a	34 ± 0,27 ^a
Classificação Textural				
Areia (%)	32,16	n.d*	n.d*	n.d*
Silte (%)	12,72	n.d*	n.d*	n.d*
Argila (%)	55,12	n.d*	n.d*	n.d*

* Não Determinado. Média ± desvio padrão. Letras diferentes significam diferença significativa pelo Teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre as médias. Solo Inicial (amostra de solo antes de enterrar as amostras); Solo Controle 1: (amostra de solo da amostra Controle); Solo F20.0 (amostra de solo da amostra F20.0); Solo MMT5.0 (amostra de solo da amostra MMT5.0); Solo F20MMT5.0 (amostra de solo da amostra F20MMT5.0); Solo Controle 2 (amostra de solo da amostra envolta com plástico).

Os valores de pH do solo estudado variaram entre 5,34 e 6,20 (Tabela 10) e, no geral, na maioria das amostras não houve diferença significativa durante o monitoramento do solo e podem ser considerados solos entre média a alta acidez ($\text{pH H}_2\text{O} < 5,5$) (VELOSO, 1992). Em relação ao pH, os fungos podem ser encontrados nos solos com pH em torno de 2,0 a 9,0, no entanto o valor ótimo é variável com a espécie. Predominam em ambientes ácidos, pela diminuição de concorrência com actinomicetos e bactérias que são mais sensíveis a condições de acidez, sendo responsáveis por muitas das transferências bioquímicas (SIQUEIRA, 1988).

A umidade do solo estudado variou de 34 a 37 % (Tabela 10) e não houve diferença significativa nos teores de umidade entre as amostras de solo analisadas nos períodos de agosto, setembro e outubro de 2010. Isto ocorreu devido à adição de água de abastecimento público durante todo o experimento, buscando-se manter entre 40 a 60 % da capacidade máxima de retenção de água.

A característica do solo e a forma como a água se movimentam e são armazenadas no solo dependem do tipo de partículas encontradas na sua composição. Solos

com mais de 35 % de argila, como é o caso do solo que foi empregado neste trabalho, possuem baixa permeabilidade e alta capacidade de retenção de água (COSTA, 2004). Grande parte dos microrganismos presentes no solo prefere solos com alta capacidade de retenção de água, pois necessitam de umidade para o seu desenvolvimento. A umidade ideal para as populações fúngicas está entre 60-70 % da capacidade de campo (SIQUEIRA, 1988).

5.4.2 Caracterização Química do Solo: Conteúdo de Matéria Orgânica, Macronutrientes e Micronutrientes

Os indicadores da qualidade do solo formam um conjunto de dados mínimos que são utilizados para avaliar o comportamento das principais funções do solo. Um bom indicador deve integrar processos e propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. A matéria orgânica (M.O), a capacidade de troca de cátions (CTC), pH, e as características químicas são eficientes indicadores para discriminar a qualidade do solo (COSTA, 2004). Neste contexto, as características químicas do solo utilizado para os ensaios de biodegradação estão apresentados na Tabela 11.

Conforme observado na Tabela 11, o solo não apresenta limitações extremas da disponibilidade de nutrientes. Entretanto, verificam-se valores baixos nos níveis de P e K, mas que não são limitantes à atividade microbiana.

Tabela 11 – Características químicas do solo utilizado para o ensaio de biodegradação.

Análise Química	Teor
Cálcio (cmol/dm ³)	7,02
Magnésio (cmol/dm ³)	1,12
Potássio (cmol/dm ³)	0,42
Fósforo disponível (mg/dm ³)	4,32
Fósforo remanescente (mg/L)	26,39
Matéria orgânica (g/dm ³)	2,5
Nitrogênio Total (g/dm ³)	1,30
Enxofre (mg/dm ³)	4,95
CTC (cmol/dm ³)	10,57
Manganês (mg/dm ³)	120,88
Ferro (mg/dm ³)	69,08
Cobre (mg/dm ³)	10,40
Zinco (mg/dm ³)	7,64
Boro (mg/dm ³)	0,60

5.4.3 Avaliação da Biodegradação em Solo Através da Determinação da Perda de Massa em Função do Tempo

Os resultados da porcentagem de perda de massa em função do tempo em que as bandejas permaneceram enterradas em solo argiloso estão apresentados na Tabela 12.

De acordo com a Tabela 12 é possível observar um rápido declínio da massa das amostras em função do tempo, característico de materiais altamente biodegradáveis. No final do experimento, as amostras Controle 1 e F20.0 apresentaram maior porcentagem de perda de massa (85,50 e 82,70 % respectivamente) quando comparadas com as amostras MMT5.0 e F20MMT5.0 (75 e 78 % respectivamente). Polímeros como o amido e a celulose são facilmente degradados por fungos e bactérias, que secretam enzimas que catalisam reações de oxidação. Neste processo, moléculas complexas são transformadas em compostos mais simples, como CO₂ e água (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Tabela 12 – Porcentagem de perda de massa das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas submetidas à biodegradação.

Amostras	30 dias (%)	60 dias (%)	90 dias (%)
Controle 1 *	59,33 ± 5,70 ^b	77,00 ± 1,00 ^a	85,50 ± 3,90 ^c
F20.0	48,00 ± 1,73 ^{a,b}	76,00 ± 5,56 ^a	82,70 ± 2,30 ^{b,c}
MMT5.0	41,67 ± 2,30 ^a	66,30 ± 2,08 ^b	75,00 ± 0,52 ^a
F20MMT5.0	40,33 ± 5,85 ^a	71,68 ± 2,08 ^{a,b}	78,00 ± 1,80 ^{a,b}

Média ± desvio padrão. Letras diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey). * Controle 1 (amido), F20.0 (20 g de fibras/ 100 g de sólidos), MMT5.0 (5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos) e F20MMT5.0 (20 g de fibras com 5 g de nanoargila/ 100 g de sólidos).

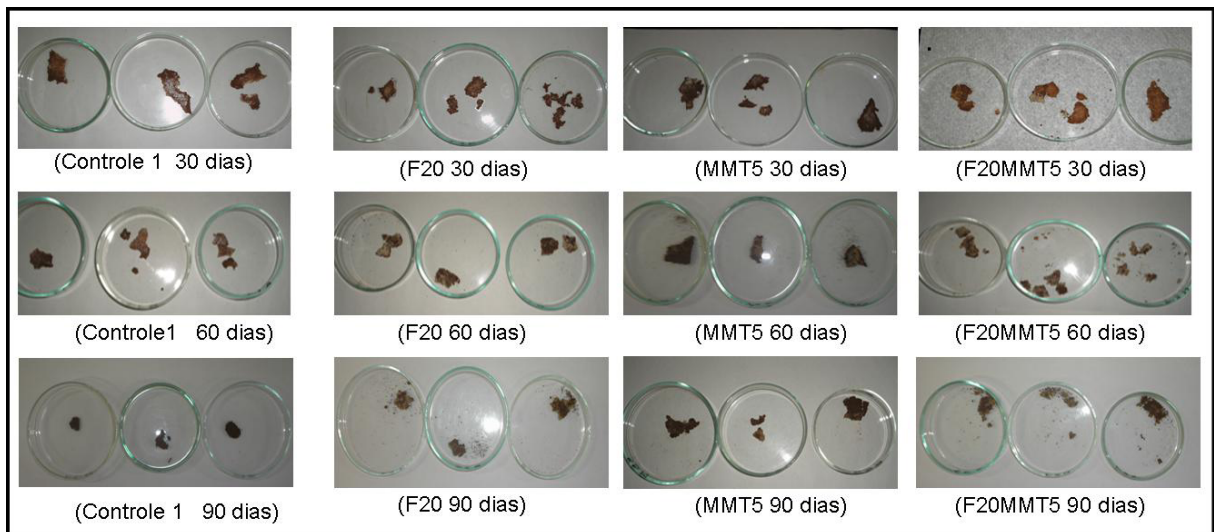
Além disso, verificou-se que a adição de nanoargilas nas formulações influenciou negativamente a perda de massa das bandejas (Tabela 12). A dispersão de nanopartículas na matriz polimérica confere propriedades químicas e físicas superiores quando comparados aos aditivos convencionais (ABREU et al., 2007; ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004), o que pode ter contribuído para o decréscimo da biodegradabilidade destes materiais.

Estes resultados podem ser confirmados através das imagens das amostras antes de serem enterradas, e após os 90 dias de enterradas (Figura 24 e 25 respectivamente).

Figura 24 – Corpos de prova (30 x 40 mm) das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas do teste de biodegradação em solo: (a) Controle 1; (b) F20.0; (c) MMT5.0; (d) F20MMT5.0.



Figura 25 – Corpos de prova das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas recuperados após diferentes tempos de exposição à biodegradação em solo.

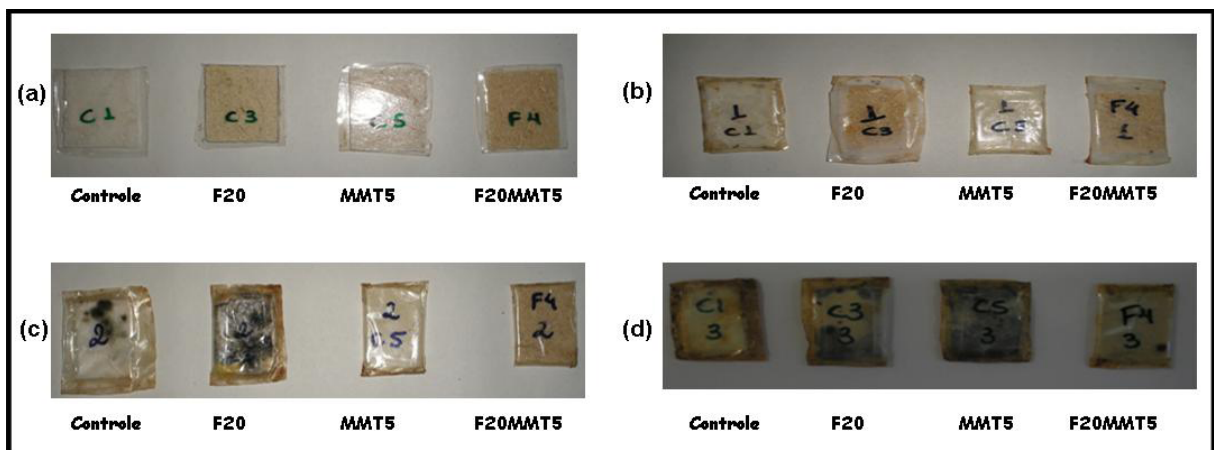


Comparando as amostras antes de serem colocadas no solo (Figura 24) e ao final do experimento de biodegradação (Figura 25), é visível a diferença na aparência das amostras. Houve uma alta taxa de perda de massa das amostras logo nos primeiros 30 dias, que diminuiu no decorrer do experimento. Após os 90 dias, foi possível perceber visualmente que as superfícies das amostras apresentaram sujidades e manchas escuras, causadas pela atividade microbiana e interação com as partículas do solo. Além disso, todas as amostras apresentaram alta fragilidade ao toque, sendo que as amostras elaboradas com fibras (F20.0 e F20MMT5.0) apresentaram-se menos resistentes, fragmentando-se com facilidade. Esta

colonização microbiana nas superfícies dos polímeros é um dos fatores determinantes para o processo de quebras das cadeias poliméricas e consequente biodegradação (SEMENOV; GUMARGALIEVA; ZAIKOV, 2003).

Para confirmar a porcentagem da perda de massa dos corpos de prova pela atividade microbiana, foram enterrados como controle amostras de bandejas com as mesmas dimensões, envoltas em filme plástico. Pela Figura 26 é possível observar que as amostras permaneceram inalteradas, indicando que o filme plástico exerceu um efeito protetor inibindo a biodegradação. Verifica-se somente a presença de sujidades e contaminação do material por microrganismos do solo que conseguiram infiltrar junto com a água através do filme.

Figura 26 – Corpos de prova das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas envoltos em filme plástico: (a) antes de serem enterrados; (b) 30 dias depois de enterrados; (c) 60 dias depois de enterrados; (d) 90 dias depois de enterrados.



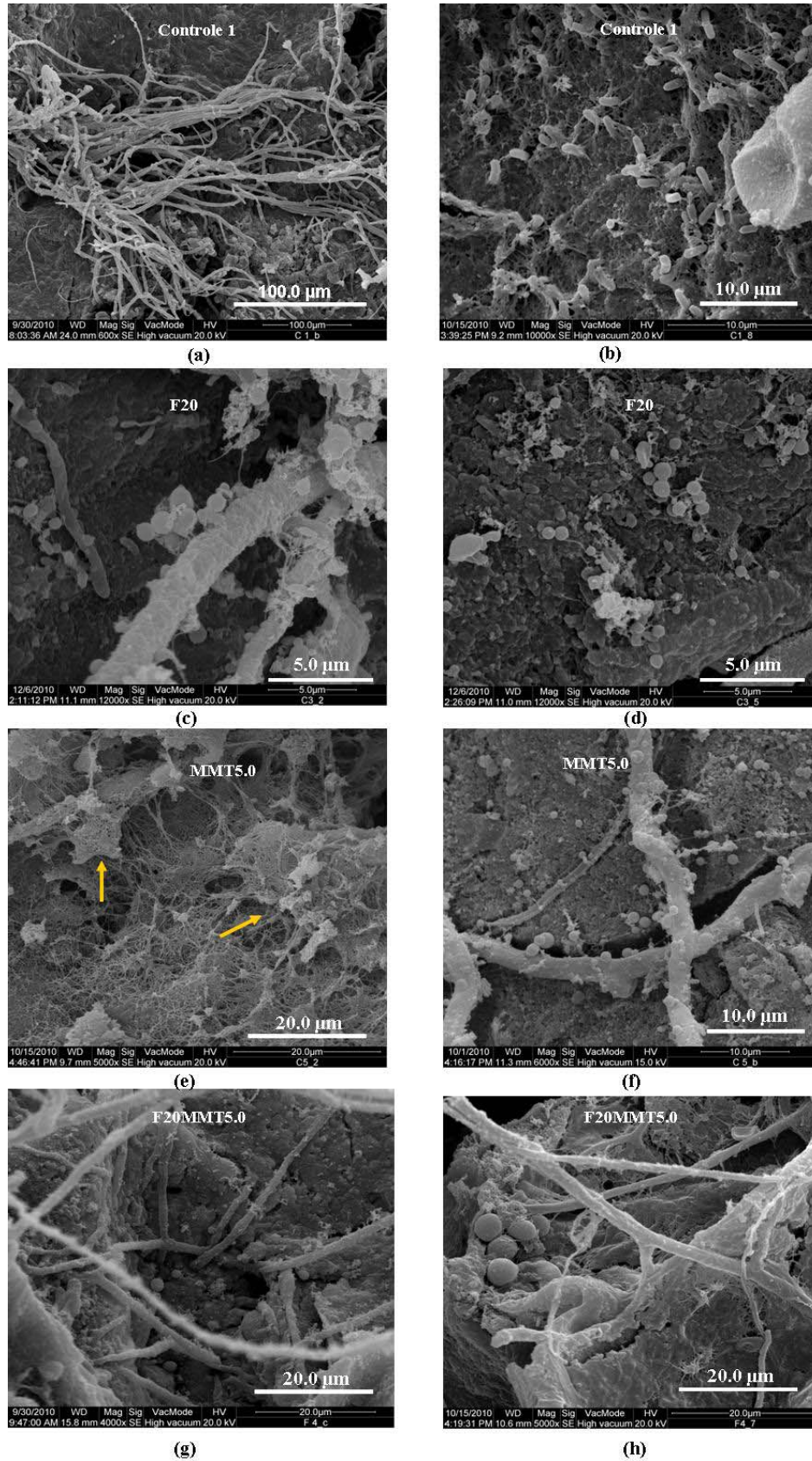
A avaliação da biodegradabilidade das bandejas de amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas após 90 dias de enterradas também foram feitas mediante observação em microscopia eletrônica de varredura (Figura 27).

Foi possível verificar nas microscopias das amostras Controle 1, F20.0, MMT5.0 e F20MMT5.0 submetidas ao ensaio de biodegradação que o material apresentou textura irregular, com poros e rachaduras por toda superfície, evidenciando que a matriz polimérica foi degradada (Figura 27), sinais indicativos da atuação dos microrganismos, no processo de biodegradação (AVELLA et al., 2001; ROSA et al., 2004).

Além disso, ficou evidente a presença de colônias de bactérias e de leveduras aderidas em toda matriz polimérica (Figura 27 b, c, d, f, g, h), além de sinais crescimento de fungos sobre a superfície e no interior dos materiais. Em algumas áreas, foi possível verificar uma maior concentração de hifas (Figuras 27 a, c, f, g, h), o que mostra que

os microrganismos estavam utilizando as bandejas como fonte de carbono para seu crescimento ou suporte de mobilização. O processo da biodegradação envolve três etapas principais, das quais duas estão relacionadas aos microrganismos, a adesão dos microrganismos na superfície do material e o seu crescimento, que ocorre por meio da colonização do material. Os microrganismos por meio de suas enzimas quebram as ligações químicas do material. A terceira etapa está relacionada a modificações na estrutura do material que sofre a biodegradação (SEMENOV; GUMARGALIEVA; ZAIKOV, 2003).

Figura 27 – Micrografias eletrônica de varredura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de biodegradação: (a) hifas fúngicas; (b) bactérias; (c) hifas fúngicas, leveduras e bactérias, (d) leveduras e bactérias; (e) exopolissacarídeo; (f) hifas fúngicas e leveduras (g) hifas fúngicas, leveduras e bactérias, (h) hifas fúngicas e leveduras.



É possível visualizar a presença de exopolissacarídeos (EPS) (Figura 27 e) aderidos na superfície do material, o que indica o crescimento de microrganismos colonizadores capazes de sintetizar estes compostos. A grande diversidade de estruturas e de microrganismos produtores de EPS está relacionada às diferentes funções desempenhadas por essas moléculas (CHRISTENSEN, 1989). Uma das principais funções dos EPS na fisiologia microbiana é a de promover a adesão das células, seja em superfícies sólidas ou com outras células, formando agregados (COSTERTON et al., 1995).

Kim et al. (2000) investigaram o comportamento de degradação de três plásticos comerciais biodegradáveis (poli-3-hydroxybutyrate (PHB), Sky-Green[®] (SG) e Mater-Bi[®] (MB), que foram enterrados em solo de floresta, solo arenoso, solo de lama ativada e solo agrícola sob temperatura controlada. Os autores verificaram que a biodegradação dos três polímeros foi melhor em solo de lama ativada, contudo o PHB foi degradado 98,9 % em 25 dias à 37°C, enquanto os grupos SG e MB apresentaram maior biodegradabilidade à 28°, sendo degradados 77,5 % e 65 % respectivamente em 55 dias.

Os testes de biodegradação de poly - hydroxibutirato (PHB) e poly - hydroxibutirato - covalerato (PHB - V) foram determinados através da perda de massa, resistência a tração, rugosidades, temperatura de fusão e a cristalinidade. Após 86 dias enterrados em solo compostado à 46°C, ambos os polímeros apresentaram uma diminuição na resistência à ruptura de 76% para o PHB e 74% para o PHB - V. Além disso, os dois polímeros apresentaram aspereza em sua estrutura, estes resultados sugerem que a rugosidade pode ser um parâmetro interessante para avaliar a biodegradação de polímeros (ROSA et al., 2004).

Kesel, Wauven e David, (1997) analisaram a biodegradação de policaprolactona (PCL), álcool polivinílico e blendas de policaprolactona (PCL) e álcool polivinílico incubadas na presença de microrganismos isolados de compostos de lixo industrial. Nas condições empregadas no estudo, os autores perceberam que os filmes de PCL foram completamente assimilados num período de 600 - 800 horas, enquanto filmes de álcool polivinílico não foram degradados mesmos expostos por um longo período. Verificou-se também que a adição de álcool polivinílico ao PCL afetou a biodegradabilidade deste material, pois não foi observado perda de massa, consumo de oxigênio nem o crescimento microbiano. Isto demonstra que o álcool polivinílico forma uma película protetora envolta do PCL, tornado o composto inacessível aos microrganismos.

5.4.4 Avaliação Microbiológica e Caracterização Morfológica dos Microorganismos

As contagens microbianas realizadas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Contagem de bactérias, fungos e leveduras em amostras de solos submetidos ao ensaio de biodegradação.

Microorganismo	Amostra	Contagem (UFC.g ⁻¹)			
		0 Dia	30 Dias	60 Dias	90 Dias
Bactérias	Solo Inicial	1,3 x 10 ^{0a}	-	-	-
	Solo Controle 1		3,0 x 10 ^{0a,A}	5,3 x 10 ^{0a,b,A}	7,0 x 10 ^{0b,B}
	Solo F20.0		2,3 x 10 ^{0a,A}	2,3 x 10 ^{0a,A}	4,8 x 10 ^{0a,B}
	Solo MMT5.0		6,6 x 10 ^{0a,A}	9,6 x 10 ^{0b,A}	4,5 x 10 ^{0b,B}
	Solo F20MMT5		2,4 x 10 ^{0b,A}	2,8 x 10 ^{0d,A}	5,5 x 10 ^{0b,B}
	Solo Controle 2		1,6 x 10 ^{0a,A}	3,3 x 10 ^{0a,b,A}	1,0 x 10 ^{0c,B}
Fungos	Solo Inicial	1,0 x 10 ^{4b}	-	-	-
	Solo Controle 1		1,3 x 10 ^{5a,A}	2,0 x 10 ^{5a,A}	7,6 x 10 ^{4a,B}
	Solo F20.0		1,3 x 10 ^{5a,A}	7,5 x 10 ^{5a,A}	4,3 x 10 ^{4a,B}
	Solo MMT5.0		1,3 x 10 ^{5a,A}	2,0 x 10 ^{5a,A}	1,0 x 10 ^{4a,B}
	Solo F20MMT5		1,3 x 10 ^{5a,A}	5,0 x 10 ^{5a,A}	5,0 x 10 ^{4a,B}
	Solo Controle 2		1,0 x 10 ^{5a,A}	1,3 x 10 ^{5a,A}	N.D*
Leveduras	Solo Inicial	N.D	-	-	-
	Solo Controle 1		N.D	1,6 x 10 ^{5a,A}	1,3 x 10 ^{4a,B}
	Solo F20.0		N.D	7,3 x 10 ^{5a,A}	5,5 x 10 ^{4a,B}
	Solo MMT5.0		N.D	1,0 x 10 ^{5a}	N.D
	Solo F20MMT5		N.D	2,6 x 10 ^{5a,A}	1,0 x 10 ^{4a,B}
	Solo Controle 2		N.D	N.D	N.D

* N.D = Não Detectado. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) na mesma linha (teste de Tukey).

De acordo com a Tabela 13, é possível verificar que após 30 e 60 dias de experimento não houve diferença significativa no número de bactérias do solo antes do ensaio de biodegradação (solo inicial) em relação às amostras de solo no qual as amostras Controle 1, F20.0, MMT5.0 e Controle 2 foram enterradas. Porém, foi possível observar um pequeno

estímulo na população microbiana durante este período, seguido de declínio aos 90 dias de ensaio, com exceção do solo da amostra F20.0, que apresentou um aumento da contagem destes microrganismos no final do experimento. As maiores contagens de bactérias foram encontradas no solo no qual a amostra F20MMT5.0 foi enterrada, com contagens de $2,4 \times 10^7$ UFC nos primeiros 30 dias e $2,8 \times 10^7$ UFC em 60 dias.

Em 30 e 60 dias de experimento, a contagem de fungos foi significativamente maior em todas as amostras em relação às amostras de solo inicial (solo antes do ensaio de biodegradação), e também foi possível verificar uma queda do número destes microrganismos no final do experimento (90 dias), sendo que no solo da amostra Controle 2 não houve crescimento fúngico neste período (90 dias) (Tabela 13 e Figura 29), este declínio da densidade microbiana no final dos ensaios pode ser atribuída ao processo de biodegradação e consequente diminuição da disponibilidade de carbono.

A presença de leveduras só foi observada através da coloração de Gram aos 60 dias de ensaio, com decréscimo progressivo do número de UFC no decorrer do experimento (90 dias). Não houve diferença significativa na população de leveduras das amostras de solo analisadas nestes períodos, além disso, não houve crescimento deste microrganismos nas amostras Controle 2 (Tabela 13).

Nas Tabelas 14, 15, 16 e 17 estão apresentadas as características morfológicas (forma, bordas, superfície, consistência, transparência e coloração respectivamente), e na Tabela 18 os resultados dos testes de Gram das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Tabela 14 –Característica morfológica (forma, borda e superfície) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Características	Amostras	0 Dias		30 Dias		60 Dias		90 Dias	
		I	C	I	C	I	C	I	C
		(%)							
Formas	Solo Inicial	11	89	-	-	-	-	-	-
	Solo Controle 1			18	82	6	94	12	88
	Solo F20.0			8	92	10	90	4	96
	Solo MMT5.0			23	77	4	96	5	95
	Solo F20MMT5			7	93	4	96	5	95
	Solo Controle 2			2	98	12	88	0	100
			(%)						
		L	I	L	I	L	I	L	I
Bordas	Solo Inicial	89	11	-	-	-	-	-	-
	Solo Controle 1			84	16	97	3	90	10
	Solo F20.0			92	8	95	5	96	4
	Solo MMT5.0			73	27	97	3	76	24
	Solo F20MMT5			96	4	98	2	95	5
	Solo Controle 2			98	2	90	10	100	0
			(%)						
		L	R	L	R	L	R	L	R
Superfícies	Solo Inicial	100	0	-	-	-	-	-	-
	Solo Controle 1			100	0	97	3	90	10
	Solo F20.0			98	2	98	2	97	3
	Solo MMT5.0			92	8	91	9	82	18
	Solo F20MMT5			97	3	93	7	95	5
	Solo Controle 2			98	2	90	10	100	0
			(%)						

I = Irregular; C = Circular; L = Lisa; R = Rugosa.

Tabela 15 – Característica morfológica (consistência) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Característica	Amostra	0 Dias	30 Dias	60 Dias	90 Dias
		(%)	(%)	(%)	(%)
Cremosa	Solo Inicial	85			
	Controle 1		96	92	88
	F20.0		96	96	93
	MMT5.0		85	94	81
	F20MMT5		96	88	91
	Controle 2			94	92
Gelatinosa	Solo Inicial	4			
	Controle 1		0	5	10
	F20.0		4	2	4
	MMT5.0		11	0	18
	F20MMT5		3	7	5
	Controle 2			4	6
Seca	Solo Inicial	11			
	Controle 1		4	3	2
	F20.0		0	2	3
	MMT5.0		4	6	1
	F20MMT5		1	5	4
	Controle 2			2	1

Tabela 16 – Característica morfológica (transparência) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Características	Amostras	0 Dias	30 Dias	60 Dias	90 Dias
		(%)	(%)	(%)	(%)
Leitosa	Solo Inicial	84	-	-	-
	Controle 1		65	94	88
	F20.0		88	96	89
	MMT5.0		85	91	78
	F20MMT5		96	88	91
	Controle 2		94	92	100
Opaca	Solo Inicial	11			
	Controle 1		8	3	2
	F20.0		0	2	3
	MMT5.0		4	6	1
	F20MMT5		1	5	4
	Controle 2		2	2	0
Translúcida	Solo Inicial	5			
	Controle 1		27	3	10
	F20.0		12	2	8
	MMT5.0		12	3	21
	F20MMT5		3	7	5
	Controle 2		4	6	0

Tabela 17 – Característica morfológica (Coloração) das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Características	Amostras	0 Dias	30 Dias	60 Dias	90 Dias
		(%)	(%)	(%)	(%)
Cor Bege	Solo Inicial	16	-	-	-
	Controle 1		25	5	25
	F20.0		14	13	18
	MMT5.0		23	19	2
	F20MMT5		5	6	4
	Controle 2		22	1	0
Cor Branca	Solo Inicial	76	-	-	-
	Controle 1		61	80	66
	F20.0		80	74 %	79
	MMT5.0		39	44	83
	F20MMT5		84	80	82
	Controle 2		60	87	100
Cor Rosa	Solo Inicial	6	-	-	-
	Controle 1		8	7	1
	F20.0		0	10	2
	MMT5.0		15	3	10
	F20MMT5		5	10	3
	Controle 2		6	1	0
Cor Amarela	Solo Inicial	2	-	-	-
	Controle 1		6	8	8
	F20.0		6	13	1
	MMT5.0		23	34	5
	F20MMT5		6	4	11
	Controle 2		12	11	0

Tabela 18 – Resultado do teste de Gram das bactérias encontradas nas amostras de solo submetidas ao ensaio de biodegradação.

Gram	Amostra	0 Dias	30 Dias	60 Dias	90 Dias
		(%)	(%)	(%)	(%)
Positivo	Solo Inicial	2	-	-	-
	Controle 1		2	1	0
	F20.0		6	0	4
	MMT5.0		0	9	4
	F20MMT5		2	4	0
	Controle 2		0	0	0
Negativo	Solo Inicial	98	-	-	-
	Controle 1		98	99	100
	F20.0		94	100	96
	MMT5.0		100	97	96
	F20MMT5		98	96	100
	Controle 2		100	100	100

Das 1266 amostras analisadas, 90% das bactérias apresentaram forma circular, 91 % de bordas lisas, 93 % de superfície lisa, 92% de consistência cremosa e 88 % foi observado padrão de transparência leitoso (Tabelas 14, 15 e 16 respectivamente). No que diz respeito à coloração, houve variação de tonalidades nas amostras analisadas, predominando a coloração branca (73 %) (Tabela 17). Para o formato das células observadas em microscópio óptico e coradas pelo método de Gram, 98 % foram cocos Gram negativos e 2 % de bacilos Gram positivo (Tabela 18).

Diante desses resultados, é possível observar que não houve diferença morfológica nas células bacterianas do solo inicial em relação às outras amostras de solo, o que mostra que os próprios microrganismos existentes no local foram responsáveis pela biodegradação do material. Os microrganismos encontrados no solo são agentes importantes no processo de biodegradação, pois são responsáveis diretos pela degradação da celulose, hemicelulose, lignina e amido (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Como os materiais empregados neste estudo são polímeros de origem natural pode-se explicar a rápida colonização e biodegradação do material. A composição química e a estrutura do polímero desempenham um papel importante na determinação do

tipo de microrganismos que vai colonizar a superfície e degradar o material (KIM et al., 2000).

É importante ressaltar que houve uma grande variabilidade no índice de diversidade dos microrganismos encontrados. Estes dados podem ser confirmados através das imagens dos meios de cultura Dygs e Sabouraud (Figuras 28 e 29 respectivamente).

Figura 28 – Diversidade dos micro-organismos encontrados no solo destinado aos ensaios de biodegradação após 60 dias de experimento e incubados no meio Dygs (10^{-4}).

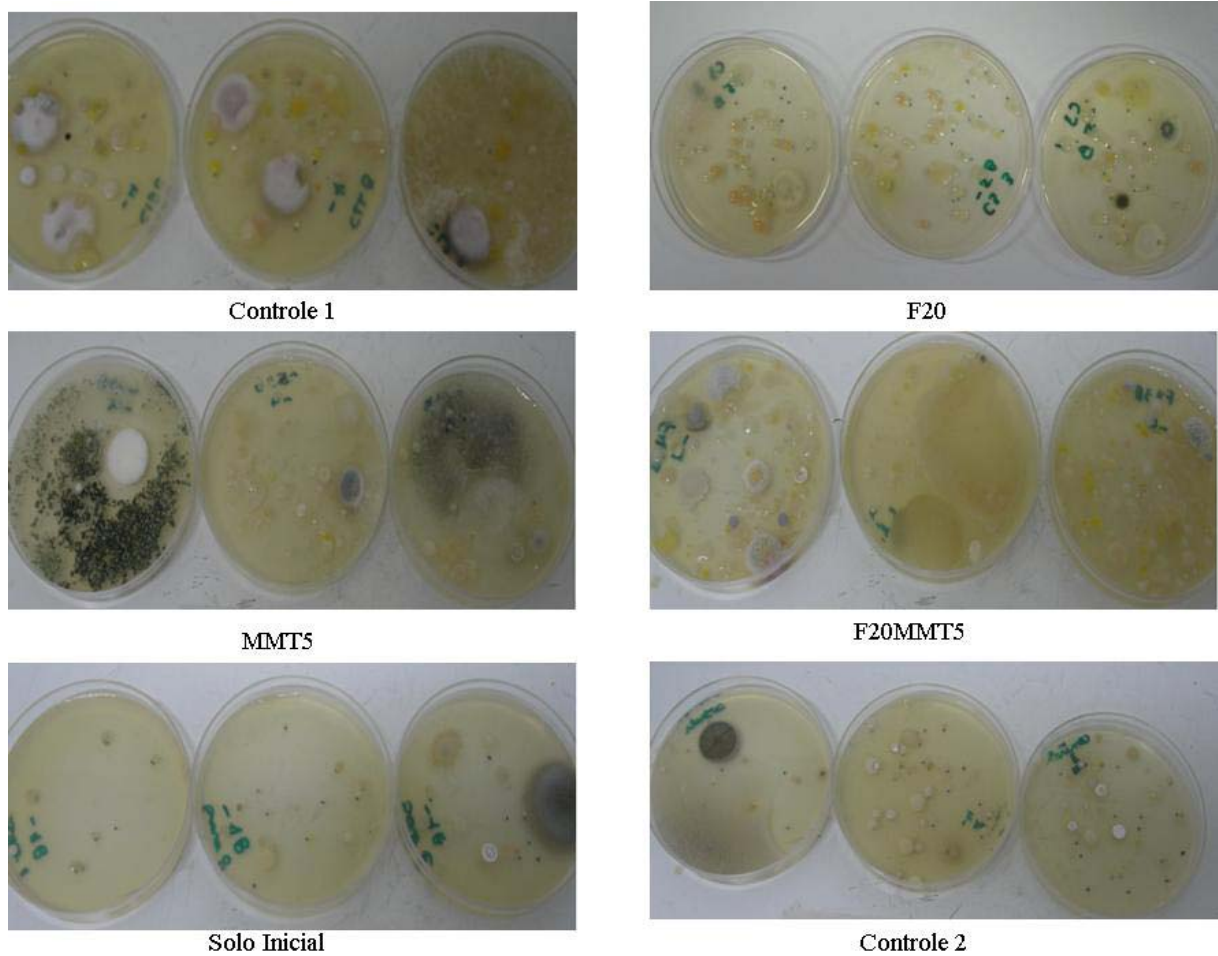
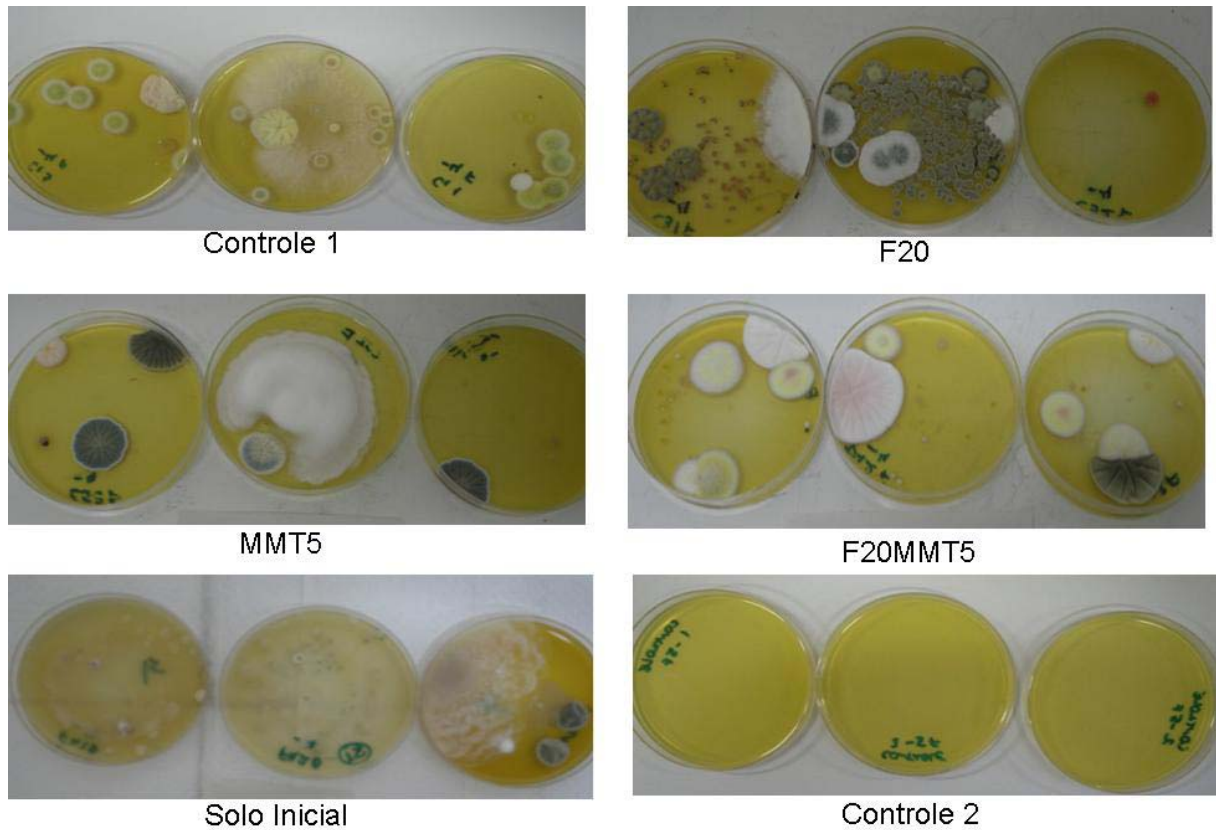


Figura 29 – Diversidade dos microrganismos encontrados no solo destinado aos ensaios de biodegradação após 90 dias de experimento e incubados em meio Sabouraud (10^{-4}).



Dos microrganismos presentes no solo, os grupos com maior intervenção no destino e na mitigação de polímeros naturais ou sintéticos são as bactérias, fungos e uma subdivisão de bactérias conhecidas como actinomicetes (CHANDRA; RUSTGI, 1998). De acordo com os resultados obtidos, pode-se dizer que os microrganismos nativos do solo foram eficazes na degradação das bandejas. Porém, são necessários estudos mais aprofundados para a identificação dos potenciais microrganismos degradadores.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

As bandejas biodegradáveis produzidas com amido de mandioca, fibras do bagaço de cana-de-açúcar e nanoargila não modificada, apresentam características mecânicas, de aparência, densidade e manuseabilidade adequadas para uso comercial e produção em escala industrial. As condições do processo de termoformagem estabelecidas no estudo (temperatura, pressão tempo de moldagem), são importantes para obter bandejas com características adequadas.

As bandejas apresentam expansão adequada e bom rendimento de produção, ou seja, baixa porcentagem de bandejas com defeito. A adição de fibras e nanoargilas diminuem a densidade, melhoram a resistência máxima à tração e tornam as bandejas mais escuras, em relação àquelas produzidas apenas com amido.

As bandejas produzidas são biodegradáveis e a adição de nanoargilas retarda o processo de biodegradação.

Devido a sua alta capacidade de sorção de água, as bandejas podem ser utilizadas como embalagem para produtos com baixa umidade ou que não exsudem muito líquido, a ponto 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.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Outras possibilidades de estudos a serem desenvolvidos é a redução na capacidade de absorção de água nesses materiais, buscando-se utilizar componentes hidrofóbicos para melhorar estas propriedades.

Testar a aplicação dessas bandejas em vegetais, frutas e produtos de panificação, avaliando a estabilidade física e química desses materiais.

Avaliar a biodegradação em diferentes tipos de solo e, fazer uma comparação com o método de respirometria, além de identificar os possíveis microrganismos degradadores.

REFERÊNCIAS

- ABAM - Associação Brasileira dos Produtores de Amido de Mandioca. Disponível em <<http://www.abam.org.br>>, acesso 15/02/2011.
- ABNT - Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR NM ISO 535. **Papel e Cartão . Determinação da capacidade de absorção de água . Método de Cobb**, 1999.
- ABNT - Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR 15448-1 **Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de Fontes Renováveis**. 2008.
- ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expandido, Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/06Reciclagem.html>>, acesso 15/02/2010.
- ABREU, D. A. P.; LOSADA, P. P.; CRUZ, A. J. M. Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. **European Polymer Journal**. v. 43, p. 2229-2243, 2007.
- AGODA-TANDJAWA, G.; DURAND, S.; BEROT, S.; BLASSEL, C.; GAILLARD, C.; GARNIER, J. L. D. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, p. 677-686, 2010.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology** . v. 68, p. 557 - 565, 2008.
- ALEXANDER, M. **Introducción a la microbiología del suelo**. México, D.F.: Libros Y Editoriales, 1980. 491p.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**. v. 28, p. 1-63, 2000.
- ALVAREZ, V. A. VÁZQUEZ, A.; Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 84, p. 13-21, 2004.
- ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**. v. 78, N° 2, p. 941-946, 2007.
- AMURINI, L. G.; VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. **Estudo da fotodegradação da blenda PVB/PAó**. In: Escola Politécnica da universidade de São Paulo Departamento de Metalurgia e Materiais. 2008.
- ANDERSEN, P. J.; HODSON, S. K. Molded articles having an inorganically filled organic polymer matrix. US S^{^^}O. 1996.
- AVELLA, M.; BONADIES, E.; MARTUSCELLE, E.; RIMEDIO, R. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. **Polymer Testing**. v. 20, p. 2001.

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

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, vol. 42, N° 1S, p. 6571-6578, 2001.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Polymer Reviews**. v. 44, N° 3, p. 231 - 274, 2004.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**. v. 60, p. 111-122, 2004.

ASSMANN, V. Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR. 2009. 119 p.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**. v. 42, p. 1240-1253, 2009.

BARLISHEN, K. D.; BAETZ, B. W. Development of a decision support system for municipal solid waste management systems planning. **Waste Management & Research**. v. 14, p. 71-86, 1996.

BENGTSSON, M.; KOCH, K.; GATENHOLM, P. Surface octanoylation of high-amylose potato starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 54, p. 1-11, 2003.

BERKÜN, D.; BALKÖSE, D.; TIHMNHOGU, F.; ALTINKAYA, A. Sorption and diffusion of water vapour on edible films. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**. v. 94, p. 683-686, 2008.

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

BOUYOUCOS, G. J. The hydrometer as a new method for mechanical analysis of soils. **Soil Science**. v. 23, N° 5, p. 343-352, 1927.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 23, p. 85-112, 1998.

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

CARR, L. G. Desenvolvimento de embalagem biodegradável a partir de fécula de mandioca. 93 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. 2007.

CEMPRE- Compromisso Empresarial para Reciclagem. Pesquisa Ciclosoft. <www.cempre.org.br/ciclosoft_2009.php>, acessado 05/10/2010.

CEREDA, M. P.; FRANCO, C. M. L.; DAIUTO, É. R.; DEMIATE, I. M.; CARVALHO, L. I. C. B.; LEONEL, M.; VILPOUX, O. F.; SARMENTO, S. B. S.; Propriedades gerais do amido. Série Culturas de Tubérculos Amiláceas Latino Americanas, v. 1. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. 204p.

CHAUDHARY, D. S. Understanding Amylose Crystallinity in Starch-Clay Nanocomposites. **Journal of Polymer Science.** v. 46, p. 979-987, 2008.

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

CHANDRA, R.; RUSTGI, R.; **Biodegradable Polymers.** Progress in Polymer Science, v.23, p.1273-1335, 1998.

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

CHUNG Y., ANSARI, S., ESTEVEZ, L., HAYRAPETYAN,S., GIANNELIS, E. P.; LAI, H. M. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers.** v. 79, p. 391-96, 2010.

CHRISTENSEN, B. E. The role of extracellular polysaccharides in biofilms. **J. Bacteriol.** v. 10, p. 181-202, 1989.

CHIVRAC, F.; GUEGUEN, O.; POLLET, E.; AHZI, S.; MAKRADI, A.; AVEROUS, L. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch based nano-biocomposites. **Acta Biomaterialia.** v. 4, p. 1707-1714, 2008.

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

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: Argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova.** v. 30, N°. 5, p. 1282-1294, 2007.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M.; TORMENA, C. A.; PINTRO, J. C. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Therm. Acta.** v. 413, p. 73-79, 2004.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).** Tese de mestrado (Mestrado em Ciência de alimentos) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2008.

COSTERTON, J. W.; LAWANDOWSKI, Z.; CALDWELL, D. E.; KORBER, D.R.; LAPPIN-SCOTT, H. M. Microbial Biofilms. **Ann. Rev. Microbiol.** v. 49, p. 711-745, 1995.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermal properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by moisture content. **Polymer.** v. 38, p. 2399-2405, 1996

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch cellulosic fiber composites: Preliminary results. **Carbohydrate Polymer**. v.45, p. 183188, 2001.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; TON-THAT, M. T; VAZQUEZ, A.; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites films. **Carbohydrate Polymer**. v.73, p.55-63, 2008.

DA RÓZ, A. L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.13, p. 4-5, 2003.

DAVIS, G. Characterization and characteristics of degradable polymer sacks. **Materials Characterization**. v. 51, p. 147-157, 2003.

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

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, 1999.

ESTEVES, A. C.; BARROS-TFMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**. v. 27, p. 798-806, 2004.

EUROPEAN - BIOPLASTICS. Disponível: <www.european-bioplastics.org>, acessado em 28/02/2010.

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L.; Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. **Food Science and Technology**. v. 38, p. 631-639,

FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations.
Disponível:<<http://www.fao.org.br>>, acessado em 28/10/2010.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**. v. 29, p.674-680, 2006.

FERREIRA, A.; LEBRÃO, G. W.; NAGASHIMA, L.; SU, L.; HANNA, R. K.; LEBRÃO. **Avaliação de compósito de poliéster e fibra de cana de açúcar**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006

FORSSEL, P. M.; MIKKILTI, J. M.; MOATES, G. K.; PARKER, R. Phase and glass transition behaviour, of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**. v. 34, p. 275-282, 1997.

FORSSEL, P.; LAHTINEN, M.; LAHELIN, P.; MYLLARINEN, P. Oxygen permeability of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**. v. 47, p. 125-129, 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidades de resíduos plásticos. **Química Nova**. v. 29, N° 4, p. 811-816, 2006.

GARCIA, E. E. C. **A reciclagem dos plásticos e o contato com alimentos.** In: Boletim de Tecnologia e desenvolvimento de Embalagem. ITAL. v. 10, N° 1, 1998.

GARCIA; E. E. C.; **Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagens.** In: Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens. ITAL. v. 15, N° 1, 2003.

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.

GODDARD, H. C. The benefits and costs of alternative solid waste management policies. **Resources conservation and recycling.** v.13, p. 183-213, 1995.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉR, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of Water Binding Capacity in Starch Plasticized Films. **Food Chemistry.** v. 96, p.380-386, 2006.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochemica Acta.** v. 447, p. 190-196, 2006.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Post-extrusion steaming on starch acetate foams. **Trans. ASAE.** v. 46, p. 1613-1624, 2003.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. **Industrial Crops and Products.** v. 19, p. 255-269, 2004.

GUAN, J.; HANNA, M. A. Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-cellulose Foams. **Bioresource Technology.** v. 97, p. 1716-1726, 2006.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P. Utilização de biofilmes na conservação pós-colheita de morango (Fragaraia ananassa Duch) CV IAC Campinas. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 19, N° 2, p. 231-233, 1999.

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

HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer;** v. 45; n. 20, p. 7017-7023; 2004.

HUANG, J.; SCHOLS, H. A.; VAN SOEST, J. J. G.; JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. **Food Chemistry.** v. 101, p. 1338-1345, 2007.

IAPAR. Cartas climáticas básicas do Estado do Paraná. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná, 1987.

JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: A review. **Journal of agricultural and food chemistry.** v. 46, N° 8, p. 2895-2905, 1998.

- JANSSON, A.; THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 56, p. 499-503, 2004.
- JÚSTIZ-SMITH, N. G.; VIRGO, G. J.; BUCHANAN, V. E. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. **Materials Characterization**. v. 59, p. 1273-1278, 2008.
- KAMPEERAPPUN, P.; AHTONG, D.; PENTRAKOON, D.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**. v. 67, N° 2, p. 155-163, 2007.
- KESEL, C.; WAUVEN, V.; DAVID, C. Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly (vinylalcohol) by microorganisms from a compost of house-hold refuse. **Polymer Degaradation Stability**. P. 107-113, 1997.
- KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**. v. 40, p. 47-59, 1986.
- KIM, M.; LEE, A.; YOON, J.; CHIN, I. Biodegradation of poly (3-hydroxybutyrate), Sky-Green ® and Mater-Bi1 by fungi isolated from soils. **European Polymer Journal**. v. 36, p. 1677-1685, 2000.
- LAI, M. D. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly (hidroxybutirate-co-hidroxyvalerate) composite. **Polymer International**. v. 53, p.1479-1484, 2004.
- LAROTONDA, F. D. S.; MATSUI, K. N.; SOBRAL, P.J.A.; LAURINDO, J. B.; Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. **Journal of Food Engineering**. v. 71, N° 4, p. 394-402, 2005.
- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal chemistry**. v. 75, N° 5, p. 682-687, 1999.
- LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 41-48, 2004.
- LEHNINGER, N. D; COX, M. M. Princípios de Bioquímica. Quarta edição. São Paulo: **Sarvier**, 2006.
- LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S.; TADÉ, M. O. Glycerol/starch/Na⁺ Montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and 1H NMR study. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, p.1591-1597, 2011.
- LORA, E. S.; ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 13, p. 777-788, 2009.
- LOURDIN, D.; DELLA-VALLE, G., COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and Foams. **Carbohydrurv Polymers**. v. 27, p. 261-270, 1995.

- MAJDZADEH-ARDAKANI, K.; NAVARCHIAN, A. H.; SADEGHI, F. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, p. 547-54, 2010.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 56, p. 129-135, 2004.
- MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**. v. 60, p. 283-289, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **J. Food Eng.** v. 55, p. 453-460, 2006.
- MALI, S.; DEBIAGI, A. F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**. v. 32 p. 353-359, 2010.
- MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, 2nd ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo. 1999.
- MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 3º edição: São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2000.
- MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acessado em 18/11/2010.
- MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and macrocrystalline cellulose (MCC), **Journal of applied polymer science**. v. 97, p. 2014-2025, 2005.
- MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh, University of North Carolina, 1953.
- METRIN, F.; TIHMINLIOGLU, D.; BALKOSE, S. The Effect of Interfacial Interactions the Mechanical Properties of Polypropylene/natural Zeolite Composites: Composites Part A. **Applied Science and Manufacturing**. v. 35, p. 23-32, 2004.
- MILADINOV, V. D.; HANNA, M. A. Temperatures and ethanol effects on the properties of extruded modified starch. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 21-28, 2001.
- MITRANI, R. B.; SOTELO, R. C.; CORREA, J. L.; CADENAS, A.; PEÑA, C. G.; MUNILLA, M. H.; DIAZ, M. V.; RODRÍGUEZ, N. F. **Bagaço de cana de açúcar**. In: Ângela Uller. Manual dos derivados de cana de açúcar. Instituto Cubano de Pesquisa dos derivados de açúcar. Única. 466 p. 1999.
- MOHANTY, A. K.; WIBOWO, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. Composites Parte A: **Applied Science and Manufacturing**. v. 35, p. 363-370, 2004.

- MOURA, J. C. V. O.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F.; GRIFFITHS, J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. **Dyes Pigments**. v. 33, p. 173-197, 1997.
- MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymer**. v. 72, p. 82- 87. 2008.
- MULLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**. v. 23, p. 1328-1333, 2009.
- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C. CIOFFI, M. O.; SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**. v. 75, p. 317-321, 2009.
- MYLLÄRINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPÄLÄ, J.; FORSSEL, P. Effect of glycerol on behavior of amylase and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**. v. 50, p-355-361, 2002.
- OETTERER, M.; RAGINATO, M. A. B.; SPOTO, M. H. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Ed. Manole. p. 171-176, 2006.
- OLIVEIRA, M. A. O.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prinus persica* L. Bastsch) revestidos com filmes a base de amido como alternativa à cera comercial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 23, N° 1, p. 28-33, 2003.
- PACKHAM, D. E. Adhesive technology and sustainability. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. v. 29, p. 248-252, 2009.
- PAIVA; L. B.; MORALES; A. R.; GUIMARÃES; T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 16, N° 2, p. 136-140, 2006.
- PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**. v. 38, p. 909-915, 2003.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. DA C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análises química de solo e controle de qualidade**. Londrina, IAPAR, 1992.
- PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BETELSEN, G.; LAWTER, M.; OLSEN, M.B.; NILSSON, N.I.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Food Science and Technology**, v 10, p. 52-68, 1999.
- PHOTAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 91, p. 3856-3865, 2004.
- PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J. M. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi-(r) and cellulose fibres. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 14, p. 749-756, 2003.

RAMOS FILHO, F. G.; MÉLO, T. J. A.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L.; Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. **Polymer Degradation and Stability**. v. 89, p. 383-392, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. v. 28 p.1539, 2003.

RAY, S.; QUEK, S. Y.; EASTEAL, A.; CHEN, X. D.; The Potential Use of Polymer-Clay Nanocomposites in Food Packaging. **International Journal of Food Engineering**. v. 2, Nº 4, 2006.

RIGO, N. L. Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis. 2006. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim. 2006.

RINDLAV-WESTLING, A.; STADING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**. v. 3, p. 84-91, 1998.

ROBERTSON, G.L. **Food packaging: principles and practice**. New York: Marcel Dekker. 676 p, 1993.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 4 ° C. **Anal. Chem.** 32, 1375-1376, 1960.

RODRÍGUEZ, M.; OSEÓS, J.; ZIANI, K.; MATE, J. I. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. **Food Research International**. v. 39, p. 840-846, 2006.

ROSA, D. S.; FILHO, R. P.; CHUI, Q. S. H.; CALIL, M. R. GUEDES, C. G. F. The biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate), poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate) and poly(e-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**. v. 39, p. 233-237, 2003.

ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C. G. F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-P-(hydroxybutyrate) and poly-P-(hydroxybutyrate-co-P-valerate). **Polymer Testing**. v. 23, p. 3-8, 2004.

SAKAI, S.; SAWELL, S. E.; CHANDLER, A. J.; EIJHMY, T. T.; KOSSON, D. S.; VEHLLOW, J.; VAN DER SLOOT, H. A.; HARTHEN, J.; HJELMAR, O. Word trends in Municipal solid wastes management. **Waste Management**. v. 16, p 341-350, 1996.

SAKANAKA, L. T.; Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipado (PBSA). 2007. 109p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina (UEL), Paraná.

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

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**. v. 31, Nº 5, p. 917-928, 2001.

SATYANARAYANA K.G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 982-1021, 2009.

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

SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of Foams Obtained from Cassava Starch, Cellulose Fibres and Dolomitic Limestone by a Thermopressing Process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 53, N° 1, p185-192, 2010.

SEMENOV, S.A.; GUMARGALIEVA, K.Z.; ZAIKOV, G.E. Biodegradation and Durability of Materials Under the Effect of Microorganisms. **Brill Academic Pub**, 2003, p. 102-148.

SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: effects of fiber volume and length on flexural properties. **Polymer testing**. v. 24, p. 1005-1011, 2005.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina Ciências Agrárias**. Londrina, v. 28, p. 79-88, 2007.

SHOGREN, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**. v. 19 p. 83-90, 1992.

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

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

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v. 32, N° 3, p. 661-671, 2009.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**. v. 19, p. 634 - 643, 2008.

SJÖQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and Water Absorption Behaviour of Foamed Potato Starch. **Journal of Cellular Plastics**. P.1-22, 2010.

SMITH, A. Starch-based Foods. Chapter 6. In: Rosenthal A. J. Food Texture: measurement and perception. Gaithersburg, Maryland: An Aspen Publication. P. 311, 1999.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v. 24, p. 324-330, 2001.

SOYKEABKAEW N.; SUPAPHOL P.; RUJIRAVANIT R. Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**. v. 58, p 53-63, 2004.

SUBRAMANIAN, P. M. Plastics recycling and waste management in the US. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 28, p. 253-263, 2000.

TAKAGI, H.; ICHIHARA, Y. Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers. **International Journal Material Engineering**. v. 47, p. 551-555, 2004.

TALJA, R. A.; HELÉN, H.; YRJO, H.; ROOS, H.; KIRSI, J. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. **Carbohydrate Polymers**. v. 67, p. 288-295, 2007.

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA. **Metabolismo microbiano**. Disponível em: <<http://www.microbiologia.ufba.br/aulas/Metabolismos%20Microbiano.pdf>>. acesso em, 01/12/2010.

VAN SOEST, J. J.G.; DE WIT, D.; Vliegenthart, J. F.G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 61, p.1927-1937, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in Storch plastics: consequence for materials proprieties. **Trends in Biotechnology**. v.15, p. 208-213, 1997.

VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VEIGAS, I. A. J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agrícola**. v. 49, p 123-128, 1992.

VICENTINI, N. M.; CEREDA, M. P. Utilização de películas de fécula de mandioca natural e modificada na conservação pós-colheita de frutos de pepino (*Cucumis sativus* L.). In: WORKSHOP SOBRE BIOPOLÍMEROS. Anais. Pirassununga, p. 89-93, 1997.

VICENTINI, N. M.; CASTRO, T. M. R.; CEREDA, M. P. Influência das películas de fécula de mandioca na qualidade pós-colheita de frutos de pimentão (*Capsicum annum* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 19, p. 127-130, 1999.

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKIA, M. R.; SOUZAB, G. P.; WYPYCHC, F.; Starch films reinforced with mineral clay. **Carbohydrate Polymers**. v. 52, p. 101-110, 2003.

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

ZAMPIERI, L. A. **Bioxidação Fúngica de Valenceno a Nootkatona, Bioflavorizante de Grapefruit**. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ZHOU, Z.; ROBARDS, K.; HELLIWELL, S.; BLANCHARD, C. Composition and functional properties of rice. **International Journal of Food Science and Technology**. v. 37, p. 849-868, 2002.

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

ZOBEL, H. F. Molecules to Granules- Comprehensive Starch Review. **Starch-Starke**. v. 40, p. 44-50, 1988.

ZUGENMAIER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibrtes. **Progress in Polymer Science**. v. 26, p. 1341-1417, 2001.

ANEXOS

PROPERTIES OF BAKED FOAMS BASED ON CASSAVA STARCH, SUGARCANE BAGASSE FIBERS AND MONTMORILLONITE

Ana E. S. Verceheze^a, Farayde M. Fakhouri^b, Luiz H. Dall'Antônia^c, Alexandre Urbano^d, Fábio Yamashita^b and Suzana Mali^{a}*

This study aimed to develop biodegradable trays of cassava starch, sugarcane bagasse fiber, and nanoclays and the characterize them in terms of its physico-chemical, mechanical, and microstructure. The trays were obtained by thermoforming process in a hydraulic press coupled to a closed mold and heated to 130 ° C under a pressure of 100 bars. We studied different starch concentrations (75 - 100 g/ 100 g formulation), sugarcane bagasse fiber (0 -20 g/100 g formulation) and nanoclays - Cloisite Na[®] (0 - 5.0 g/ 100 g formulation) in order to obtain a material with better functional properties. The trays had thicknesses between 2,07 and 2,37 mm and density from 0,1941 to 0,2966 g/cm . Both the addition of fibers and or nanoclay led to a decrease in density. The introduction of fibers improved the tensile strength (RMT) of the samples, which ranged from 11,39 MPa in the trays containing only starch to 5,74 Mpa in the formulations containing 20 g of fibers, fewer than 60 % of RH. As observed in the water sorption isotherms, the increase in the equilibrium moisture was more pronounced when the samples were stored in RH above 75%. When these materials were immersed in water, the addition of fibers in formulations increased the capacity of water absorption of the material in more than 50 %. In the analysis of X-ray diffraction the peaks related to the nanoclay ($2\theta = 7,1^\circ$) were not observed in the XRD patterns of the trays, suggesting a good dispersion of nanoclay in the polymer matrix, forming an exfoliated structure. Thus, the trays developed in this study represent an alternative future for the packaging of dried foods.

KEYWORDS: Biodegradable. Packaging. Composites. Nanocomposites.

Introduction

The development of biodegradable packaging based on starch have attracted an increasing amount of attention over the last decades. However, materials produced from this biopolymer have some problems: poor mechanical properties and hydrophilicity. Water solubility raises degradability and increases the speed of degradation; however, this moisture sensitivity limits its application. The use of composites and nanocomposites from these materials can also aid in the development of new low-cost products with better performance ¹.

^a Department of Biochemistry and Biotehcnology, CCE, State University of Londrina, PO BOX 6001, 86051-990, Londrina - PR, Brazil.

^b Department of Food Science and Technology, CCA, State University of Londrina

^c Department of Chemistry, CCE, State University of Londrina,

^d Department of Physics, CCE, State University of Londrina.

* To whom the correspondence must be addressed: Tel: +55 43 3371-4270, Fax: +55 43 33714054, E-mail: smali@uel.br

Fibers-reinforced composites have been studied and reviewed by many authors in various applications because of their excellent specific properties, as high strength and stiffness, low weight and good barrier properties. In that respect, natural fibers are of basic interest since they not only have the functional capability to substitute the widely used glass fibers, but they also have advantages from the point of view of weight and fiber-matrix adhesion, specifically with polar matrix materials, as the biopolymeric matrices. These agro-based materials are abundantly available in nature, and frequently are wastes from various industrial processes, like sugarcane bagasse fiber, a poorly valorised waste residue from the sugar and alcohol industries in Brazil, often used as fuels in households or sometimes burned in the fields as means of disposal. Sugarcane bagasse (SCB) is a residue that contains about 40-50 % of cellulose in its composition.

Nanocomposites are composites containing fillers that have at least one nanosized dimension and represent a new class of materials that can exhibit improved mechanical, and thermal, barrier and physico-chemical properties when compared with the starting polymers and conventional (microscale) composites. Although several nanoparticles have been recognized as possible additives to enhance polymer performance, at present, the most intensive researches are focused on layered silicates, such as montmorillonite (MMT), due to their availability, versatility, low cost and respectability towards the environment and health⁴.

Montmorillonite crystal lattice consists of 1 nm thin layers with an octahedral alumina sheet sandwiched between two tetrahedral silica sheets. The layers are negatively charged and this charge is balanced by alkali cations such as Na^+ , Li^+ or Ca^{2+} in the gallery between the aluminosilicate layers. The Na-montmorillonite clay is hydrophilic with a high surface area and is miscible with hydrophilic polymers, such as starch^{5, 6, 7-8}. According to Weiss et al. (2006)⁹ the properties of the resulting material is dependent on the state of the nanoclay in the nanocomposite, i.e., if it is exfoliate or intercalate. The intercalation is the state in which polymer chains are present between the clay layers, resulting in a multilayered structure with alternating polymer/inorganic layers. Exfoliation is a state in which the silicate layers are completely separated and dispersed in a continuous polymer matrix.

Some studies have shown that is possible to obtain food packaging from mixtures of starch, fibers, water and other additives by processes such as thermopressing or baking^{10, 11-12}, and these products can be an alternative to the use of expanded polystyrene foams. The process known as foam baking includes two steps, the first step includes starch gelatinization and water evaporation, expanding the mixture and forming foam and in the

second one the foam is dried up to a final moisture content of 2-4 %¹¹. Thus, the objectives of this work was to investigate the use of a baking process to prepare composite and nanocomposite trays based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite, and then to study the effect of these components on the microstructure, physical-chemical and mechanical properties of the trays.

Experimental Section

Materials. Cassava starch (19% amylose) was provided by Yoki (Paranavaí-PR, Brazil). Sugarcane bagasse was provided by regional ethanol producers and then was washed, dried and milled at particles < 0.70 mm. Montmorillonite (Closite[®] Na⁺) was purchased from Southern Clay Products (USA) and were used as received. Glycerol was purchased from Synth (Labsynth, São Paulo, Brazil), magnesium stearate and guar gum from Synth (Labsynth, São Paulo, Brazil).

Trays manufacturing by baking. The starch trays were manufactured using different formulations on the basis of previous results. Fibers percentages ranged from 0 to 20g/ 100 g formulation and MMT-Na ranged from 2.5 to 5.0% g/100 g formulation and all formulations are shown in Table 1.

Table 1 – Composition of the batter used to prepare the trays based on cassava starch (CS), sugarcane fibers and MMT-Na.

Codes	CS (g/ 100g solids)	Fiber (g/ 100g solids)	MMT-Na (g/ 100g solids)	Water (g/ 100 mL solids)	Batter amount (g)
Control	100	-	-	100	80
F10	90	10	-	200	70
F20	80	20	-	200	95
MMT2.5	97.5	-	2.5	150	95
MMT2.5	95	-	5	200	100
F10MMT2.5	87.5	10	2.5	200	100
F10MMT5	85	10	5	250	105
F20MMT2.5	77.5	20	2.5	280	100
F20MMT5	75	20	5	300	105

To prepare each formulation (Table 1), the indicated starch, sugarcane fibers, MMT-Na, water and additives (1% w/w magnesium stearate, 1 % w/w guar gum) were mixed for 10 min with a mechanic stirrer (Vithory-Pr), and then were added with glycerol (5% w/w for CONTROL films and 10%w/w for all the other formulations). After further

stirring for more 10 min, 70 - 105 g of each formulation were homogeneously layered on a Teflon mold with dimensions of 235 mm long, 180 mm wide, 20 mm deep, with a metallic guide 1.0 mm thick. A Teflon lid was placed over the mixture and the thermopressing was applied out a hydraulic press equipment (JOMAQ - São Paulo- Brazil) with an electric heating system, Pt100 temperature sensor-and-register and PID controller. One pressing step at 130°C / 20 min and 100 bar was performed. Finally, trays were removed from the press, unmolded and stored for 4 days at 25°C and 58% relative humidity before their characterization.

Trays characterization. Thickness - Trays thickness was measured by a manual micrometer (Mitutoyo, Japan). For each formulation, the reported value is the average of three measurements from every 10 tested samples.

Density - Density was calculated as the relationship between weight and volume¹³. Reported values are averages of ten determinations for each formulation.

Scanning electron microscopy (SEM) - SEM analyses were performed with a FEI Quanta 200 microscope (Oregon, USA). Foam pieces were mounted on bronze stubs using a double-sided tape and then coated with a layer of gold (40-50 nm) for surface and cross-section visualization. To obtain the cross-section, the samples were immersed into liquid nitrogen in order to avoid deformation during fracture. All samples were examined using an accelerating voltage of 20 kV.

Water absorption capacity - Samples measuring 2.5 cm by 5 cm were weighted and soaked in distilled water for 1 min. After removing the water excess using tissue paper, samples were weighted again. The quantity of adsorbed water was calculated as the weight difference and expressed as mass of absorbed water per mass of original sample (ABNT NBR NM ISO 535, 1999)¹⁴. Reported values were the mean of five determinations for each formulation.

Water sorption isotherms - Starch foam specimens were pre-dried for 08 days over anhydrous calcium chloride and then were placed at 25 °C over saturated salt solutions in separated desiccators having desired relative humidities (11, 32, 58, 75 and 90 %)¹⁵. Each foam specimen was weighted at regular intervals (minimum of 6 h and maximum of 24 h), and when two consecutive weightings were equal, it was assumed that an equilibrium condition had been reached. Under the above conditions, an equilibrium period of 14 days was sufficient to establish moisture equilibrium in all samples. Equilibrium moisture content was calculated from the increase in mass of the dried sample after equilibration at a given RH. All tests were conducted in triplicate. The GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) model was

used to fit starch foam sorption isotherm data, and monolayer values were calculated from the (GAB) equations¹⁶. The GAB isotherm model can be expressed as follows: $M = m_0 \cdot C K a_w / (1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)$, where M is the equilibrium moisture content at given water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water/g solids), and C and K are GAB constants.

Crystallinity - The crystallinity of the foams was investigated by X-ray diffraction. *The analysis was performed with a Philips X'Pert diffractometer (Netherlands), using copper radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a voltage of 40 kV and operation current of 40 mA.* All essays were performed from $2\theta = 2^\circ$ to $2\theta = 60^\circ$ ramping at $1^\circ/\text{min}$. The relative crystallinity index¹⁷⁻¹⁸ was calculated as follows: $X_c = A_c/A_t$, where A_c is the crystalline area and A_t the total area.

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) - Foam samples were dried at 70°C for 3 hours in hot air circulation oven, pulverized with mortar and pestle, and stored in desiccator with calcium chloride for 1 week. The pulverized and dried samples were then mixed with potassium bromide and compressed to tablets. FTIR analysis was carried out using Shimadzu FT-IR - 8300 (Japan), with a resolution of 4 cm^{-1} , in the range of $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Mechanical properties - A texture analyzer model TA.XT2i (SMS, Surrey, UK), with a 25 N load cell was used to determine the mechanical properties of foam samples by means of tension tests. Tensile tests were performed using strips measuring 100 mm by 25 mm, an initial grip separation of 80 mm and a crosshead speed set at 2 mm/s. Stress-strain curves were recorded during extension, and stress at break was determined. Each formulation was assayed 10 times, reported values being an average of such assays.

Statistical analysis - Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey mean comparison test ($p < 0.05$) were performed employing Statistica software version 7.0 (Statsoft, Oklahoma - USA).

Results and discussion

Baking process - Limit concentrations for each component (starch, fibers and MMT-Na) (Table 1) were chosen on the basis of previous results. Magnesium stearate was added to prevent sticking of the starch to the mold, guar gum was used to prevent solids separation¹³⁻¹⁹ and glycerol was added as plasticizer.

The volume of water added to each formulation was directly related to the fiber content and MMT-Na content. It can be observed that the amount of water put in the

mold increased as the fiber and MMT content increased (Table 1). Values presented in Table 1 correspond to the minimal water volumes that allowed to obtain homogeneous dispersions and complete trays. Starch pastes must have certain rheological characteristics, which will prevent collapse as water evaporates. Very viscous pastes results in a less expandable and high density foams, and the presence of fibers and other solids in formulations are responsible for an increase in viscosity of this mixture, which decrease the foaming ability¹³⁻²⁰.

Another parameter is the amount of batter put in the mold, which was determined in preliminary studies and was the amount needed (Table 1) to fill the mold and form complete trays. All formulations in this work were able to form well-shaped trays, with no evident cracks (Figure 1). According to Chiellini et al. (2009)²⁰, the batter amount must be compensate when starch were mixed with fibers or other component that were not responsible for promoting the foaming process. Lawton et al. (1999)²¹ reported that large amounts of batter could increase the quantity of released vapor, originating broken trays.

Thickness and Density - The thickness of the produced foams ranged from 2.07 to 2.37 mm (Table 2) and the foams formulation did not affect (Tukey test, $p < 0.05$) the thickness, which is a indicative of the uniformity of the processing conditions.

Density of foams ranged from 0.1941 a 0.2966 g/cm³, and in general, fibers and MMT-Na addition decreased this property with exception of the F10MMT5 (Table 2). According to Nabar et al. (2005)²², processing of starches results in stiff materials, which did not support air cell growth in their foams. Possibly, fibers and MMT-Na acted as reinforcing fillers, improving the foaming ability of the starch pastes, resulting in more expandable materials. Glenn et al. (2001) reported²³ a reduction of foam density with the addition of corn fibers.

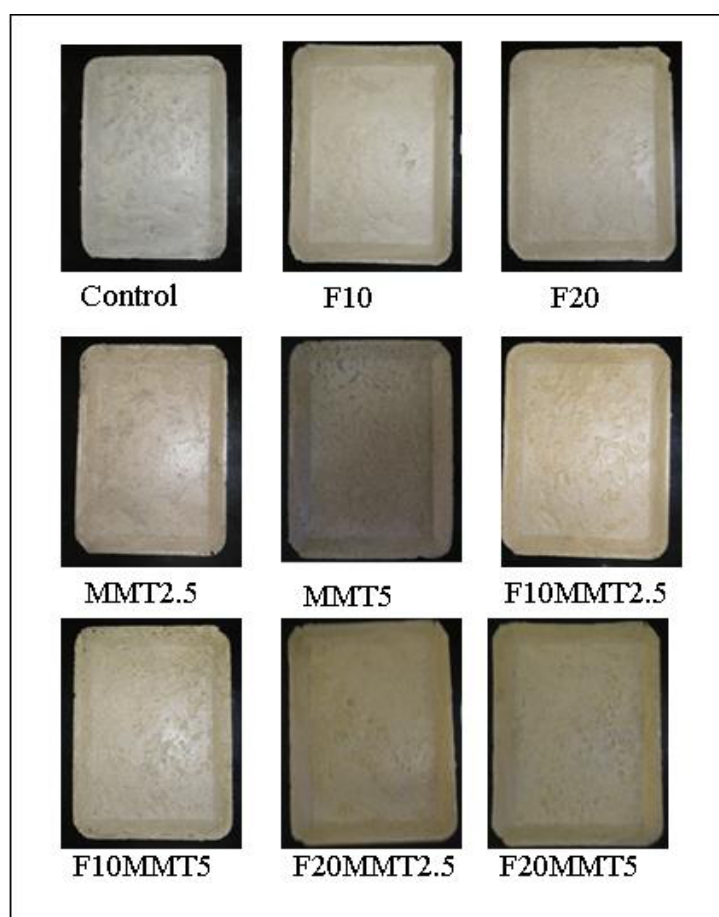
The values of density obtained in this work were higher than the values of expanded polystyrene, close to 0.06 g/cm³²³⁻²⁴. They are also higher than values (0.067 to 0.106 g/cm³) reported by other authors for foams made with high amylose starch and high amylose maize starch, which ranged from 0.048 to 0.091 g/cm³²⁶. These density values are, however, lower than those reported by Salgado et al. (2008)¹⁹ for foams made of cassava starch, cellulose fibres, and sunflower protein isolate, which ranged from 0.456 to 0.587 g/cm³.

Table 2 – Thicknesses, density and crystallinity index the trays of cassava starch, sugarcane bagasse fibers and nanoclays.

Codes	Thicknesses (mm)	Density (g/cm ³)	Crystallinity Index
Control	2,12 ± 0,040 ^a	0,2809 ± 0,0264 ^a	23
F10	2,34 ± 0,051 ^a	0,2123 ± 0,0216 ^{c,d}	20
F20	2,37 ± 0,061 ^a	0,2500 ± 0,0124 ^b	22
MMT2.5	2,26 ± 0,041 ^a	0,2788 ± 0,0261 ^a	26
MMT5	2,12 ± 0,100 ^a	0,2359 ± 0,0147 ^{c,b}	24
F10MMT2.5	2,07 ± 0,380 ^a	0,2181 ± 0,0111 ^{c,d}	18
F10MMT5	2,20 ± 0,620 ^a	0,2966 ± 0,0213 ^a	19
F20MMT2.5	2,10 ± 0,063 ^a	0,1941 ± 0,0081 ^d	26
F20MMT5	2,20 ± 0,098 ^a	0,1985 ± 0,0009 ^d	25

Mean ± standard. Values followed by same letters were not significant at Tukey test ($p \leq 0.05$).

Figure 1 – Appearance of trays based on based on cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na.



Scanning electron microscopy - Scanning electron micrographs of cross-sections of the trays are presented in Figure 2 and showed that the foams have sandwich type structure with dense outer skins containing small cells comprising the surface of the foam. The interior of the foams have large cells with thin-walls; this type of structure was reported by Cinelli et al. (2006)²⁰ studying potato starch-corn fibers foams. Compared to Control

sample (formulated only with starch), all the formulations showed a more expanded structure, with large air cells and lower density structure. It suggests that fibers and MMT-Na acted as reinforcing fillers resulting in more expandable materials, and this in combination with the higher water contents used in these formulations resulted in materials with better expansion properties.

In the samples produced with sugarcane fibers (Figure 2 b, c, f, g, h, i) it can be observed a good distribution of these fibers in the foam structure, however, in the samples produced with 20g fiber/100 g formulation, some fiber-rich regions could be seen (arrows).

Figure 2 – Scanning electron micrographs of fracture trays produced: (a) Control; (b) F10; (c) F20; (d) MMT2.5; (e) MMT5; (f) F10MMT2.5; (g) F10MMT5; (h) F20MMT2.5; (i) F20MMT5.

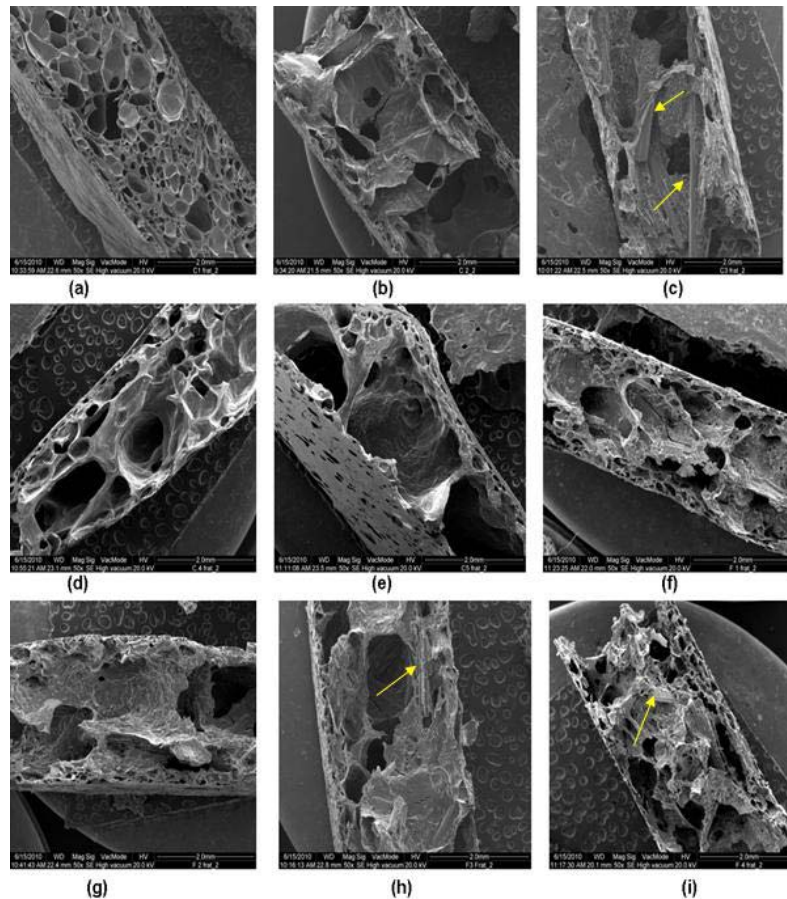
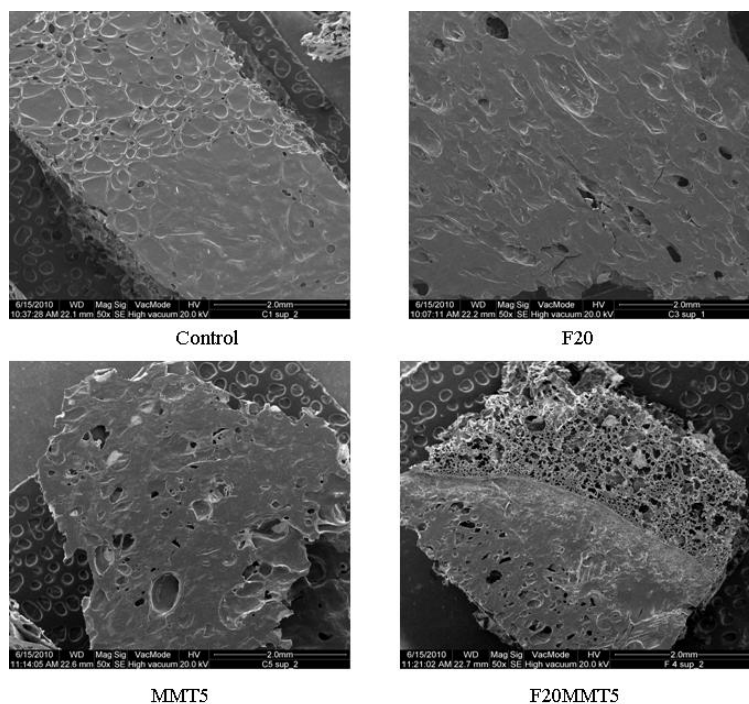


Figure 3 – Scanning electron micrographs of surface trays produced



In general, the surfaces of the foams showed some holes in them (Figure 3), suggesting that the skins may have burst during foaming. The surface of MMT5.0 had minimal or no holes on the surface (Figure 3), and this sample also exhibited a lower density values when compared to Control sample. Probably, the addition of MMT in a higher level resulted in trays with higher melt strength, and hence they resisted to bubble rupture.

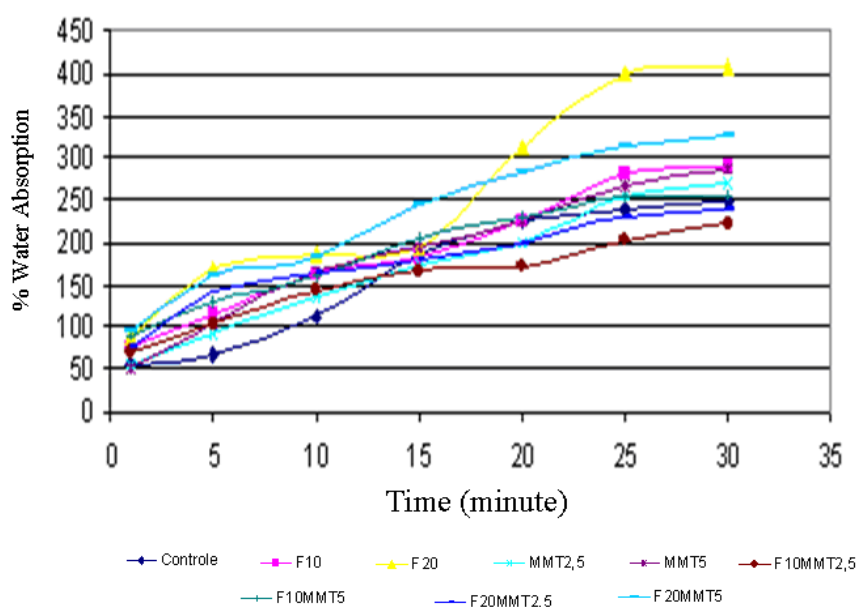
Water absorption capacity - The absorption capacity of starch foams ranged from 50 to 100 g/100 g of dry matter after 1 min of immersion in water, and from 221 to 408 g/100 g of dry matter after 30 min (Figure 4). These values were similar to those obtained by Cinelli et al. (2006)²⁰, working with potato starch- corn fibers baked foams. According Sjoqvist et al (2010)²⁷, foaming gives structural materials with a reduced weight and in addition, the lower density of the porous structure provides a greater absorption capability, such as was observed in this work.

At initial times (until 10 min), Control foams absorbed less water amount than other samples, and then, after 30 min of immersion in water the formulations F10MMT2.5 and F20MMT5.0 resulted in foams with lower absorption capacity than Control samples (Figure 4). Sjoqvist et al. (2010)²⁷ reported that the increase in water absorption amount at initial times is related to the porosity of the foam, but the increase in absorbed amount with increasing time might be related more to absorption by the starch itself. This

affirmation was according to the results observed in this work, with Control foams (only starch), which had the higher density and less porosity absorbing less water than the other foams at initial times, and then, after 30 min, the fibers and MMT addition decreasing the water absorption of the foams.

Is important to point out that the absorption test used in this work cannot distinguish between pore absorption and absorption by the starch-based material itself. Both processes occurred simultaneously and probably also at a high rate, as observed by the absorption capacity measured in this work (Figure 4).

Figure 4 – Test of water absorption at different times (1, 5, 10, 15, 20, 25 and 30 minutes) the trays of cassava starch, sugarcane bagasse fibers and nanoclays.



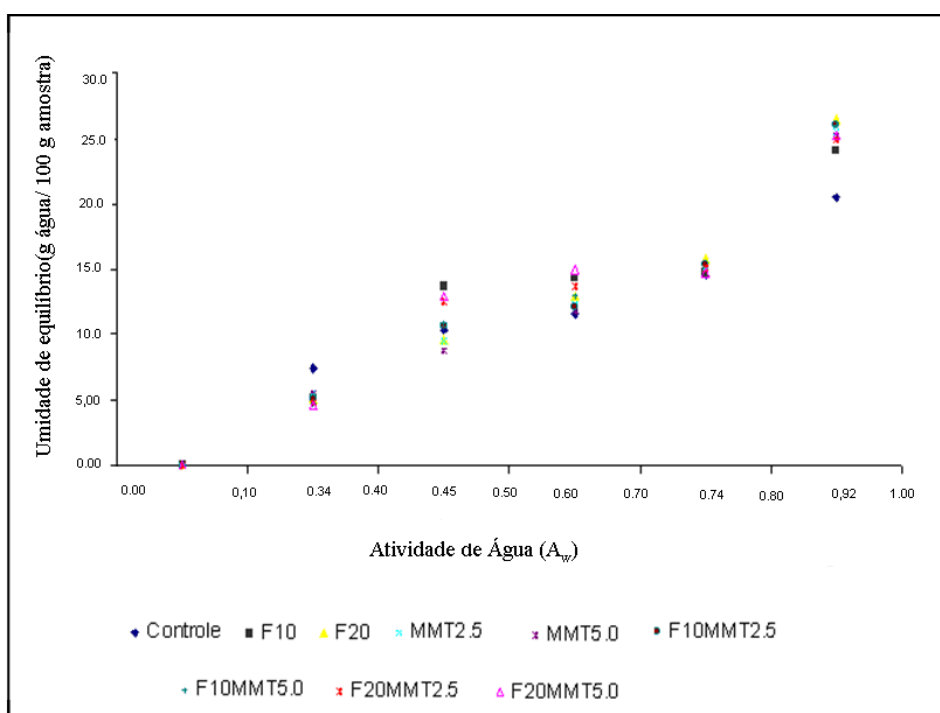
Water sorption isotherms - The moisture sorption isotherms of starch foams are displayed in Figure 5. As observed in Figure 5, the foams manufactured with fibers and MMT-Na presented similar sigmoid isotherm patterns, with the equilibrium moisture content of the samples increasing with the increase in water activity, but the increase in the equilibrium moisture was more pronounced when the samples were stored in RH above 75%. This behavior is interesting considering that in these materials the main problem is the sensitivity to moisture¹⁹⁻²⁸, and the produced foams in this work were relatively stable to moisture increase with increasing water activity (Relative Humidity /100).

Foams manufactured exclusively with starch (Control samples) showed a higher water uptake at lower RH (32%) and a lower uptake at higher RH (90%) than the ones produced with fibers and MMT-Na (Figure 5). Thus, these foams also presented the lowest

monolayer value (m_0), and the highest values were observed for F10, F20, F20MMT2.5 and F20MMT5.0 foams, probably in these materials the presence of fibers was responsible for m_0 increase.

Compared to Control sample, the monolayer value of the samples produced with MMT-Na was slight higher, except for samples added with 20 g fiber/100 g starch (F20MMT2.5 and F20MMT5.0) cited above. Sugarcane fibers were composed basically by cellulose, hemicelluloses and lignin, and probably during baking process (130°C/20 min/100 bar), cassava starch may have formed linkages with cellulose, which melted at low temperatures (136.24 °C, ²⁹). According to Guan and Hanna (2004) ²⁶, lignin and hemicelluloses tend to maintain the matrix in starch-fibers foams manufactured in temperatures above the melting point of cellulose, and as moisture increased, the hydrophilic lignin-hemicelluloses matrix absorbed the water more readily than the starch matrices.

Figure 5 – Sorption isotherms of trays starchy, fiber and nanoclays.



Is important to highlight that all samples did not showed any dimensional change during the storage at all RH conditions, which is an interesting characteristic. According to Nabar et al. (2005) ²², starch based foams, due to their hygroscopic nature tend to gain weight on moisture sorption in a humid environment, and this also accompanied by shrinkage in the foam dimensions.

Crystallinity - Figure 6 shows the XRD patterns and Table 2 shows the crystallinity index of starch foams. According to literature data^{30,31-32}, cassava starch had a C-type crystallinity, with peaks at $2\theta = 15,3^\circ$; $17,3^\circ$; $18,3^\circ$, 22 e $23,5^\circ$, which can be seen in Figure 6 in the diffractogram of cassava starch, and in the foams these peaks disappeared (Figure 6) in consequence of the gelatinization occurred during foam processing.

According to Van Soest e Vliegthart (1997)³³, during the thermal processing of native starch, the granular structure is completely or partially destroyed, resulting in an amorphous matrix and two types of crystallinity can be distinguished after processing: residual crystallinity and process-induced crystallinity. The residual crystallinity is caused by incomplete melting of starch during the processing and can be A-, B- or C-type, as occurs in native starches. The induced crystallinity is associated with the crystallization of amylose appearing as V_H -, V_A - or E_H -types. Probably, the peaks at $2\theta = 12,9^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$ (Figures 6) occurred as result of foams processing and they are typical of V_H -type crystallinity, which is found in materials processed at temperatures bellow 180°C and water contents above 10%, such as the foams produced in this work.

In the diffractogram of sugarcane fibre (Figure 6) the more important peak was observed at $2\theta = 22^\circ\text{C}$, and in foams added with fibers (Figure 6) the same peak was found, but with a lower intensity. Probably, the peak occurred as result of a residual crystallinity of cellulose, which melts at $136,4^\circ\text{C}$ ²⁶ and was not completed melted during the baking process. Mulinari et al. (2008)³⁴ reported that this peak was found in cellulose samples.

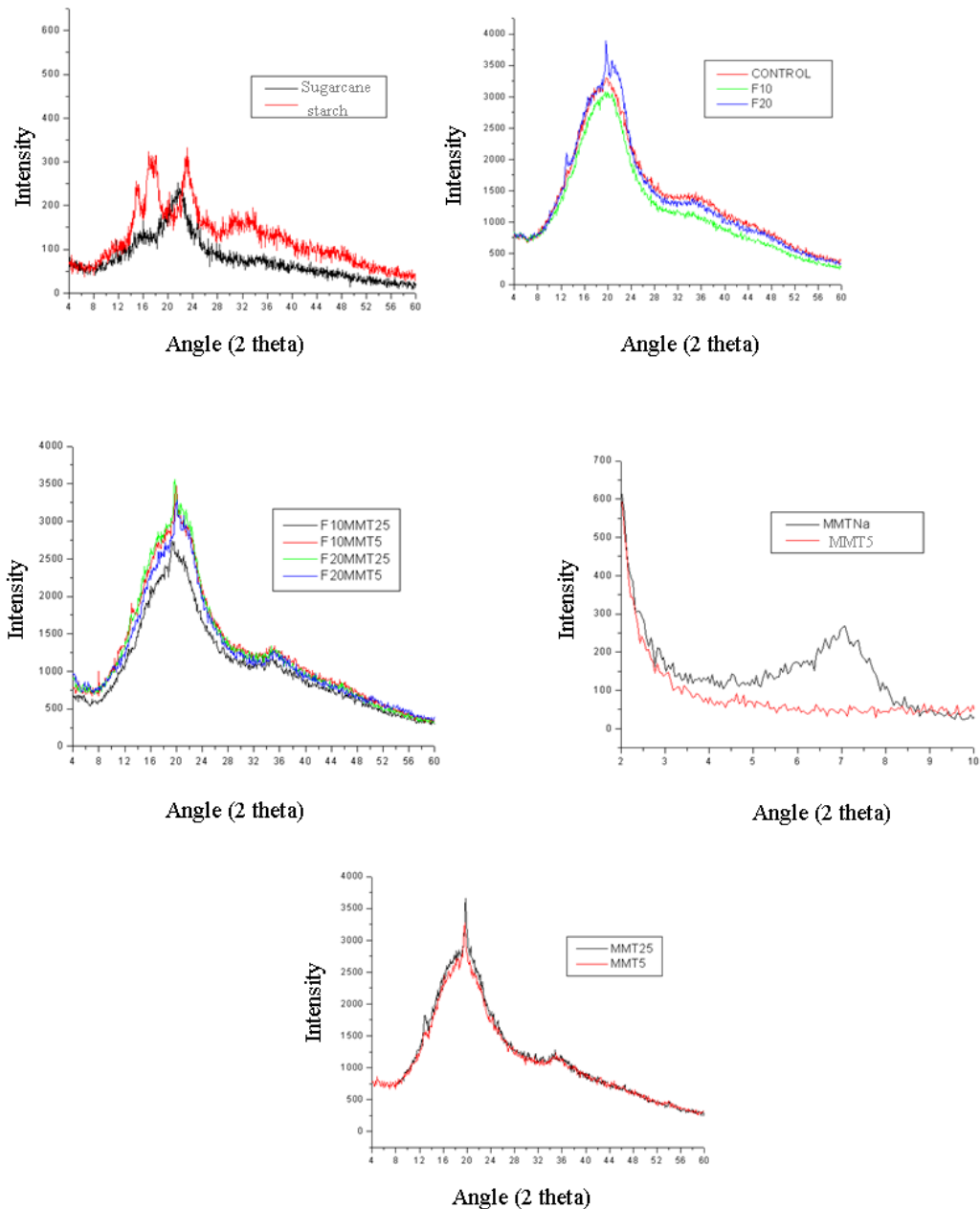
MMT-Na (Closite[®]-Na) showed a characteristic peak at $2\theta = 7,1^\circ$ (Figura 6), value very close to reported by other authors, between $7,3$ and $7,96^\circ$ ³⁵⁻³⁶. In all foams produced with MMT-Na (Figure 6) there are no diffraction peaks in the range of $2\theta = 4^\circ$ and $2\theta = 10^\circ$. The loss of the peak of the clay is attributed to the good clay dispersion leading to disordered clay tactoids with low concentration of clay agglomerates, suggesting a formation of an exfoliated structure. Besides, in the diffractogram of MMT5 tray compared to the MMT-Na in the range of $2\theta = 2^\circ$ and $2\theta = 10^\circ$ (Figure 6) again any diffraction peak was seen, confirming the loss of the MMT-Na peak.

Probably, the production process favored the exfoliation of the MMT-Na. The raw materials were mixed during 20 min at 18.000 rpm. In the first 10 min, water, starch and other solids were mixed and then, the glycerol was added and the paste was mixed for more 10 min. According to Chung et al. (2010)³⁵, a good dispersion of clays in starch matrix

would be achieved by first preparing the nanocomposites in diluted aqueous solutions followed by plasticization.

The crystallinity index (CI) ranged from 18 to 26% (Table 2), confirming the semi-crystalline character of the starch and starch-foams, with prevalence of amorphous zones. The higher indexes were obtained for foams produced with MMT-Na (MMT2.5 and MMT5) and with addition of 20g fibers/100 g formulation with 2.5 e 5.0 g MMT (F20MMT2,5 and F20MMT5). According to Chaudhary (2008)³⁷, nanoclays addition favored a formation of more organized structures in starch based products.

Figure 6 – X-ray diffraction pattern of cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na and trays based on based on cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na.



Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) - Table 3 summarizes higher bands observed in the FTIR spectrum of sugarcane bagasse fibers, MMT-Na and trays produced in this work and their assignments to chemical group vibrations and molecules, Infrared spectra of them are displayed in Figure 7.

FT-IR analyses of the foams were performed to identify potential interactions between starch, fibers, nanoclays and glycerol. All the spectra showed a wide absorption band corresponding to O-H stretching, around $3448-3413\text{ cm}^{-1}$, which could indicate the occurrence of H-bonding interaction between components of the foams during manufacturing process.

FTIR spectra for starch/MMT foams are shown in Figure 7, and the shift of band 3627 cm^{-1} , from the free OH group of MMT surface, to a lower frequency, 3400 cm^{-1} indicates the interaction between starch and MMT, and similar finding was reported by Field et al. (2002)³⁸ and Liu et al (2011)³⁹.

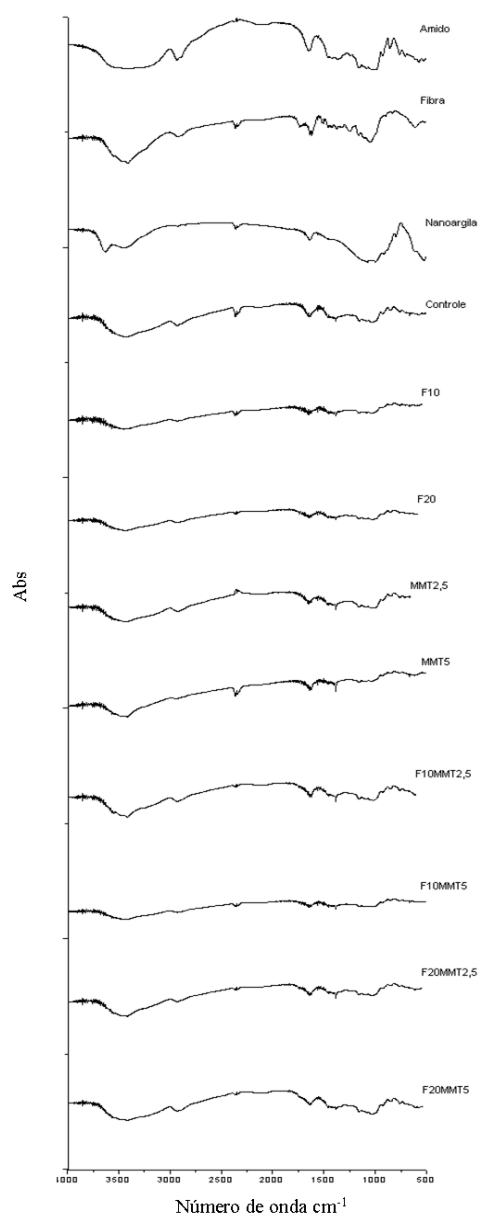
Table 3 – FT-IR spectra of cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na and trays based on based on cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na.

Referent	Starch	Fibers	Nanoclays	Trays Control	Trays the fibers and nanoclays
OH group and surface MMT			3629		
Stretching O-H	3400-3500			3448	3448 - 3413
Stretching C-H	2918	2900		2920	2900 - 2930
Stretching C=O		1841		1841	1841 - 1789
OH - water	1629	1618	1600	1664	1618 - 1654
C-O ring aromatic		1375			1382 -1384
Stretching C-O	1276			1024	1035
Stretching C-O-C	1114			1200	1200-1220
Estiramento Si-O			1043		1020 - 1027
Si-O-Al			750		580 - 821

Figure 7 shows also - for all formulations - the presence of bands around $1656 - 1640\text{ cm}^{-1}$ associated with angular O-H bending of water molecules, suggesting that intermolecular hydrogen interactions may be also due to starch, fibers, nanoclays and glycerol interaction with water. According to Dean et al. (2007)⁴⁰, the key interaction between unmodified layered silicates and water is the ion-dipole interaction between the sodium ion (located in the intergallery space of the clay) and the dipole of the water molecule. Starch hydroxyl groups could also interact directly with the sodium ion of the clay (as the water molecules do) or with its edge hydroxyl groups, making a very compatible system⁴¹.

Peaks occurring at 2900 cm^{-1} correspond to -C-H stretching; H-C-H and -C-O-H conjugated bending vibrations appear in all spectra (Figure 7), except in MMT-Na spectra. All the foams produced with MMT-Na and fibers showed peaks at 1035 cm^{-1} , corresponding to -C-O bond stretching of starch and fibers, and at $1200\text{ -}1220\text{ cm}^{-1}$ (Table 3), corresponding to C-O-C bond stretching of the group in starch and fibers, these bands occurred in lower frequencies than those observed in Control foams (1024 and 1200 cm^{-1}), indicating that the hydrogen bonding interaction between starch molecules was weakened, favoring the interaction with the other components. According to Huang et al. (2004)⁴¹, the lower the peak frequency the stronger was the interaction.

Figure 7 – FT-IR spectra of cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na and trays based on based on cassava starch, sugarcane fibers and MMT-Na.



Mechanical properties - Stress at break of foams stored at 33 % RH ranged from 5.37 to 13.26 MPa (Table 4), and in general, Control foams had significantly higher values (*Tukey test, $p < 0.05$*) than other foams, except for MMT2.5 and F10MMT2.5 that had similar values than Control samples. When stored at 60 and 90 % RH, Control foams also presented the highest stress at break values (Table 4). According to Nabar et al. (2005)²², starch foams are stiff and brittle due to the higher intermolecular interactions between starch molecules. Some authors reported that the presence of other components in the starch matrix, which decrease the higher cohesion forces, can also decrease this brittle character and consequently the stress at break of these materials²⁰⁻⁴². These results agreed with FT-IR results, which indicate that some interactions between starch molecules were weakened in foams produced with fibers and MMT-Na.

The variation in the RH during conditioning did not affect significantly (*Tukey test, $p < 0.05$*) the stress at break of produced foams (Table 4), except for F10, MMT2.5 and F10MMT2.5, the stress at break values decreased when these samples were stored at 90 % RH. These results agree with isotherms data, which show that the increase in the equilibrium moisture was more pronounced in RH above 75 %. In these cases, water exerts a plasticizing effect, acting as a mobility enhancer, which makes these materials less resistant and more flexible under high RH conditions²⁸.

Table 4 – Tensile strength (RMT) of trays produced with cassava starch, sugarcane bagasse fibers and nanoclays.

Codes	RMT		
	33 % RH	60 % RH	90 % RH
Control	13,26 ± 1,76 ^{b,A}	11,39 ± 1,60 ^{c,d,A}	10,54 ± 2,71 ^{c,A}
F10	7,95 ± 0,92 ^{a,A}	4,37 ± 1,64 ^{a,B}	3,65 ± 1,04 ^{a,B}
F20	7,47 ± 1,97 ^{a,A}	5,74 ± 2,26 ^{a,b,A}	4,58 ± 0,87 ^{a,A}
MMT2.5	12,64 ± 2,99 ^{b,A}	13,76 ± 0,99 ^{d,A}	6,78 ± 1,65 ^{a,b,c,B}
MMT5	7,40 ± 1,81 ^{a,A}	5,77 ± 0,88 ^{a,b,A}	6,52 ± 3,97 ^{a,b,A}
F10MMT2.5	11,36 ± 2,41 ^{b,A}	6,91 ± 0,41 ^{a,b,B}	8,71 ± 1,68 ^{b,c,B}
F10MMT5	7,0 ± 1,91 ^{a,A}	8,86 ± 2,85 ^{b,c,A}	6,83 ± 2,0 ^{a,b,c,A}
F20MMT2.5	6,29 ± 1,59 ^{a,A}	6,95 ± 1,53 ^{a,b,A}	6,02 ± 1,04 ^{a,b,A}
F20MMT5	5,37 ± 1,30 ^{a,A}	6,70 ± 0,59 ^{a,b,A}	3,63 ± 0,77 ^{a,A}

Mean ± standard deviation. Different small letters mean significant difference ($p \leq 0.05$) between means in the same column and different capital letters mean significant difference ($p \leq 0.05$) in the same row (Tukey test).

Conclusions

In this work, biodegradable trays were produced by baking of raw materials that are economically important in South America, such as cassava starch and sugarcane

bagasse fibers, resulting in well-shaped trays. Fibers and MMT-Na interferes with foaming so additional water and batter amount are needed to form complete trays.

Fibers and MMT-Na addition decrease density and stress at break values of starch foams. The foams manufactured with fibers and MMT-Na presented a more pronounced increase in water equilibrium moisture when the samples were stored in RH above 75%, which results in materials with stable mechanical properties with variation of RH storage between 33 and 60% UR. This behavior is interesting considering that in these materials the main problem is the sensitivity to moisture.

The studied processing conditions result in a good nanoclay dispersion in the polymeric matrix, leading to a formation of an exfoliated structure.

All produced foams had higher water absorption capacity, which is related to their porosity and higher density and this characteristics limits the use of these trays only for food products that do not exudes water, such as some kind of vegetables or fruits, cakes, baking products or meat products with low water content.

The produced materials need further development that provide the best results of expansion and water sorption capacity; however, this study is the key step in the production of composites in industrial scale.

Acknowledgment

The authors wish to thank the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq-No. 577146/2008-4) of Brazil for the financial support. CAPES for the scholarship.

References

- 1 – PETERSEN, K.; NIELSEN, P.V.; BETELSEN, G.; LAWTER, M.; OLSEN, M.B.; NILSSON, N.I.; MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Food Science and Technology**, v 10, p. 52-68, 1999.
- 2 – SATYANARAYANA K.G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**. v. 34, p. 982-1021, 2009.
- 3 – SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polym. Degrad. Stabil.** v. 84, p. 331-339, 2004.

- 4 – AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**. v. 42, p. 1240-1253, 2009.
- 5 – PARK, H. W., LEE, W. K., PARK, C. Y., CHO, W. J., HA, C.S; Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**. v. 38, p. 909-915, 2003.
- 6 – RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**. v. 50, p. 962-1079, 2005.
- 7 – ARDAKANI, M. M.; MOHSENI, M. A.; BEITOLLAHI, H.; BENVIDI, A.; NAEFMI, H. Electrochemical determination of vitamin C in the presence of uric acid by a novel TiO₂ nanoparticles modified carbon paste electrode. **Chinese Chemical Letters**. v. 21, p. 1471-1474, 2010.
- 8 – RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**. v. 28 p.1539, 2003.
- 9 – WEISS, J.; MCCLEMENTS, J. Functional materials in food nanotechnology. **Journal of Food Science**. v. 71, p. 106-107, 2006.
- 10 –SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of Foams Obtained from Cassava Starch, Cellulose Fibres and Dolomitic Limestone by a Thermopressing Process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 53, N° 1, p185-192, 2010.
- 11 –HOFMANN, T.; LINKE, L.; TSIAPOURIS, A.; ZIEMS, A. Porous materials made from starch. **Chemical and Engineering Technology**. v. 27, p. 580-584, 1998.
- 12 –CARR, L. G.; PONCE, P.; PARRA, D.; LUGAO, A. B.; BUCHLER, P. M. Influence of fibers on the mechanical properties of starch-foams based for thermal pressed products. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 14, p. 179-183, 2006.
- 13 –SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; DOANNE, W. M.; TIEFENBACHER, F. K. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**. v. 39, N° 25, p. 6649-6655, 1998.
- 14 –ABNT - Associação Brasileira de normas Técnicas. NBR NM ISO 535. **Papel e Cartão . Determinação da capacidade de absorção de água . Método de Cobb**, 1999.
- 15 –ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 4 ° C. **Anal. Chem**. 32, 1375-1376, 1960.
- 16 –BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.T., Spiess, W.E.L., Vos, G. (Eds.), **Physical Properties of Foods**. **Applied Science Publishers**. p. 27-41, 1984.
- 17 –RULAND, B. W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta. Cryst**. v. 14, p. 1180, 1961.

- 18 –KÖKSEL, H.; SAHBAZ, F.; ÖZBOY, O. Influence of wheat-drying temperatures on the birefringence and X-ray diffraction patterns of wet-harvested wheat starch. **Cereal Chemistry**. v. 70, p. 481-483, 1993.
- 19 –SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C.; ORTIZ, S. E.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**. v. 85, p. 435-443, 2008.
- 20 –CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W.; IMAM, S. H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly (vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**. v. 91, p. 1147-1155, 2006.
- 21 –LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal chemistry**. v. 75, N° 5, p. 682-687, 1999.
- 22 –NABAR, Y.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P.; NARAYAN, R. Production of Starch Foams by Twin-Screw Extrusion: Effect of Maleated Poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a Compatibilizer. **Biomacromolecules**. v. 6, p.807-817, 2005.
- 23 –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.
- 24 –SHEY, J.; IMAM, S. H., GLENN, G. M., ORTS, W. J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. **Ind. Crops Prod**. v. 24, p. 34-40, 2006.
- 25 –MILADINOV, V. D.; HANNA, M. A. Temperatures and ethanol effects on the properties of extruded modified starch. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 21-28, 2001.
- 26 –GUAN, J.; HANNA, M. A. Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cob fiber. **Industrial Crops and Products**. v. 19, p. 255-269, 2004.
- 27 –SJOQVIST, M.; BOLDIZAR, A.; RIGDAHL, M. Processing and Water Absorption Behaviour of Foamed Potato Starch. **Journal of Cellular Plastics**. P.1-22, 2010.
- 28 –MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **J. Food Eng**.v. 55, p. 453-460, 2006.
- 29 –GUAN, J.; HANNA, M. A. Post-extrusion steaming on starch acetate foams. **Trans. ASAE**. v. 46, p. 1613-1624, 2003.
- 30 –CAMARGO, C.; COLONNA, P.; BULEON, A.; MOLAR, R. D. Functional properties of sour cassava starch. **Journal Food Agric**. v. 45, p. 273-289, 1988.
- 31 –ZOBEL, H. F. Molecules to Granules- Comprehensive Starch Review. **Starch-Starke**. v. 40, p. 44-50, 1988.

- 32 –HUANG, J.; SCHOLS, H. A.; VAN SOEST, J. J. G.; JIN, Z.; SULMANN, E.; VORAGEN, A. G. J. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. **Food Chemistry**. v. 101, p. 1338-1345, 2007.
- 33 –VAN SOEST, J. J. G.; Vliegenthart, J. F. G. Crystallinity in Starch plastics: consequence for materials proprieties. **Trends in Biotechnology**. v.15, p. 208-213, 1997.
- 34 –MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C. CIOFFI, M. O.; SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**. v. 75, p. 317-321, 2009.
- 35 –CHUNG Y., ANSARI, S., ESTEVEZ, L., HAYRAPETYAN,S., GIANNELIS, E. P.; LAI, H. M. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, p. 391-96, 2010.
- 36 –MAJZADEH-ARDAKANI, K.; NAVARCHIAN, A. H.; SADEGHI, F. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 79, p. 547-54, 2010.
- 37 –CHAUDHARY, D. S. Understanding Amylose Crystallinity in Starch-Clay Nanocomposites. **Journal of Polymer Science**. v. 46, p. 979-987, 2008.
- 38 –FIELD, L. D.; STERNHELL, S.; KALMAN, J. R. Organic structures from spectra. **Journal of Chemical Education**. v. 79, 2002.
- 39 –LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S.; TADE, M. O. Glycerol/starch/Na⁺ Montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, p.1591-1597, 2011.
- 40 –DEAN, K.; YU, L.; WU, D. Y.; Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**; v. 67, p. 413-421, 2007.
- 41 –HUANG, M.F.; YU, J.G.; MA, X.F.; Studies on the properties of montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. **Polymer**; v. 45; n. 20, p. 7017-7023; 2004.
- 42 –LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 41-48, 2004.