



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

GISELLE DE ASSIS JACOMETTI

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE
DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA POR
PROCESSO DE TERMOFORMAGEM**

Londrina
2015

GISELLE DE ASSIS JACOMETTI

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE
DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA POR
PROCESSO DE TERMOFORMAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Doutorado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira.

Londrina
2015

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

J17u Jacometti, Giselle de Assis.
Utilização de resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira na produção de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca por processo de termoformagem / Giselle de Assis Jacometti. – Londrina, 2015.
195 f. : il.

Orientador: Fábio Yamashita.
Coorientador: Suzana Mali de Oliveira.

Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Compostos fibrosos – Embalagens – Teses. 3. Amido de mandioca – Embalagens – Teses. 4. Embalagens – Resistência – Teses. 5. Embalagens – Biodegradação – Teses. 6. Processo de extrusão – Teses. I. Yamashita, Fábio. II. Oliveira, Suzana Mali de. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 664.004.3

GISELLE DE ASSIS JACOMETTI

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE
DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA POR
PROCESSO DE TERMOFORMAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, nível Doutorado, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Carmen Maria Oliveira Muller
Universidade Federal de Santa Catarina -
UFSC

Profa. Dra. Lyssa Setsuko Sakanaka
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de agosto de 2015.

*Dedico este trabalho ao meu esposo
Márcio e à minha filha Maria Luísa.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu forças e me iluminou durante todo o curso e colocou ao meu lado pessoas maravilhosas que puderam me ensinar e me fazer crescer como pessoa e como profissional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fábio Yamashita, pela maneira amigável que me guiou neste trabalho, pela oportunidade que me proporcionou de aprender e pela confiança em mim depositada.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira, pela total dedicação e empenho, que me fizeram crescer como pesquisadora.

Ao Prof. Dr. Cesar Augusto Tisher, pelas contribuições dadas ao trabalho.

Aos membros das bancas examinadoras, da tese e da qualificação, pelas observações e contribuições dadas que enriqueceram este trabalho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de doutorado, ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná pelo apoio financeiro.

Aos professores e funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos pelos ensinamentos nesta importante etapa de minha vida.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL) por ter me proporcionado a estrutura física e humana necessária para a realização das análises utilizadas neste trabalho bem como aos técnicos dos Laboratórios de Bioquímica, Ciência de Alimentos. Aos laboratórios: Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA), Laboratório de Análise de Alimentos (LAA), Laboratórios de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e ao Laboratório de Análises por

Raio-X (LARX), da Universidade Estadual de Londrina pelo apoio na realização das análises.

Aos técnicos de laboratório, Srs. Nelson Heitor Fuzinato e Nelson Janeiro, pela prontidão em nos atender e nos orientar.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela minha liberação em tempo integral, para a conclusão do meu doutorado. E aos meus colegas de trabalho por terem assumido minhas aulas para que tal liberação fosse possível. E principalmente à companheira nesta jornada de estudo Joyce Maria Cordeiro Cruz.

Aos meus colegas de curso e do Grupo de Pesquisa POLIBIOTEC por compartilharem conhecimentos e experiências.

A todos os meus amigos e familiares que torceram por mim, me ajudaram nas minhas atividades para que eu pudesse me dedicar aos meus estudos, principalmente aos meus pais, Florentino e Maria, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida acadêmica, sendo exemplo de luta e dedicação, e mostrando que com esforço alcançamos nossos objetivos.

Ao meu esposo pela paciência nos meus períodos de ausência em meu lar, fazendo o papel de pai e mãe para nossa filha. E à minha querida filha Maria Luísa pelas brincadeiras não realizadas.

Enfim, a todos os que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho se realizasse.

JACOMETTI, Giselle de Assis. **Utilização de resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira na produção de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca por processo de termoformagem.** 2015. 195 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR. 2015.

RESUMO

Esta tese de doutorado teve como objetivo estudar a incorporação do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB), cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), em bandejas biodegradáveis de amido devido à grande produtividade dessa fruta no Brasil e pela grande quantidade de resíduos gerados após a colheita da fruta (em torno de 200 t/ha/ano de restos da cultura). Na primeira etapa do trabalho, o RFPB “in natura” foi caracterizado quanto à composição, teor de açúcares solúveis, lignina, hemicelulose, celulose e microestrutura (microscopia eletrônica, FT-IR e difração de raios-X, TGA e RMN); e também quanto às suas propriedades funcionais. O RFPB apresentou boas propriedades funcionais e 30% de celulose, o que o torna um potencial resíduo a ser utilizado como reforço na produção de bandejas de amido de mandioca. Na segunda etapa, foram produzidas bandejas termoformadas de amido com a adição de 0 a 15 kg/100 kg de sólidos totais. Para o preparo de todas as formulações foram utilizados os seguintes aditivos: estearato de magnésio (0,49 kg/100 kg de de sólidos totais), goma guar (0,99 kg/100 kg de de sólidos totais) e glicerol (9,85 kg/100 kg de sólidos totais). A influência do RFPB foi avaliada pela caracterização das bandejas por testes de espessura, densidade, cristalinidade, cor, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de absorção de água, isotermas de sorção de água, FT-IR, difração de raios-X, RMN, análise térmica de TGA e ensaios de tração. A utilização do RFPB nas bandejas foi considerada uma alternativa viável, pois além de agregar valor ao resíduo, melhorou tanto a aparência quanto a processabilidade das bandejas, além de diminuir a densidade das mesmas em relação àquelas produzidas com 100% de amido, sem alterar as propriedades mecânicas. O RFPB apresentou afinidade com a matriz de amido, originando um compósito com boa interação de seus componentes quando se utilizaram baixas concentrações do resíduo (até 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais). Devido a sua alta capacidade de absorção de água, as bandejas produzidas podem ser utilizadas como embalagem apenas para produtos secos. Na terceira etapa, na tentativa de diminuir seu caráter hidrofílico, o RFPB foi modificado através de extrusão reativa em meio ácido e em peróxido alcalino. Para o tratamento em peróxido alcalino (F-XA) foi utilizada solução de NaOH (pH=11) e peróxido de hidrogênio (7%). Para o tratamento ácido (F-XB) foi utilizado ácido cítrico (5% m/m). O tratamento em meio neutro, sem adição de reagentes, foi identificado como C-X. Os três tratamentos foram divididos em dois lotes: no primeiro lote (F-XA, F-XB e C-X), as amostras foram extrudadas e não foram lavadas; e no segundo lote, as amostras passaram por um processo de lavagem (10 vezes o seu peso) após a extrusão e foram codificadas como F-XA1, F-XB1 e C-X1. O RFPB modificado também foi caracterizado pelas seguintes análises: teores de lignina, hemicelulose e celulose, densidade aparente, cor e microestrutura (microscopia eletrônica, FT-IR e difração de raios-X, TGA e RMN), capacidade de absorção de água (CAA) e de óleo (CAO), isotermas de sorção de água. As modificações realizadas no RFPB, de uma maneira geral, provocaram melhorias no material, diminuindo os teores de lignina e

hemicelulose e celulose, enquanto que as amostras extrudadas e lavadas (C-X1, F-XA1 e F-XB1) apresentaram aumento significativo nos seus teores de lignina, hemicelulose e celulose quando comparadas às amostras não lavadas correspondentes. Tais tratamentos aumentaram a densidade aparente do resíduo com exceção dos tratamentos C-X1 e F-XA1 e diminuíram a CAA (exceto C-X1 e F-XA1) e CAO (exceto C-X1) do resíduo. Após a lavagem do material com água (C-X1, F-XA1 e F-XB1), tanto os valores de CAA quanto os de CAO aumentaram. Com relação à cristalinidade, o processo de extrusão parece ter proporcionado um aumento na porcentagem de material amorfo, para os tratamentos somente extrudados, porém, quando estes materiais foram lavados e o material solúvel em água retirado, houve um aumento no índice de cristalinidade para todos eles quando comparados com o RFPB. Os tratamentos extrudados e lavados também apresentaram as menores capacidades de sorção de água (a_w) acima de 0,70. Todos os tratamentos, exceto F-XA, alteraram as propriedades térmicas do RFPB, aumentando sua temperatura de degradação. Na quarta e última etapa da pesquisa, o RFPB modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino e ácido, e sem tratamento químico, com e sem lavagem em água, foi empregado na produção de bandejas biodegradáveis à base de amido de mandioca. As bandejas foram produzidas por termoformagem, utilizando formulações com amido de mandioca e 5 kg/100 kg sólidos totais de RFPB modificado. Para verificar se ocorreram mudanças no RFPB “in natura” após os tratamentos e a influência do RFPB modificado nas bandejas, os materiais foram caracterizados pelas seguintes análises: espessura, densidade, cor, microestrutura (microscopia eletrônica, FT-IR, difração de raios-X, TGA e RMN), capacidade de absorção de água, isoterms de sorção de água e propriedades mecânicas. A utilização do RFPB modificado na produção de bandejas biodegradáveis de amido proporcionou bandejas mais claras, menos densas e de melhor processabilidade sem alterar suas propriedades mecânicas. Bandejas dos tratamentos C-X e C-X1 não se mostraram eficientes no controle da absorção de umidade. Entretanto, os processos de extrusão em peróxido alcalino e em meio ácido realizados no RFPB proporcionaram a formação de bandejas com menor capacidade de absorção de água, principalmente o tratamento em peróxido alcalino sem lavagem (BF-XA). O RFPB modificado por processo de extrusão proporcionou uma grande fração de substâncias solúveis em água fazendo com que as bandejas produzidas por tais materiais tivessem uma maior sorção de água. Já as bandejas formuladas com RFPB modificado e lavado haviam solubilizado estas substâncias e apresentaram menor capacidade de sorção de água. A presença da fibra alterou as propriedades térmicas das bandejas sendo que o RFPB “in natura” e modificado por extrusão diminuiu a temperatura de degradação das bandejas com relação às bandejas formuladas somente com amido. Porém, quando se incorporou às bandejas o RFPB modificado e lavado, a temperatura de degradação destas bandejas aumentou. As análises estatísticas realizadas foram: análise de variância (Anova) e teste de comparação de Tukey ($p \leq 0,05$). Desta forma, foram obtidas bandejas com características adequadas para produção em escala comercial.

Palavras-chave: Materiais biodegradáveis. Amido de mandioca. Pseudocaule de bananeira. Termoformagem. Extrusão reativa.

JACOMETTI, Giselle de Assis. **Use of fibrous residue from banana pseudo stem to produce biodegradable starch-based foams**. 2015. 195 f. Thesis (Doctorate in Food Science) – State University of Londrina, Londrina – PR, 2015.

ABSTRACT

This doctoral thesis aimed to study the incorporation of the fibrous residue pseudo stem of banana (FRBPS) cultivar Nanica (*Musa cavendishii*) in biodegradable trays starch due to high productivity of this fruit in Brazil and the large amount of waste generated after fruit harvest (around 200 t/ha/year of crop remains). In the first stage this work, FRBPS "in natura" was characterized by its composition, soluble sugar content, lignin, hemicellulose, cellulose and microstructure (electron microscopy, FT-IR and X-ray diffraction, TGA and NMR); as well as to their functional properties. The FRBPS had good functional properties and 30% cellulose, which makes it a potential residue to be used as reinforcement in cassava starch trays. In the second stage, were produced thermoformed starch trays by adding 0 to 15 kg/100 kg of total solids. For the preparation of all formulations, the following additives were used: magnesium stearate (0.49 kg/100 kg total solids), guar gum (0.99 kg/100 kg total solids) and, glycerol (9.85 kg/100 kg total solids). The influence of FRBPS was assessed by trays characterization through the tests of thickness, density, crystallinity, color, scanning electron microscopy, water absorption capacity, water sorption isotherms, FT-IR, X-ray diffraction, NMR, thermal analysis of TGA and tensile tests. The use of FRBPS in the trays was considered a viable alternative, as well as add value to waste, improved both the appearance and processability of the trays, and reduced the density in relation to trays produced with 100% starch without altering the mechanical properties. The FRBPS showed affinity to the starch matrix, yielding a composite with good interaction of its components when using low residue concentrations (up to 5 FRBPS kg/100 kg total solids). Due to its high capacity of water absorption, the produced trays can be used for packaging only dry products. In the third stage, in an attempt to reduce its hydrophilic character, FRBPS was modified by reactive extrusion in alkaline peroxide and acidic medium. To this alkaline peroxide treatment (F-XA) was used NaOH solution (pH 11) and hydrogen peroxide (7%). For the acid treatment (F-XB) was used citric acid (5% w/w). The treatment in neutral media without addition of reagents was identified as C-X. The three treatments were divided into two batches: in the first batch (F-XA, F-XB and C-X), the samples were extruded and were not washed; and in the second batch, the samples underwent a washing process (10 times its weight) after extrusion and were coded as F-XA1, F-XB1 and C-X1. The modified RFPB also was characterized by the following analyzes: lignin, hemicellulose and cellulose, apparent density, color and microstructure (electron microscopy, FT-IR and X-rays diffraction, NMR and TGA), water absorption capacity (FAC) and oil (CAO), sorption isotherms of water. The modifications made to the FRBPS, in general, led to improvements in the material, reducing lignin, hemicellulose and cellulose content, while the extruded and washed samples (C-X1, F-XA1 and F-XB1) showed a significant increase in their lignin, hemicellulose and cellulose contents when compared to unwashed samples corresponding. Such treatments increased the bulk density of the residue except for C-X1 and F-XA1 treatments and decreased CAA (except for C-X1 and F-XA1) and CAO (except C-X1) of the residue. After washing the material with water (C-X1, F-XA1 and F-XB1), both

CAA values as CAO increased. With respect to the crystallinity, the extrusion process seems to have caused an increase in the percentage of amorphous material, for the only extruded treatments, but when these materials were washed and the water-soluble material removed, there was an increase in the crystallinity index for all them when compared with FRBPS. The extruded and washed treatments also had the lowest water sorption capacity (a_w) above 0.70. All treatments except F-XA, alter the thermal properties of FRBPS, increasing its temperature degradation. The fourth and final stage of the research, the FRBPS modified by acid and in alkaline peroxide reactive extrusion, and without chemical treatment, with and without water washing, were used to produce biodegradable trays of cassava starch-based. The trays were produced by thermoforming, using formulations with tapioca starch and 5 kg/100 kg total solids of modified FRBPS. To check whether changes have occurred "in nature" and modified FRBPS after the treatments and the influence of modified FRBPS in the trays, the materials were characterized in the following analysis: thickness, density, color, microstructure (electron microscopy, FT-IR, X-ray diffraction, NMR and TGA), water absorption capacity, water sorption isotherms and mechanical properties. The use of modified FRBPS in the production of biodegradable starch trays provided a lighter color, less density and better processability without changing its mechanical properties. Trays of C-X and C-X1 treatments were not efficient in control the moisture absorption. However, extrusion processes in alkaline peroxide and in acid medium performed in the FRBPS provided the formation of trays with lower water absorption capacity, especially in alkaline peroxide treatment without washing (BF-XA). The modified FRBPS by extrusion process yielded a large fraction of water-soluble substances leaving the trays produced by such materials a higher water sorption capacity. In contrary, trays formulated with modified FRBPS and washed had solubilized these substances and showed less ability to water sorption. The presence of the fiber altered the thermal properties of the trays being "in natura" and modified FRBPS by extrusion decreased the degradation temperature of the trays compared to trays made only with starch. However, when the modified FRBPS was incorporated into trays, the degradation temperature these trays increased. Statistics performed were analysis of variance (Anova) and Tukey's comparison test ($p \leq 0.05$). Thus, trays were obtained with suitable characteristics for production on a commercial scale.

Keywords: Biodegradable materials. Cassava starch. Pseudo stem of banana. Thermopressing. Reactive extrusion.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Fisiologia da planta de banana | 29 |
| Figura 2 – Estrutura de uma fibra vegetal (eucalipto)..... | 33 |
| Figura 3 – Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b)..... | 38 |
| Figura 4 – Fórmula do ácido cítrico | 42 |

Capítulo 2: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUCAULE DE BANANEIRA

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Bananeira, cultivar Nanica (<i>Musa cavendishii</i>)..... | 54 |
| Figura 2 – Etapas da obtenção do RFPB | 55 |
| Figura 3 – Micrografias do RFPB (200 µm - 400x; 20,0 µm – 3.000x; 100 µm – 800x) | 60 |

Capítulo 3: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Micrografias das seções transversais das bandejas (50x)..... | 79 |
| Figura 2 – Imagens da MEV da superfície das bandejas – parte superior (a) – parte inferior (b) – (200x)..... | 80 |
| Figura 3 – Bandejas termoformadas de amido de mandioca e RFPB: (a) Controle, (b) RFPB05, (c) RFPB10, (d) RFPB15 | 82 |
| Figura 4 – Porcentagem de absorção de água de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e RFPB..... | 84 |
| Figura 5 – Padrões de difração de raios-X das bandejas, do RFPB e do amido de mandioca “in natura” | 86 |
| Figura 6 – Espectros FT-IR das bandejas, RFPB e do amido de mandioca “in natura” | 87 |
| Figura 7 – Estrutura e padrão de ligação inter e intra-cadeia de hidrogênio na celulose I. Linhas tracejadas: ligação de hidrogênio inter-cadeias. Linhas pontilhadas: ligação de hidrogênio intra-cadeia | 88 |

| | |
|---|----|
| Figura 8 – Curvas de isotermas de sorção das bandejas, do RFPB e do amido de mandioca “in natura” | 89 |
| Figura 9 – Curvas de TGA e DTG do RFPB e amido “in natura” (a) e (b), respectivamente, e das bandejas produzidas: (c) controle, (d) RFPB05, (e) RFPB10 e (f) RFPB15 | 94 |
| Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C no estado sólido do amido e RFPB “in natura” e das bandejas biodegradáveis compostas por amido e RFPB | 98 |

Capítulo 4: MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCALULE DE BANANEIRA ATRAVÉS DE EXTRUSÃO REATIVA

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Extrusora utilizada na modificação do RFPB | 112 |
| Figura 2 – (a) Tratamento C-X, após extrusão, (b) tratamento F-XA após extrusão (c) tratamento F-XB após extrusão. (d) RFPB “in natura”, (e) na sequência imagens superiores C-X, F-XA, F-XB e imagens inferiores na sequência C-X1, F-XA1, F-XB1 moídas..... | 119 |
| Figura 3 – Micrografias do RFPB “in natura” e do RFPB modificado por extrusão reativa (C-X, C-X1, F-XA, F-XA1, F-XB, F-XB1) (800x)..... | 120 |
| Figura 4 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em meio neutro | 126 |
| Figura 5 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em peróxido alcalino | 127 |
| Figura 6 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em meio ácido | 128 |
| Figura 7 – Espectros FT-IR do RFPB “in natura” e modificado | 131 |
| Figura 8 – Curvas de isotermas de sorção RFPB “in natura” e modificado..... | 132 |
| Figura 9 – Curvas de TGA e DTG do RFPB “in natura” e modificado..... | 134 |
| Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão em meio neutro | 139 |
| Figura 11 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino | 140 |
| Figura 12 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em meio ácido | 141 |

Capítulo 5: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Micrografias das seções transversais das bandejas (50x)..... | 158 |
| Figura 2 – Imagens de MEV da superfície das bandejas (200x) | 159 |
| Figura 3 – Bandejas de amido de mandioca (a). Bandeja de amido de mandioca e RFPB “in natura” (b). Bandejas de amido de mandioca e RFPB modificado (c, d, e, f, g, h) | 161 |
| Figura 4 – Porcentagem de absorção de água de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado..... | 164 |
| Figura 5 – Padrões de difração de raios-X de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado | 165 |
| Figura 6 – Espectros FT-IR das bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado..... | 167 |
| Figura 7 – Curvas de isotermas de sorção de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado | 169 |
| Figura 8 – Curvas de TGA e DTG das bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado | 174 |
| Figura 9 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido, de bandejas de amido, RFPB “in natura” e modificado por extrusão em meio neutro..... | 177 |
| Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido de bandejas de amido, RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino | 180 |
| Figura 11 – Espectros de CP/MAS RMN ¹³ C, no estado sólido, de bandejas de amido, RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em meio ácido | 181 |

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUCAULE DE BANANEIRA

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composição centesimal do RFPB..... | 61 |
| Tabela 2 – Minerais presentes no RFPB..... | 63 |
| Tabela 3 – Propriedades físico-químicas e funcionais do RFPB..... | 63 |

Capítulo 3: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Formulações das bandejas de amido e RFPB | 72 |
| Tabela 2 – Parâmetros de cor das bandejas, RFPB e amido de mandioca “in natura” | 81 |
| Tabela 3 – Espessura e densidade das bandejas..... | 83 |
| Tabela 4 – Parâmetros do modelo de GAB das bandejas, do RFPB e do amido De mandioca “in natura” | 90 |
| Tabela 5 – Propriedades mecânicas das bandejas..... | 91 |
| Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG do RFPB e do amido “in natura” e das bandejas de amido e RFPB..... | 95 |
| Tabela 7 – Desvios químicos dos componentes: amido, celulose e hemicelulose .. | 99 |

Capítulo 4: MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA ATRAVÉS DE EXTRUSÃO REATIVA

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Teores de lignina, hemicelulose e celulose do RFPB com e sem tratamento | 122 |
| Tabela 2 – Parâmetros de cor e densidade do RFPB “in natura” e do RFPB modificado | 123 |
| Tabela 3 – Capacidade de absorção de água (CAA) e Capacidade de absorção de óleo (CAO) do RFPB “in natura” e modificado | 125 |
| Tabela 4 – Índice de cristalinidade (IC) do RFPB “in natura” e modificado | 129 |
| Tabela 5 – Parâmetros do modelo de GAB, do RFPB “in natura” e modificado..... | 133 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG do RFPB “in natura” e modificado | 135 |
|---|-----|

Capítulo 5: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 – Formulações das bandejas | 151 |
| Tabela 2 – Parâmetros de cor das bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado..... | 160 |
| Tabela 3 – Medidas de espessura e densidade das bandejas..... | 162 |
| Tabela 4 – Parâmetros do modelo de GAB das bandejas, do RFPB “in natura” e modificado e do amido de mandioca..... | 170 |
| Tabela 5 – Propriedades mecânicas das bandejas..... | 171 |
| Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG das bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado | 175 |
| Tabela 7 – Desvios químicos dos componentes: amido, celulose e hemicelulose. | 178 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| AACC | American Association of Cereal Chemists |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| Anova | Análise de variância |
| AOAC | Association of Oficial Analytical Chemistry |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ATP | Amido termoplástico |
| CA | Ácido cítrico |
| CAA | Capacidade de absorção de água |
| CAO | Capacidade de absorção de óleo |
| Capes | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CE | Capacidade emulsificante |
| CNPq | Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico |
| CP/MAS | Polarização cruzada/Rotação no ângulo mágico |
| DD | Dissociação dipolar de prótons |
| DRX | Difração de raios-X |
| DSC | Calorimetria exploratória diferencial |
| DTG | Termogravimetria derivada |
| ESPEC | Laboratório de Espectroscopia |
| FAO | Food and Agriculture Organization of the United Nations |
| FOS | Fruto-oligossacarídeos |
| FT-IR | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| GAB | Modelo matemático de Guggenheim-Anderson-de Boer |
| IAL | Instituto Adolfo Lutz |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IC | Índice de cristalinidade |
| IOM | Institute of Medicine |
| L | Luminosidade |
| LAA | Laboratório de Análise de Alimentos |
| LAPA | Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária |
| LARX | Laboratório de Análises por Raio-X |
| LMEM | Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |

| | |
|----------------|---|
| MY | Módulo de Young |
| NMR | Nuclear magnetic resonance |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PID | Controle proporcional integral derivativo |
| PLA | Poliácido láctico |
| PP | Polipropileno |
| ppc | Partes por cem |
| PSP | Poliestireno papel |
| PVA | Álcool polivinílico |
| PVC | Policloreto de vinila |
| R ² | Coefficiente de determinação |
| RFPB | Resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira |
| RMN | Ressonância magnética nuclear |
| RMT | Resistência máxima à tração |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| UR | Umidade relativa |
| VI | Volume de intumescimento |

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------|-----------|
| INTRODUÇÃO GERAL | 24 |
| OBJETIVOS..... | 26 |
| Objetivo geral | 26 |
| Objetivos específicos | 26 |
| ESTRUTURA DA TESE..... | 27 |
| ARTIGO PUBLICADO | 27 |

Capítulo 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|---|-----------|
| 1 Cultura da bananeira..... | 28 |
| 2 Biocompósitos de fibras lignocelulósicas e polímeros biodegradáveis..... | 32 |
| 3 Principais componentes das fibras vegetais..... | 34 |
| 3.1 Celulose | 34 |
| 3.2 Hemicelulose..... | 34 |
| 3.3 Lignina..... | 35 |
| 4 Fracionamento, purificação e modificação das fibras..... | 35 |
| 5 Amido | 37 |
| 6 Ácido cítrico..... | 42 |
| 7 Extrusão | 43 |
| 8 Considerações finais | 45 |
| 9 Referências bibliográficas..... | 45 |

Capítulo 2: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUCAULE DE BANANEIRA

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Resumo | 52 |
| 1 Introdução..... | 53 |
| 2 Material e métodos..... | 54 |
| 2.1 Material..... | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2 Métodos..... | 54 |
| 2.2.1 Obtenção do RFPB | 54 |
| 2.2.2 Caracterização do RFPB..... | 56 |
| 2.2.2.1 Caracterização físico-química do RFPB..... | 56 |
| 2.2.2.1.1 Composição centesimal | 56 |
| 2.2.2.1.2 Composição de minerais | 56 |
| 2.2.2.1.3 pH..... | 57 |
| 2.2.2.1.4 Açúcares solúveis..... | 57 |
| 2.2.2.1.5 Determinação de lignina, celulose e hemicelulose | 57 |
| 2.2.2.1.6 Densidade aparente | 57 |
| 2.2.2.1.7 Cor..... | 58 |
| 2.2.2.2 Propriedades funcionais do RFPB | 58 |
| 2.2.2.2.1 Capacidade de absorção de água (CAA) | 58 |
| 2.2.2.2.2 Capacidade de absorção de óleo (CAO)..... | 58 |
| 2.2.2.2.3 Volume de intumescimento (VI) | 59 |
| 2.2.2.2.4 Capacidade emulsificante (CE) | 59 |
| 2.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 59 |
| 3 Resultados e discussão..... | 59 |
| 3.1 Caracterização do RFPB..... | 59 |
| 3.2 Propriedades físico-químicas e funcionais do RFPB..... | 63 |
| 4 Conclusão | 65 |
| 5 Referências bibliográficas | 66 |

Capítulo 3: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|---|-----------|
| Resumo | 69 |
| 1 Introdução..... | 69 |
| 2 Materiais e métodos | 71 |
| 2.1 Materiais..... | 71 |
| 2.2 Métodos..... | 72 |
| 2.2.1 Fabricação das bandejas | 72 |
| 2.2.2 Rendimento na produção das bandejas | 73 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 73 |
| 2.2.4 Cor das bandejas | 74 |
| 2.2.5 Espessura das bandejas | 74 |
| 2.2.6 Densidade das bandejas | 74 |
| 2.2.7 Capacidade de absorção de água..... | 75 |
| 2.2.8 Difração de raios-X..... | 75 |
| 2.2.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..... | 75 |
| 2.2.10 Isotermas de sorção de água | 76 |
| 2.2.11 Propriedades mecânicas | 76 |
| 2.2.12 Análise termogravimétrica (TGA) | 77 |
| 2.2.13 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 77 |
| 2.2.14 Análise estatística | 78 |
| 3 Resultados e discussão..... | 78 |
| 3.1 Processo de produção de bandejas e rendimento da produção | 78 |
| 3.2 Cor das bandejas | 81 |
| 3.3 Espessura e densidade das bandejas..... | 83 |
| 3.4 Capacidade de absorção de água das bandejas | 84 |
| 3.5 Análise de difração de raios-X (DRX)..... | 85 |
| 3.6 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..... | 86 |
| 3.7 Isotermas de sorção | 89 |
| 3.8 Propriedades mecânicas das bandejas..... | 91 |
| 3.9 Análise termogravimétrica (TGA) das bandejas | 93 |
| 3.10 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 96 |
| 4 Conclusão | 102 |
| 5 Referências bibliográficas..... | 102 |

Capítulo 4: MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA ATRAVÉS DE EXTRUSÃO REATIVA

| | |
|------------------------------------|------------|
| Resumo | 109 |
| 1 Introdução..... | 110 |
| 2 Materiais e métodos | 111 |

| | |
|--|------------|
| 2.1 Material..... | 111 |
| 2.2 Métodos..... | 111 |
| 2.2.1 Preparo das amostras de RFPB para extrusão..... | 111 |
| 2.2.2 Tratamento do RFPB por extrusão reativa..... | 112 |
| 2.2.3 pH | 113 |
| 2.2.4 Determinação de lignina, celulose e hemicelulose..... | 113 |
| 2.2.5 Densidade aparente..... | 113 |
| 2.2.6 Cor..... | 114 |
| 2.2.7 Capacidade de absorção de água (CAA)..... | 114 |
| 2.2.8 Capacidade de absorção de óleo (CAO)..... | 114 |
| 2.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 115 |
| 2.2.10 Difração de raios-X (DRX)..... | 115 |
| 2.2.11 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..... | 116 |
| 2.2.12 Isotermas de sorção de água..... | 116 |
| 2.2.13 Análise termogravimétrica (TGA) | 117 |
| 2.2.14 Ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 117 |
| 2.2.15 Análise estatística | 118 |
| 3 Resultados e discussão..... | 118 |
| 3.1 RFPB modificado | 118 |
| 3.2 Determinação de lignina, hemicelulose e celulose..... | 121 |
| 3.3 Densidade aparente e cor | 123 |
| 3.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e capacidade de absorção de óleo (CAO) do RFPB “in natura” e modificado | 124 |
| 3.5 Difração de raios-X (DRX)..... | 125 |
| 3.6 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)..... | 130 |
| 3.7 Isotermas de sorção de água..... | 131 |
| 3.8 Análise termogravimétrica (TGA) | 133 |
| 3.9 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)..... | 137 |
| 4 Conclusão | 141 |
| 5 Referências bibliográficas..... | 142 |

Capítulo 5: UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

| | |
|---|------------|
| Resumo | 147 |
| 1 Introdução | 148 |
| 2 Materiais e métodos | 149 |
| 2.1 Materiais..... | 149 |
| 2.2 Métodos..... | 150 |
| 2.2.1 <i>Fabricação das bandejas</i> | 150 |
| 2.2.2 <i>Rendimento na produção</i> | 152 |
| 2.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> | 152 |
| 2.2.4 <i>Cor das bandejas</i> | 152 |
| 2.2.5 <i>Espessura das bandejas</i> | 153 |
| 2.2.6 <i>Densidade das bandejas</i> | 153 |
| 2.2.7 <i>Capacidade de absorção de água</i> | 153 |
| 2.2.8 <i>Difração de raios-X</i> | 153 |
| 2.2.9 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 154 |
| 2.2.10 <i>Isotermas de sorção de água</i> | 154 |
| 2.2.11 <i>Propriedades mecânicas</i> | 155 |
| 2.2.12 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> | 156 |
| 2.2.13 <i>Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)</i> | 156 |
| 2.2.14 <i>Análise estatística</i> | 157 |
| 3 Resultados e discussão | 157 |
| 3.1 <i>Processo de produção de bandejas e rendimento da produção</i> | 157 |
| 3.2 <i>Cor das bandejas</i> | 160 |
| 3.3 <i>Espessura e densidade das bandejas</i> | 162 |
| 3.4 <i>Capacidade de absorção de água das bandejas</i> | 163 |
| 3.5 <i>Difração de raios-X</i> | 165 |
| 3.6 <i>Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 166 |
| 3.7 <i>Isotermas de sorção</i> | 168 |
| 3.8 <i>Propriedades mecânicas das bandejas</i> | 170 |
| 3.9 <i>Análise termogravimétrica (TGA) das bandejas</i> | 173 |

| | |
|--|------------|
| 3.10 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN) | 176 |
| 4 Conclusão | 182 |
| 5 Referências bibliográficas..... | 183 |
| CONCLUSÕES GERAIS | 188 |
| ANEXO 1 – Determinação de lignina, celulose e hemicelulose | 190 |
| ANEXO 2 – Cálculos para preparo das amostras para extrusão reativa..... | 193 |

INTRODUÇÃO GERAL

O uso de polímeros sintéticos contribuiu com o desenvolvimento tecnológico mundial nos últimos anos, porém, hoje é motivo de preocupação devido à sua origem não renovável (petróleo) e por sua baixa biodegradabilidade. Na sua maioria, tais polímeros têm baixa reciclabilidade e, portanto, grande poder cumulativo na biosfera (GUIMARÃES *et al.*, 2006). A busca de tecnologias ecologicamente corretas tem se tornado uma grande preocupação. O novo paradigma do desenvolvimento econômico está voltado para propiciar a melhoria de vida das futuras gerações, incorporando na sua concepção modos de produção menos poluentes e impactantes (FÁVARO *et al.*, 2006).

Uma primeira tentativa para minimizar os efeitos cumulativos dos polímeros sintéticos ocorreu em meados dos anos 70, quando as pesquisas se voltaram para a introdução de amido a matrizes poliméricas sintéticas, na proporção de 5 a 20%, levando à obtenção de plásticos considerados biofragmentáveis, mas não totalmente biodegradáveis (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Nos últimos anos, há o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente por polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis e o amido se destaca pela sua disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SOUZA; ANDRADE, 2000). No entanto, materiais à base de amido são frágeis e quebradiços em função do alto grau de interações entre as cadeias de amilose e amilopectina, além disso, apresentam hidrofiliabilidade excessiva promovendo a sua solubilidade parcial em água. Portanto, é necessário adicionar aditivos às matrizes de amido, tais como, plastificantes, fibras, argilas que possam melhorar suas propriedades mecânicas e de barreira. Outros tipos de aditivos geralmente utilizados são os agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos (MALI *et al.*, 2004; GUIMARÃES *et al.*, 2006; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; FARIA; VERCELHEZE; MALI 2012).

Dentre os plastificantes mais empregados destaca-se o glicerol, que diminui as interações e aumenta o volume livre entre as cadeias de amilose e amilopectina, resultando em materiais menos quebradiços e com melhores propriedades mecânicas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Vários materiais têm sido combinados ao amido para melhorar suas propriedades mecânicas e físicas, formando assim materiais compósitos, ou seja, materiais que apresentam uma ou mais fases distintas (reforços) que são incorporados numa matriz homogênea. Fibras de juta, sisal e de coco já foram empregadas em compósitos, com aplicações em tecnologia aeroespacial, construção civil e indústria automotiva, e têm encontrado boa receptividade no mercado, apesar dos polímeros naturais serem mais caros que muitos de origem sintética (GUIMARÃES *et al.*, 2006). E, nos países em desenvolvimento, como o Brasil, o emprego de tais fibras na indústria, pode levar a uma melhoria de vida das comunidades produtoras que, em sua maioria têm, nessas culturas, uma forma de sobrevivência (LOPES *et al.*, 2010).

As plantas anuais de crescimento rápido produtoras de fibra apresentam algumas vantagens sobre as espécies arbóreas tradicionais, no que diz respeito à utilização de desperdícios orgânicos agrícolas (subprodutos agrícolas); renováveis anualmente e disponíveis em grande abundância. Desta forma, os materiais agrícolas são uma fonte abundante e econômica de fibras celulósicas. Dependendo da sua composição e propriedades físicas, as fibras não-lenhosas podem ser apropriadas para aplicações em compósitos, têxteis, manufatura de pasta e papel, assim como na produção de combustível. Dentre as várias plantas de crescimento rápido utilizadas como fonte de fibras encontra-se a bananeira (OLIVEIRA, 2007).

A utilização de resíduos da cultura da banana torna-se interessante pela grande quantidade de volume gerado após a colheita dos frutos e pelo potencial fibroso encontrados no pseudocaule, folha e o engaço. Os pseudocaules e as folhas normalmente são utilizados no solo como cobertura morta, para manter a sua umidade e evitar erosão, controlar plantas daninhas e retornar nutrientes à planta. Essa forma de aproveitamento contribui para minimizar custos com adubação desta cultura. Um bananal conduzido de maneira convencional pode fornecer 200 t/ha/ano de restos de cultura. No Brasil, grande parte dos resíduos permanece nos bananais favorecendo o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e de animais peçonhentos (SOFFNER, 2001).

Por ser um material fibroso, o aproveitamento das fibras deste pseudocaule na produção de compósitos biodegradáveis à base de amido torna-se interessante, pois agrega valor ao resíduo, possibilitando a minimização dos impactos ambientais

gerados pelo mesmo e melhora nas características mecânicas e físicas quando adicionadas a uma matriz de amido.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a influência do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) “in natura” e tratado sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de bandejas biodegradáveis termofomadas à base de amido de mandioca.

Objetivos Específicos

- Obtenção do RFPB para ser utilizado na produção de bandejas biodegradáveis de amido;
- Caracterizar o RFPB “in natura” quanto à sua composição centesimal, teor de açúcares solúveis, lignina, hemicelulose, celulose, microestrutura (microscopia eletrônica de varredura, FT-IR e difração de raios- X, RMN ¹³C), propriedades térmicas (TGA) e propriedades funcionais;
- Produção de bandejas e avaliação do rendimento da produção;
- Caracterizar as bandejas produzidas quanto à espessura, densidade, cor, capacidade de absorção de água, isoterma de sorção de água, propriedades mecânicas e microestrutura (microscopia eletrônica de varredura, FT-IR e difração de raios- X, RMN ¹³C) e térmicas (TGA);
- Tratar o RFPB por extrusão reativa (em meio ácido e em peróxido alcalino) visando melhorar as características das bandejas com relação às propriedades mecânicas e a hidrofiliabilidade;
- Caracterizar o RFPB modificado avaliando sua microestrutura (microscopia eletrônica de varredura, FT-IR e difração de raios- X, RMN ¹³C), propriedades térmicas (TGA) e propriedades de absorção de água e óleo;

- Produção de bandejas utilizando o RFPB modificado e avaliação do rendimento da produção;
- Caracterizar as bandejas produzidas com o RFPB modificado, quanto à espessura, densidade, cor, capacidade de absorção de água, isotermas de sorção de água, propriedades mecânicas, microestrutura (microscopia eletrônica de varredura, FT-IR e difração de raios- X, RMN ¹³C) e propriedades térmicas (TGA).

ESTRUTURA DA TESE

Para facilitar a leitura e compreensão do trabalho como um todo, esta tese foi dividida em cinco capítulos:

Capítulo 1: Revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados neste trabalho.

Capítulo 2: Obtenção e caracterização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira.

Capítulo 3: Utilização de resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira na produção de bandejas biodegradáveis por termoformagem.

Capítulo 4: Modificação química do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira através de extrusão reativa.

Capítulo 5: Utilização de resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira modificado por extrusão reativa na produção de bandejas biodegradáveis.

Obs.: as referências citadas nesta introdução estão inseridas na lista de referências do Capítulo 1.

ARTIGO PUBLICADO

Até o presente momento, um artigo baseado nos resultados obtidos neste trabalho foi publicado em revista internacional de impacto, a saber:

JACOMETTI, G. A.; MELLO, L. R. P. F.; NASCIMENTO, P. H. A.; SUEIRO, A. C.; YAMASHITA, F.; MALI, S. The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry. **LWT – Food Science and Technology**, v. 62, p. 138-143, 2015.

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 Cultura da bananeira

A bananeira é a fruteira mais cultivada do mundo e a banana é a fruta mais presente no mercado internacional e uma das principais fontes de alimentação de parte da humanidade. A produção mundial de bananas em 2012 foi de 101.992.743 toneladas, segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO, 2012); e o Brasil é quinto maior produtor, perdendo apenas para Índia, China, Filipinas e Equador.

A produção nacional de banana em 2013, de acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2013), foi de 6.892.622 toneladas, sendo que a região que mais a produz é a região Nordeste com 2.361.314 toneladas, que correspondem a 34,26% da produção nacional, seguida da região Sudeste com 2.225.286 toneladas que corresponde a 32,29%. Em terceiro lugar está a região Sul, com 1.067.728 toneladas, correspondente a 15,49% e, em quarto lugar, está a região Norte com 957.537 toneladas, que corresponde a 13,89%. A região com menor produtividade é a Centro-oeste, com 280.757 toneladas (4,07% da produção). O Estado do Paraná foi responsável pela produção de 280.458 toneladas de banana numa área de 11.707 ha em 2013.

A bananeira pertence à divisão Angiospermae (= Magnoliophyta), classe Monocotyledoneae (= Liliopsida), ordem Scitaminae (= Zingiberales) e a família Musaceae. A família Musaceae é constituída por dois gêneros: *Musa* (bananas comestíveis) e *Ensete* (bananas silvestres). O primeiro gênero apresenta 35 espécies e o segundo 7 espécies. O gênero *Musa* ainda pode ser dividido em 4 subgêneros: *Australimusa*, *Rhodochlamys*, *Callimusa* e *Eumusa*. Os subgêneros *Rhodochlamys*, *Callimusa* não produzem frutos comestíveis. O subgênero *Australimusa* contém apenas uma espécie conhecida por abacá (*Musa textilis*), que é utilizada em alguns países para extração de fibras têxteis das bainhas foliares. No subgênero *Eumusa*, ou simplesmente *Musa*, é onde se encontram as espécies de interesse comercial. O grupo mais cultivado no mundo é o Cavendishii, que compreende vários cultivares. No Brasil, as cultivares mais difundidas desse grupo

são nanica e nanicão (subgrupo “Giant Cavendishii” triplóide AAA) (SOFFNER, 2001).

A bananeira é um vegetal herbáceo completo (Figura 1), típico das regiões tropicais úmidas, e é constituída por raiz, rizoma, pseudocaule, bainha foliar, folhas e cacho. O cacho é composto pelas partes: engaço, ráquis, pencas de bananas e botão floral ou “coração”. O talo (tronco) verdadeiro da bananeira é curto e permanece soterrado, sem se sobressair do solo até a época da floração; por se encontrar nesta posição é costume designá-lo por rizoma, ou bulbo, um termo mais aceito na maioria dos países tropicais. Este talo subterrâneo curto emite ramificações laterais que brotam do solo ao seu redor e que se denominam rebentos (CHAMPION, 1968; COELHO; MATA; BRAGA, 2001).

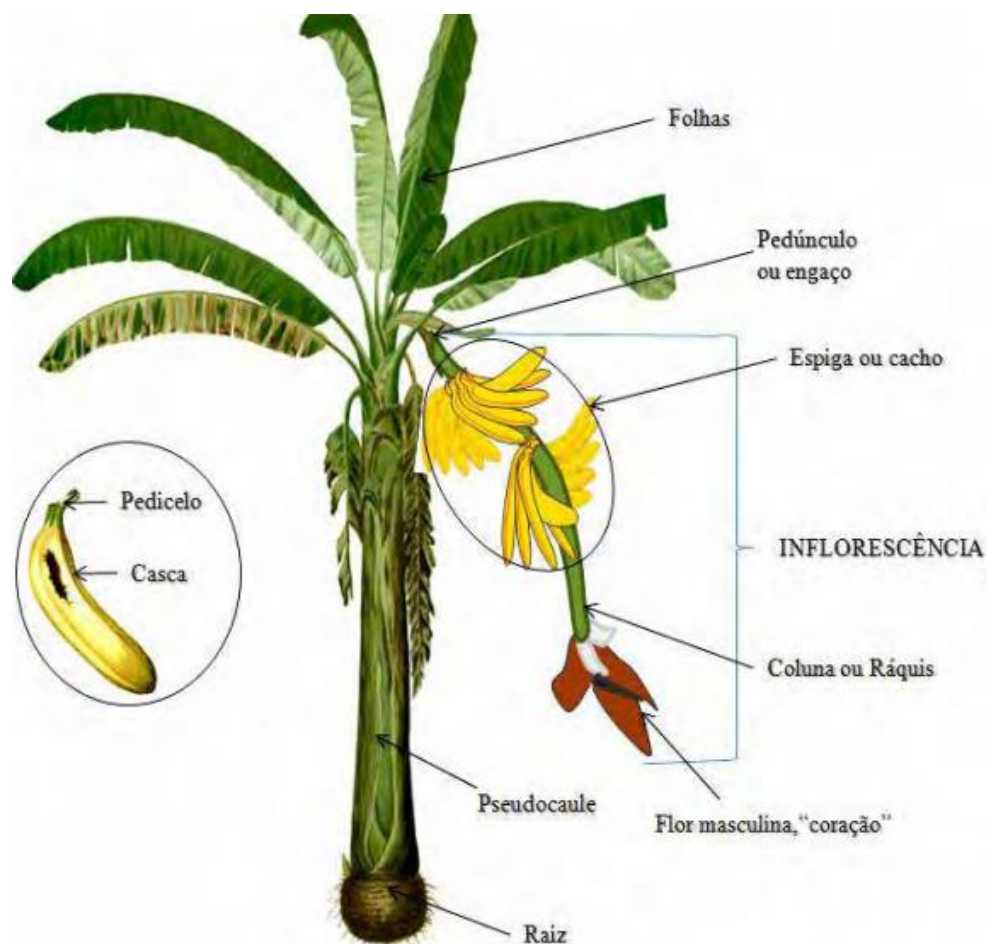


Figura 1 – Fisiologia da planta de banana
Fonte: Portal São Francisco (2012).

O pseudocaule da bananeira é um estipe formado pelas bainhas das folhas superpostas. O meristema terminal deste talo produz, ainda jovem, folhas que possuem uma parte basal bem desenvolvida. Sucessivamente vão aparecendo folhas dispostas em forma helicoidal e em conjunto, formando o que, com frequência, recebe o nome de tronco da bananeira, mas que é, na realidade, um pseudocaule (Figura 1) constituído por estas superposições de folhas, que nascem enroladas e se abrem paulatinamente. Cada pseudocaule dá uma só inflorescência e, por conseguinte, um só cacho, para depois morrer ou ser cortado. Mas a produção fica assegurada pelo desenvolvimento de outros rebentos lançados pelo rizoma. A propagação da bananeira é feita por via vegetativa, com o plantio, de uma maneira geral, de partes do rizoma que sejam portadores de brotos. O pseudocaule apresenta-se cilíndrico, reto e rígido, chegando às vezes até os 6 ou 8 metros de altura. Esta medida determina a altura da planta, tomando-se de uma posição rente ao solo, até o topo da roseta foliar. O diâmetro do pseudocaule na base varia de 10 a 50 cm, medidos a 30 cm do solo. Seu diâmetro, na extremidade superior, pode também atingir quase as mesmas dimensões da base, mas em geral, é equivalente a apenas 80%. Quando se faz referência ao diâmetro de uma bananeira, normalmente, se refere àquele medido a 100 cm do solo e sua massa pode oscilar de 10 a 100 kg. As bainhas se fixam sobre o rizoma descrevendo arcos de círculos concêntricos, em torno da gema apical de crescimento. Eles formam fortes cicatrizes no rizoma, por onde as fibras do rizoma invadem as bainhas e chegam até as folhas. Essa região de transição entre ambos os órgãos, denomina-se colo do rizoma ou da bananeira (CHAMPION, 1968; COELHO; MATA; BRAGA, 2001; MANICA, 1997; MOREIRA, 1999; PORTAL SÃO FRANCISCO, 2012; SOFFNER, 2001).

Segundo Soffner (2001), o pseudocaule da bananeira possui 38% de material mucilaginoso. De acordo com Gonçalves Filho, (2011), o pseudocaule da bananeira é constituído de feixes fibrosos com comprimentos relacionados ao comprimento do pseudocaule e representa de 1-1,5% da composição. Os outros constituintes são substâncias mucilaginosas (4 a 8%) e água (90 a 96%).

O pseudocaule da bananeira representa até 75% dos resíduos da bananicultura. Para cada tonelada de banana colhida, 100 kg do fruto são rejeitados e aproximadamente 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos são geradas, sendo 3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaços, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas (GONÇALVES FILHO, 2011). Portanto a quantidade de pseudocaule obtida da

cultura da banana é em torno de 21 milhões de toneladas ao ano no Brasil. As fibras obtidas da bananeira são brancas, finas, moles e lustrosas podendo ser usadas como matéria-prima para produção de sacolas, cordas, jogos de mesas etc. (SILVA, 2004).

A fibra da bananeira é multicelular, sendo a falta de dados científicos uma das razões para a sua pouca utilização. As propriedades mecânicas e físicas das fibras de banana são bem próximas aos da fibra de sisal, considerada como uma das mais resistentes entre as fibras naturais (SILVA, 2004). Os componentes principais da fibra de bananeira são: celulose, hemicelulose e lignina (JANDAS; MOHANTY; NAYAK, 2012).

De acordo com Puglia, Tomassucci e Kenny (2003), a adição de polpa de celulose de linho a amido termoplástico produziu melhores propriedades mecânicas e maior estabilidade térmica ao material final.

Jandas, Mohanty e Nayak (2012) estudaram a utilização da fibra de bananeira em matriz de poli (ácido láctico) (PLA), empregando a fusão da mistura seguida por técnica de moldagem por compressão das lâminas. Quanto maiores as concentrações de fibra nas formulações (10 a 30%) melhores foram as propriedades mecânicas dos biocompósitos, chegando a um aumento de 136% na resistência à tração, porém aumentaram a capacidade de absorção de água devido à natureza altamente hidrofílica da fibra.

Bilba, Arsene e Ouensanga (2007) estudaram a composição botânica e degradação térmica de fibras de bananeira (*Musa acuminata*) para incorporação em placas cimentícias com a finalidade de preparar um material isolante para construção. Foram encontrados para os principais componentes da fibra crua os seguintes teores em base úmida: 31% celulose, 15% hemicelulose, 15% lignina, 10% umidade e 9% cinzas. Eles observaram que houve uma decomposição preferencial e rápida de fibras de banana com o aumento da temperatura de pirólise acima de 300 °C.

Na agricultura, o uso do pseudocaule de bananeira como cobertura morta resulta no aumento nos teores de potássio do solo e aumento de fósforo e potássio no tecido foliar das plantas, mantém a umidade e reduz a temperatura do solo, favorecendo dessa forma o controle da vegetação espontânea (NOGUEIRA, 2006).

De acordo com Balzer *et al.* (2007) a utilização de fibras do pseudocaule da bananeira como reforço de compósitos de policloreto de vinila (PVC) rígido é viável,

pois aumentou a resistência à tração e ao impacto, reduziu o alongamento e a densidade do compósito, potencializando a obtenção de componentes com melhor desempenho mecânico e menor massa.

Outros estudos avaliaram diferentes processos de despolimerização do pseudocaule da bananeira *Musa cavendishii* para utilizar esta biomassa como substrato de fermentação alcoólica com eficiência acima de 70% (GONÇALVES FILHO, 2011).

2 Biocompósitos de fibras lignocelulósicas e polímeros biodegradáveis

Os chamados biocompósitos ou compósitos verdes são preparados que utilizam polímeros naturais biodegradáveis como matriz, principalmente polissacarídeos e poli-hidroxialcanoatos (BEG; PICKERING, 2008; SIMKOVIC, 2008), reforçados com fibras naturais. Os poli-hidroxialcanoatos são poliésteres alifáticos que, ao contrário dos poliésteres aromáticos, são considerados biodegradáveis (SILVA *et al.*, 2007). Os compósitos verdes são totalmente biodegradáveis e ao final de sua vida útil podem ser facilmente descartados sem que haja prejuízo ambiental. Atualmente, os esforços estão sendo focados na preparação de compósitos verdes com propriedades adequadas para produção em larga escala. A formação de biocompósitos encontra, em muitos casos, dificuldades em relação à adesão entre as fibras lignocelulósicas e os polímeros naturais (SILVA *et al.*, 2009). As fibras vegetais têm caráter hidrofílico e os materiais poliméricos sintéticos e naturais, podem ter caráter hidrofóbico e hidrofílico. Existem diversos tratamentos físicos e químicos propostos na literatura para modificar a superfície das fibras lignocelulósicas visando melhorar a compatibilidade das mesmas com a matriz polimérica e assim melhorar as características dos biocompósitos (SANTIAGO; SELVAM, 2007; SILVA *et al.*, 2009).

As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (JAYARAMAN, 2003), cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade. Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes

componentes, são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, compostos polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008; MOHAHN; PITTMAN; STEELE, 2006).

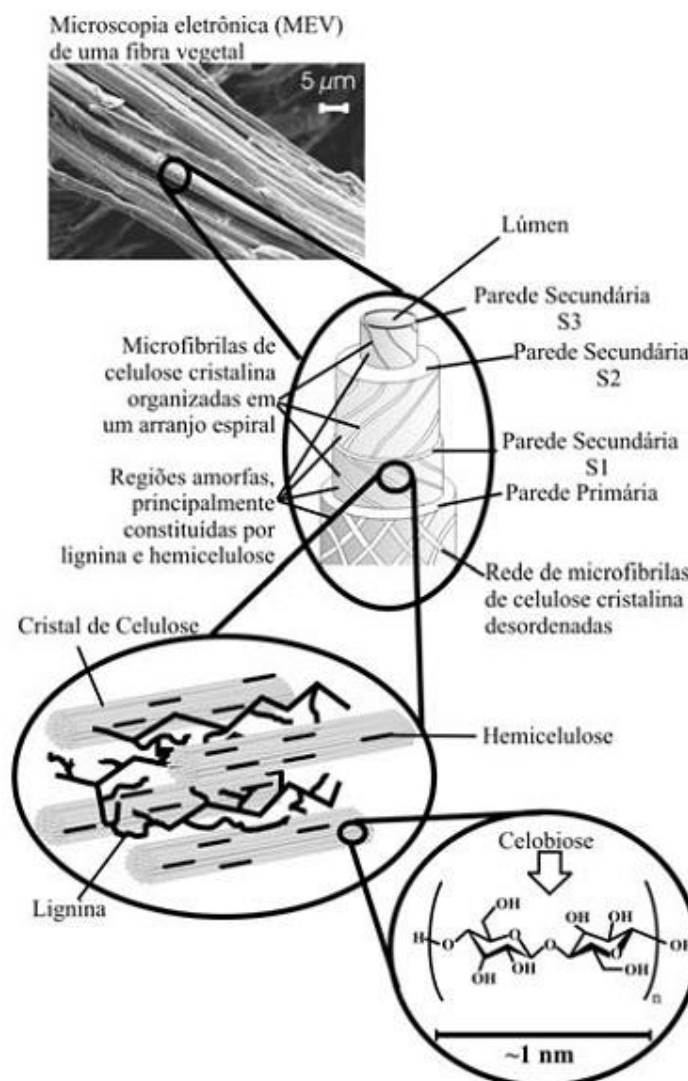


Figura 2 – Estrutura de uma fibra vegetal (eucalipto)
Fonte: Silva *et al.* (2009).

A Figura 2 representa a forma mais comum de uma fibra vegetal. Cada fibra lignocelulósica tem uma estrutura de camadas complexas, constituída por uma parede primária fina, inicialmente depositada durante o crescimento das células, que circunda uma parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas (S1, S2 e S3), onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas,

helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra. Tais microfibrilas têm o diâmetro de 10 a 30 nm e são resultantes do empacotamento de 30 a 100 cadeias de celulose estendidas (Silva *et al.*, 2009).

3 Principais componentes das fibras vegetais

3.1 Celulose

A celulose é o principal componente de sustentação das estruturas vegetais, sendo um homopolímero linear, insolúvel, de alta massa molecular, constituído de unidades de β -D-glicopiranosil unidas por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4). As ligações axial \rightarrow equatorial (1 \rightarrow 4), que unem as unidades α -D- glicopiranosil das moléculas de celulose formam uma estrutura plana. Em função da sua estrutura plana e linear as moléculas de celulose podem associar-se umas às outras por meio de ligações de hidrogênio, levando à formação de estruturas cristalinas nas fibras da união de várias cadeias, tornando-a mais resistente à hidrólise em meio ácido e insolúvel em água (BOBBIO; BOBBIO, 1995; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

3.2 Hemicelulose

A hemicelulose corresponde ao grupo de polissacarídeos associados à celulose nas paredes celulares. Tais compostos contêm hexoses e pentoses neutras ao lado de quantidades variáveis de ácidos hexurônicos que contribuem principalmente na rigidez dos vegetais (BOBBIO; BOBBIO, 1995). Dentre os monossacarídeos constituintes das hemiceluloses estão incluídas xilose e arabinose (pentoses), galactose, glicose e manose (hexoses), além do ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galacturônico. A unidade mais abundante nas hemiceluloses é a xilose, que se une por ligações glicosídicas nas posições 1 e 4. A hemicelulose é bastante hidrofílica, contendo considerável grau de ramificação entre suas cadeias, com natureza altamente amorfa e grau de polimerização variando entre menos de 100 a no máximo 200 (YANG; WYMAN, 2008).

3.3 Lignina

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição dos materiais lignocelulósicos. A lignina é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, podendo ser classificada 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. Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (JOHN; THOMAS, 2008).

4 Fracionamento, purificação e modificação das fibras

A obtenção de celulose a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas envolve uma série de processos que têm como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose (lignina-celulose-poliose) por técnicas de pré-tratamento e deslignificação, sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido por polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinações destes, dependendo do grau de separação requerido. O processo químico Kraft é o mais conhecido, e envolve o cozimento (em torno de 160 °C) da matéria-prima em solução de hidróxido e sulfeto de sódio. As polpas de celulose resultantes da polpação apresentam coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sendo utilizados fortes agentes oxidantes (SILVA *et al.*, 2009).

Zuluaga *et al.* (2009) também comprovaram que através de tratamento alcalino em fibras de bananeira, a hemicelulose e a pectina foram removidas das fibras, entretanto, a lignina só foi removida com a adição de clorito de sódio ou

peróxido de hidrogênio. Nam *et al.* (2011), avaliaram o efeito das fibras de coco tratadas em meio alcalino e observaram que tal tratamento afeta a morfologia da superfície das fibras e as propriedades mecânicas em compósitos de polibutileno succinato. As propriedades mecânicas do compósito com a fibra tratada foram significativamente maiores do que o compósito com a fibra sem tratamento e proporcionaram maior adesão interfacial entre fibra-matriz.

Barreto *et al.* (2010) trataram fibras de bananeira com soluções de NaOH (0,25, 0,5 e 1%) a intervalos de temperatura de 60-70 °C, durante 6 h. Após esta etapa, as fibras foram lavadas várias vezes com água destilada para remover o excesso de NaOH. Após secagem das fibras a 60 °C por 24 h as fibras foram mergulhadas em solução aquosa de NaClO (1:1) sob aquecimento de 60 °C durante 4 h. Neste ponto, as fibras apresentaram forte efeito de branqueamento, sendo posteriormente lavados com água destilada até a retirada do NaClO. O tratamento alcalino aumentou a cristalinidade do material devido à remoção parcial da lignina (fase amorfa).

Chattopadhyay *et al.* (2010) também realizaram um tratamento alcalino nas fibras de bananeira. Primeiro as fibras foram lavadas com etanol e benzeno (1:1) a 60 °C por 36 h para retirar as ceras da fibra. Depois as fibras foram tratadas com NaOH 2 N, enxaguadas e depois o pH foi corrigido com solução de HCl e lavadas novamente. Tal tratamento alcalino nas fibras melhorou a interação das mesmas com a matriz de polipropileno assim como a adição do compatibilizante anidrido maleico nos compósitos formados.

Gañán *et al.* (2004) realizaram um tratamento com solução de hidróxido de sódio a 20% (m/m) durante 1 h em fibras de bananeira. Na sequência as fibras foram repetidamente lavadas com água destilada com algumas gotas de ácido acético, depois foram lavadas com água destilada até atingir o pH neutro. As fibras foram secas durante 24 h a 105 ± 5 °C. Para o tratamento de silano, as fibras foram imersas em solução de metanol a 5% (m/m) de silano durante 1,5 h. Em seguida, as fibras foram secas a 105 ± 5 °C durante 24 h. Com aplicação dos tratamentos de superfície tornou-se possível reduzir o comportamento hidrofílico das fibras e melhorar a sua compatibilidade com matrizes poliméricas. Ambos os tratamentos alcalino e de silanização promoveram alterações na composição química da fibra, afetando a tendência hidrofílica dos feixes da fibra e aumentaram a sua estabilidade térmica.

Santiago e Selvam (2007) apresentaram duas propostas de tratamento para fibras, de baixo custo, que envolvem mudanças de grupos funcionais hidroxílicos: um dos tratamentos consistiu na aplicação de água quente a 70 °C por cerca de 30 min, e o outro com a aplicação de detergente em pó aniônico à base de derivados de sódio em fibra de coco. Outro tratamento, proposto por Fermoselli *et al.* (2003) foi a lavagem das fibras com água quente e solução de hipoclorito de sódio ou com plasma frio a fim de aumentar a adesão de fibras de curauá com a matriz polimérica em processos de extrusão.

Segundo Angrizani *et al.* (2006), compósitos de fibras sem tratamento absorvem substancialmente mais água que os compósitos de fibras tratadas, provavelmente devido à remoção da lignina e outros componentes presentes na fibra vegetal, tornando-a mais rugosa, mais irregular e hidrofóbica, diminuindo a interação da superfície da fibra através de seus grupos hidroxila. No entanto, o maior teor de vazios pode levar a uma maior absorção de umidade dos compósitos, pois os poros (vazios) da superfície de corte dos corpos de prova facilitam a entrada da umidade para o interior do compósito, alojando-se nas interfaces fibra/matriz.

Os tratamentos para modificação das fibras lignocelulósicas apresentam grandes vantagens aos compósitos produzidos, porém os tratamentos para a sua obtenção ainda envolvem reagentes fortes em altas concentrações e, além disso, todos eles envolvem produção de grande volume de efluente, o que acaba não justificando um aproveitamento das fibras que são descartadas.

5 Amido

O amido ocorre como grânulos microscópicos nas raízes, nos tubérculos, em algumas frutas e leguminosas e nas sementes dos vegetais. O aquecimento do amido em água provoca o inchamento dos grânulos e forma uma suspensão coloidal de onde se podem isolar dois componentes principais, amilose e amilopectina e a maioria dos amidos é composta por 10-20% de amilose e 80-90% de amilopectina (SOLOMONS, 1996; WHISTLER; DANIEL, 1983). A primeira é composta por uma cadeia linear com mais de 1.000 unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas do tipo α (1→4). A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com 10 a 500 mil unidades de D-glicose ligadas através de ligações α (1→4) e

ramificações em α (1 \rightarrow 6), localizadas a cada 25 a 30 unidades de glicose. Há possibilidades de existirem ramificações em quantidades muito pequenas também na amilose. A molécula de amilose apresenta massa molar bastante elevada (150.000 a 600.000 Da). Na amilopectina, a proporção numérica de ligações α (1 \rightarrow 6) e α (1 \rightarrow 4) é de aproximadamente 1:20. O tamanho das cadeias laterais da amilopectina é variável, mas normalmente a amilopectina possui alta massa molar (1 a 6 milhões Da). As estruturas descritas podem ser representadas por uma estrutura aproximadamente linear para amilose que pode formar “hélices” e uma estrutura ramificada para a amilopectina, como apresentado na Figura 3 (BOBBIO; BOBBIO, 1995; SOLOMONS, 1996).

Variações nas proporções entre estes componentes e, em suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

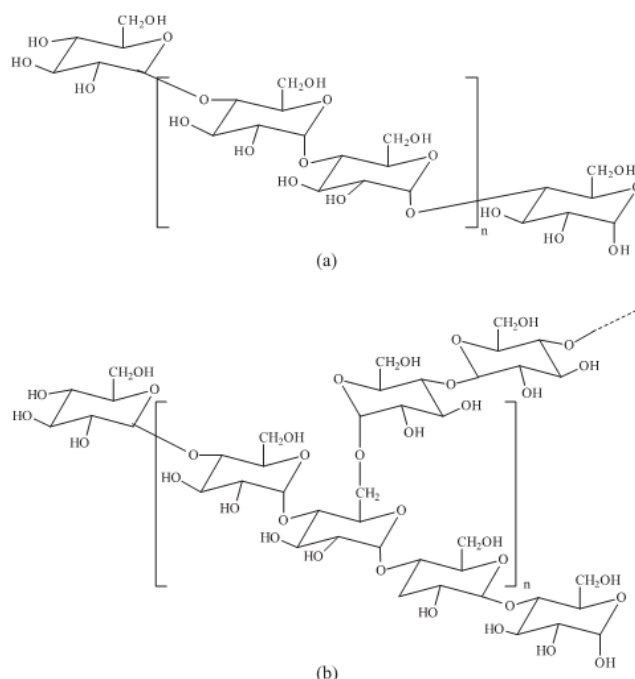


Figura 3 – Estrutura da amilose (a) e da amilopectina (b)

Fonte: Corradini *et al.* (2005).

O amido é praticamente insolúvel em água fria podendo absorver até 30% da sua massa, sem aumentar o volume dos grãos. Quando aquecido, aumenta enormemente a quantidade de água absorvida, o que leva a um aumento do volume do grânulo. Se o aquecimento for prolongado a uma temperatura acima de 100 °C

pode ocorrer a destruição dos grânulos. Enquanto a estrutura da amilopectina hidratada deverá parecer arredondada, a amilose mantém uma estrutura estabilizada pela água, de cadeia espiralada, em cujas voltas podem se acomodar átomos de iodo, ou moléculas de monoglicérides como monoestearato de glicerina ou outras cadeias carbônicas de 16 a 18 átomos, alterando consideravelmente as propriedades do amido. Quando se reduz a temperatura, a viscosidade aumenta ao máximo, levando a geleificação da pasta de amido. Ao se formar o gel, moléculas de amilose poderão se aproximar suficientemente para se unirem e formarem zonas micelares cristalinas, diminuindo o volume e liberando água (sinérese), processo este denominado retrogradação (BOBBIO; BOBBIO, 1995).

Na forma nativa ou natural, o amido apresenta estrutura granular semicristalina. A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não à amilose, que embora seja linear, apresenta uma conformação que dificulta sua associação regular com outras cadeias. Para se obter o amido termoplástico, é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos. Para isso, o amido nativo deve ser aquecido na presença de um plastificante, como água ou glicerol, em temperaturas de 90 a 180 °C. Sob ação de forças de cisalhamento, ele funde obtendo-se um material amorfo, o qual é denominado amido termoplástico (ATP) ou amido desestruturado (BLANSHARD, 1987). O processo de desestruturação ou plastificação pode ser realizado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como extrusoras, injetoras, cilindros, misturadores intensivos etc. Durante o resfriamento, após o processamento ou quando o amido termoplástico é armazenado, ocorre a formação de estruturas cristalinas devido à recristalização da amilopectina e cristalização da amilose, apesar de essa última não apresentar cristalinidade em seu estado nativo. A tendência do amido termoplástico à cristalização afeta diretamente suas propriedades. Nesse sentido, pesquisas têm sido realizadas para entender melhor a relação entre a estrutura e propriedades do amido termoplástico com objetivo de ampliar a sua utilização (WIEDMANN; STROBEL, 1991).

Visando tal objetivo, pesquisadores têm adicionado plastificantes e outros materiais a fim de produzirem materiais biodegradáveis à base de amido. Os plastificantes diminuem a rigidez do material, dando maior flexibilidade, mas para isso os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero. Os plastificantes mais estudados em combinação com os filmes de amido são os polióis, como o

glicerol e o sorbitol, que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes. Outro efeito é o aumento da hidrofiliçidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico (MALI *et al.*, 2004). De acordo com Shimazu, Mali e Grossmann (2007), o glicerol exerce plastificação mais efetiva que o sorbitol, tornando os filmes mais hidrofílicos (por aumentar a sua capacidade de interação com a água) e mais flexíveis. Nesse estudo, os autores verificaram que os plastificantes (em concentrações até 30%) melhoraram a manuseabilidade dos filmes. Outros tipos de aditivos geralmente utilizados são os agentes antimicrobianos, vitaminas, antioxidantes, aromatizantes e pigmentos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Corradini *et al.* (2005) estudaram amidos de milho contendo 72 e 100% de amilopectina que foram convertidos em amidos termoplásticos por processamento em um misturador intensivo a 160 °C, usando glicerol como plastificante. O amido com menor teor de amilopectina apresentou maior viscosidade durante o processamento, que foi atribuída à estrutura da amilose. Os amidos termoplásticos não mostraram diferenças apreciáveis nas propriedades de absorção de água. Amidos termoplásticos com menor teor de amilopectina cristalizaram mais rapidamente do que amostras com 100% de amilopectina. As propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas foram afetadas pela cristalinidade do amido que é função da razão amilose/amilopectina.

Segundo Mali, Grossmann e Yamashita (2010) há um grande potencial de aplicação de materiais biodegradáveis a base de amido devido à abundância e baixo custo deste biopolímero. Em contrapartida, a utilização destes materiais depende da adequação da produção em escala industrial, do estudo da estabilidade ao armazenamento destes materiais, combinados ou não aos alimentos e, principalmente, da continuidade das pesquisas, para que os aspectos negativos e as limitações em relação à produção destes materiais sejam contornados, em especial, a baixa flexibilidade e a baixa estabilidade em condições de elevada umidade relativa.

Olivato, Mali e Grossmann (2006) verificaram que a utilização de embalagens de amido de inhame pode ser uma alternativa para armazenamento de queijo

processado, desde que mais estudos sejam realizados no sentido de aprimorar a embalagem de amido como barreira às trocas de vapor de água.

O amido pode ser empregado na produção de embalagens rígidas, flexíveis e expandidas, desde que combinadas com outros polímeros naturais, sintéticos, fibras e aditivos. Vercelheze *et al.* (2012) desenvolveram bandejas biodegradáveis a partir das misturas de amido de mandioca, fibras de bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas. A adição de fibras e de nanoargilas melhoraram as propriedades mecânicas das bandejas, conferiram certa estabilidade entre as atividades de água (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. A presença das nanoargilas interferiu na expansão das bandejas.

Em compósitos biodegradáveis produzidos com amido de mandioca, fibras do bagaço de cana e álcool polivinílico (PVA) e obtidos por extrusão, a adição de PVA em proporções elevadas (40%) aumentou o índice de expansão e levou a uma diminuição significativa na adsorção de água. A adição da fibra em níveis baixos melhorou a resistência à água, mas em níveis elevados, resultou em materiais mais densos e com aspecto amarelado. As propriedades mecânicas dos compósitos foram afetadas pela umidade relativa de armazenamento e formulação. Em geral, com a umidade relativa aumentada, a resistência mecânica diminuiu. Em alta umidade relativa (90%), a adição de fibra em proporções elevadas, resultou num efeito de reforço (MALI *et al.*, 2010).

Debiagi *et al.* (2010) estudaram compósitos biodegradáveis expandidos produzidos via extrusão, a partir da mistura de amido de mandioca, glicerol (plastificante) e fibra de aveia e cana-de-açúcar. A adição das fibras não afetou significativamente a expansão dos compósitos, a densidade e o índice de absorção de água, porém diminuiu o índice de solubilidade de água dos materiais, o que é uma vantagem, favorecendo a utilização das fibras no reforço dos compósitos. A adição de fibras levou ao escurecimento das amostras.

Não foram encontrados na literatura consultada trabalhos utilizando fibras extraídas do pseudocaule da bananeira na produção de bandejas biodegradáveis à base de amido.

6 Ácido cítrico

O ácido cítrico (CA) é um ácido orgânico com três grupos carboxílicos (Figura 4) que ocorre naturalmente em frutas como limão e laranja e é geralmente classificado como aditivo alimentar seguro. Assim, ele pode ser utilizado em materiais em contato com alimentos. A adição de CA diminui a umidade de absorção e reduz a permeabilidade ao vapor de água em filmes de amido. Também melhora a resistência à tração e a estabilidade térmica além de atuar como plastificante para o amido, promover a hidrólise do amido por abaixamento do pH e ser um agente reticulador (MENZEL *et al.*, 2013; OLIVATO *et al.*, 2012; OLSSON *et al.*, 2013).

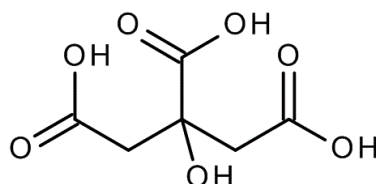


Figura 4 – Fórmula do ácido cítrico (CA)

O ácido cítrico pode reagir com todos os três grupos hidroxilas no monômero anidroglicose e com o grupo hidroxila da extremidade da redutora da cadeia. Possíveis estruturas de ésteres formados entre o CA e amido são discutidas em detalhe por Bleier e Klaushofer (1983). Uma reação de esterificação entre o amido e o CA poderia resultar em CA mono-, di-, e tri-ésteres. Di-ésteres podem ser formados quer intermolecularmente entre duas moléculas de polímero ou intramolecularmente dentro da mesma molécula de polímero. Uma reticulação intermolecular entre duas macromoléculas, obviamente, aumenta o peso molecular. Para a di-esterificação intramolecular a formação de um di-éster no mesmo monômero de anidroglicose, entre dois monômeros anidroglicose vizinhos, ou dentro a mesma molécula de polímero são estericamente possíveis, mas isto não leva a reticulação (MENZEL *et al.*, 2013).

A probabilidade de tri-ésteres é duvidosa. Mas existe a ocorrência de regiões altamente substituídas e regiões fracamente substituídas no amido. As reações de esterificação ocorrem principalmente em torno dos pontos de ramificação da amilopectina (BLEIER; KLAUSHOFER, 1983).

Uma reação concorrente para a reticulação do amido pela adição do CA é a hidrólise do amido devido à diminuição do pH. O alto teor de umidade aumenta a taxa de hidrólise. Além disso, a temperatura elevada, elevada concentração de CA, e baixo pH aumentar a taxa de degradação do amido (MENZEL *et al.*, 2013).

Menzel *et al.* (2013) observaram que não é necessária uma temperatura elevada para promover a reticulação do amido com CA (70 °C). No entanto, o grau de reticulação aumentou com a temperatura mais elevada, pelo menos para filmes com 30 ppc de CA. Além disso, verificou-se que o amido foi degradado tanto na secagem e cura quanto na presença de CA e cura a 150 °C a qual resultou em hidrólise grave.

Segundo Olsson *et al.* (2013) a hidrólise, promovida pelo ácido cítrico no amido leva a uma redução no peso molecular do amido a um pH baixo e uma temperatura elevada, porém em alto teor de umidade. Se os filmes de amido forem secos a uma temperatura baixa, de modo a remover a maioria da água antes da cura, onde a reação de reticulação ocorre, uma maior eficiência da reação ocorre sem excessiva hidrólise, resultando num peso molecular mais elevado. A adição de ácido cítrico a filmes de amido plastificado por glicerol resultou em mais baixos coeficientes de difusão e menor teor de umidade sobre o toda a faixa de umidade relativa (25-90%)

Estes tratamentos de esterificação também podem ocorrer na celulose conferindo propriedades de secagem suave para o algodão e o tecido tratado possui retenção de força superior ao obtido por meio de tratamento com agentes de reticulação por eterificação. Para que a reticulação ocorra, qualquer combinação de dois ou três dos grupos hidroxila nas carbonilas do ácido pode reagir com a celulose. (MORRIS; CATALANO; ANDREWS, 1995; VUKUŠIĆ *et al.*, 2011). O ácido cítrico também já foi avaliado por Vukušić *et al.* (2011) no tratamento de amaciamento de tecidos de algodão, porém o mesmo provocou amarelamento no tecido, mas foi efetivo como agente antibacteriano.

7 Extrusão

A extrusão é definida como um processo no qual o material é empurrado através de um orifício (molde) ou matriz por meio de uma rosca. As extrusoras

consistem em um ou mais parafusos num corpo cilíndrico de metal ligado a um motor de acionamento. Um funil em uma extremidade é usado para alimentar as matérias-primas, enquanto que uma matriz do outro lado dá forma ao produto. Do ponto de vista de fenômeno de transporte, o processo de extrusão pode ser a combinação de vários processos incluindo: fluxo do fluido, calor e transferência de massa, mistura, cisalhamento, redução do tamanho da partícula, fusão, texturização, plastificação, formação e formato (KARWE, 2003).

A habilidade das extrusoras para o processamento de biopolímeros e misturas de ingredientes a temperaturas e pressão relativamente altas, (ex.: 250 °C e 25 MPa) com alta taxa de cisalhamento e baixa umidade (10 a 40%), leva a uma variedade de rápidas e eficientes reações químicas e variações funcionais do material extrudado. A habilidade do sistema de extrusão para realizar uma série de operações unitárias continuamente leva a uma economia com espaço e energia enquanto aumenta a produtividade. Tal produção eficiente, combinada com a habilidade de diversificar o formato dos extrudados, permite uma ampla aplicação: desde a produção de cereais matinais, alimentos pré-cozidos ou modificados, até a obtenção de compósitos (MOSCICKI, 2011).

Clímaco; Becker; Balzer (2009) avaliaram as propriedades dos compósitos de polipropileno (PP) com adição de fibras de bananeira tratadas com NaOH no processo de mercerização (tratamento das fibras com NaOH para diminuir as zonas amorfas da celulose). As fibras foram extraídas do pseudocaule da bananeira, tratadas com NaOH e incorporadas na proporção de 10% em volume em um compósito de PP pelo processo de extrusão. Foram avaliadas as propriedades de absorção de água, resistência ao impacto e resistência à tração. A utilização de fibras extraídas do pseudocaule da bananeira tratadas por mercerização mostraram-se como mais uma alternativa na forma de fibra como reforço para a produção de compósitos de PP, pois se observou um aumento na resistência ao impacto e na resistência à tração e diminuição na absorção de água.

Galdeano e Grossmann (2005) avaliaram os tratamentos para modificações de fibras que normalmente utilizam soluções químicas, em duas ou mais etapas de processamento com lavagem exaustiva do material, gerando resíduos poluentes. Com o objetivo de reduzir custo e trabalho e simplificar tais processos, realizaram um tratamento de extrusão reativa, numa única etapa, combinando calor, pressão, cisalhamento mecânico, juntamente com peróxido de hidrogênio em meio alcalino

(NaOH). Os melhores resultados foram obtidos com 7% de peróxido de hidrogênio, 32% de umidade, a 90 °C. As cascas de aveia modificadas tiveram 70% de aumento na retenção de água e 55% de expansão nos extrudados. Com este tratamento, foi possível obter um alto teor de fibras no produto (80%) e coloração clara, apresentando a vantagem de não gerar resíduos e um curto tempo de reação.

8 Considerações finais

Os estudos apresentados nesta revisão bibliográfica, envolvendo pseudocaule de bananeira e amido obtidos a partir de fontes vegetais, mostram que tais materiais são promissores para a produção de bandejas biodegradáveis, devido às melhorias nas propriedades mecânicas que podem proporcionar ao compósito obtido. Visando obter um compósito com menor impacto ambiental, o objetivo da presente pesquisa foi utilizar o resíduo obtido do pseudocaule de bananeira na produção de bandejas biodegradáveis “in natura” com secagem ao sol e analisar os resultados obtidos (Capítulo 3). Além disso, a pesquisa também constatou que, pelo fato do RFPB presente no pseudocaule ser hidrofílica, houve a necessidade de se realizar um tratamento físico-químico, conforme descrito no Capítulo 4, para melhorar as propriedades de absorção de água da fibra e também de reforço.

Torna-se interessante, portanto, avaliar para o tratamento do RFPB, um processo de extrusão reativa em peróxido alcalino e ácido cítrico, sem gasto excessivo de reagente e nem de água, como os tratamentos utilizados até então, para obtenção de fibras. Tratamentos estes que envolvem o uso de reagentes fortes, em altas concentrações e produzem grande volume de efluente, o que acaba não justificando um aproveitamento das fibras.

9 Referências bibliográficas

AACC. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. Dietary Fiber Definition Comm. All dietary fiber is fundamentally functional. **Cereal Foods World**, v. 48, p. 128–31, 2003.

ANGRIZANI, C. A.; VIEIRA, C. A. B.; ZATTERA, A. J.; FREIRE, E.; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento

químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006. p. 1-11.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M-A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n.10, p.1770-1775, oct. 2008.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BARRETO, A. C. H.; COSTA, M. M.; SOMBRA, A. S. B.; ROSA, D. S.; NASCIMENTO, R. F. MAZZETTO, S. E.; FECHINE, P. B. A. Chemically Modified Banana Fiber: Structure, Dielectrical Properties and Biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, p. 523–531, 2010.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1939-1946, oct. 2008.

BILBA, K.; ARSENE, M.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 58-68, 2007.

BLANSHARD, J.M.V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch: properties and potentials**. New York: John-Wiley, cap. 2, 1987. p. 16.

BLEIER, J. KLAUSHOFER, H. Versuche zur aufklärung der struktur von citratstärken. 2. Mitteilung. Strukturmodelle einzelner citronensäureester der amylose und des amylopektins. **Starch – Stärke**, v. 35, p. 12-15, 1983.

BOBBIO; P. A.; BOBBIO, F. O. **Química do processamento de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1995. p. 69-71.

CHAMPION, J. **El plátano**. Barcelona: Blume, 1968. 247p.

CHATTOPADHYAY, S. K.; KHANDAL, R. K.; UPPALURI, R.; GHOSHAL, A. K. Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Maleic Anhydride-g-Polypropylene Compatibilized and Chemically Modified Banana-Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 1731–1740, 2010.

CLÍMACO, A. R.; BECKER, D.; BALZER, P.S. Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades do compósito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009. Não paginado.

COELHO, R. R. P.; MATA, M. E. R. M. C.; BRAGA, M. E. D. Alterações dos componentes nutricionais do pseudocaule da bananeira quando processado visando sua transformação em palmito. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 3, n.1, p. 21-30, 2001.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, oct./nov. 2005.

DALL'ALBA, V.; AZEVEDO, M. J. Papel das fibras alimentares sobre o controle glicêmico, perfil lipídico e pressão arterial em pacientes com diabetes melito tipo 2. **HCPA**, v. 30, n. 4, p. 363-371, 2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010. p.117-118.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 6, p. 1522-1529, nov./dez. 2010.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Production of banana in the world - 2012**. Disponível em:<<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 19 jul. 2015.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, Londrina, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FÁVARO, S. L.; LOPES, M. S.; OLIVEIRA, F.; RADOVANOVIC, E. **Preparação de compósitos de polietileno pós-consumo com fibras de sisal e estudo de suas propriedades físico-químicas e morfológicas**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006. p.4013-4022.

FERMOSELLI, K. K. G.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M.-A.; SALLES, C. L. Tratamento superficial de fibras curauá para reforço de compósitos com polímeros. In: CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNICAMP, 11., 2003, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2003. p. 96.

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of treatment with alkaline hydrogen peroxide associated with extrusion on color and hydration properties of oat hulls. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 63-72, jan. 2005.

GALISTEO, M.; DUARTE, J.; ZARZUELO, A. Effects of dietary fibers on disturbances clustered in the metabolic syndrome. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 19, p. 71-84, 2008.

GAÑÁN, P.; CRUZ, J.; GARBIZU, S.; ARBELAIZ, A.; MONDRAGON, I. Stem and Bunch Banana Fibers from Cultivation Wastes: Effect of Treatments on Physico-Chemical Behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 1489–1495, 2004.

GONÇALVES FILHO, L. C. **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização**. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – Univille, Joinville, 2011.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcoólise de óleos vegetais, **Portal do Biodiesel**, Governo Federal, p. 28-33, 2006. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Co-produtosPreparoCompósitos6.pdf>>. Acesso em: 30 mai. 2012

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal de culturas temporárias e permanentes**. v. 40. Rio de Janeiro: IBGE, 2013. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_\[anual\]/2013/pam2013.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2013/pam2013.pdf)>. Acesso em: 19 julho 2015.

IOM. INSTITUTE OF MEDICINE; FNB. FOOD AND NUTRITION BOARD. Dietary reference intakes: proposed definition of dietary fiber. Washington, DC: National Academies Press, 2001.

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 583-595, 2012.

JAYARAMAN, K.; Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 367-374, 2003.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, fev. 2008.

KARWE, M. V. Food extrusion. In: BARBOSA-CONOVAS, G. V.; JULIANO, P. (Eds.). **Food and agricultural engineering resources**. Encyclopedia of life support systems. Oxford, UK: EOLSS Publishers, 2003. p. 545-563.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 783-788, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MALI, S.; DEBIAGI, 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.

MANICA, I. **Fruticultura tropical 4**, Banana. Porto Alegre: Cinco Continentes, 1997. 485p.

MENZEL, C.; OLSSON, E.; PLIVELIC, T. S.; ANDERSSON, R.; JOHANSSON, C.; KUKTAITE, R.; JÄRNSTRÖM, L.; KOCH, K. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. **Carbohydrate Polymer**, v. 96, p. 270– 276, 2013.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.

MOREIRA, R.S. **Banana: Teoria e prática de cultivo**. Campinas: Fundação Cargill, 1999.

MORRIS, N. M.; CATALANO, E. A.; ANDREWS, B. A. K. FT-IR Determination of degree of esterification in polycarboxylic acid cross-link finishing of cotton. **Cellulose**, v. 2, p. 31-39, 1995.

MOSCICKI, L. **Extrusion-cooking techniques: applications, theory and sustainability**. Weinheim-Germany: Wiley-VCH, 2011. 215p.

NAM, T. H.; OGIHARA, S.; TUNG, N. H.; KOBAYASHI, S. Effect of alkali treatment on interfacial and mechanical properties of coir fiber reinforced poly (butylene succinate) biodegradable composites. **Composites: parte B**, v. 42, p. 1648–1656, 2011.

NOGUEIRA, R. M. **Utilização de pseudocaule de bananeira como cobertura morta de solos cultivados com laranjeira lima (*Citrus sinensis* Osbeck) e mamoeiro (*Carica papaya* L.) sob manejo orgânico de produção**. 2006. 92f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Instituto de Agronomia Curso de pós-graduação em Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

OLIVATO, J. B.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeito de embalagem biodegradável de amido no armazenamento de queijo processado. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 27, n. 1, p. 81-88, jan./mar. 2006.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILK, A. P.; YAMASHITA, F. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 159-164, 2012.

OLIVEIRA, A. L. P. **Extração e caracterização de constituintes da bananeira 'Dwarf Cavendish'**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

OLSSON, E.; HEDENQVIST, M. S.; JOHANSSON, C.; JÄRNSTRÖM, L. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 765– 772, 2013.

PAPATHANASOPOULOS, A.; CAMILLERI, M. Dietary fiber supplements: effects in obesity and metabolic syndrome and relationship to gastrointestinal functions. **Gastroenterology**, v. 138, p. 67-72, 2010.

PORTAL SÃO FRANCISCO. Bananeira – classificação botânica. Disponível em: <<http://www.pportalsaofrancisco.com.br/alfa/bananeira/bananeira-3.php#ixzz1x4F80pb2>>. Acesso em: 06 jun. 2012.

PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J. M. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on Mater-Bi® and cellulose fibres. **Polymers for Advanced Technologies**, v.14, n.11-12, p.749-756, 2003.

SANTIAGO, B. H.; SELVAM, P. V. P. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. **Revista Analytica**, n. 26, dez. 2006/jan. 2007.

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, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SILVA, F. A. **Tenacidade de materiais compósitos não convencionais – fibras naturais**. 2004. 234f. Tese – PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, 2004. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5271@1>. Acesso em: 07 jun. 2012.

SILVA, R.; CARVALHO, G. M.; MUNIZ, E. C.; VIDOTTI, G. J.; RUBIRA, A. F. Sulphonated poly(ethylene terephthalate)/poly(3-hydroxy butyrate) blends: miscibility, thermal behavior, and specific interactions., **e-Polymers**, n. 143, nov. 2007.

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

ŠIMKOVIC, I. Review: What could be greener than composites made from polysaccharides? **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 759-762, 2008.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção da polpa celulósica a partir do engaço de bananeira**. 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Ciência e Tecnologia das Madeiras) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, Piracicaba, 2001.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. 6. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC S.A., 1996. p. 388-389.

SOUZA, R.; ANDRADE, C. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.10, n.1, p.24-30, 2000.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERREIRO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **Food Science and Technology**, v. 42, p. 168-173, 2009.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302-1310, 2012.

VUKUŠIĆ, S. B.; GRGAC, S. F.; BUDIMIR, A.; KALENIĆ, S. Cotton textiles modified with citric acid as efficient antibacterial agent for prevention of nosocomial infections. **Croatian Medical Journal**, v. 52, p. 68-75, 2011.

WHISTLER, R.L.; DANIEL, J.R. Starch. In: **Encyclopedia of chemical technology**, v. 21, p. 492, Kirk Othmer, New York, 1983.

WIEDMANN, W.; STROBEL, E. Compounding of Thermoplastic Starch with Twin-screw Extruders - **Starch/Stärke**, v. 43, n. 4, p.138 -145, 1991.

YANG, B.; WYMAN, C. E.; Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water. **Bioresour Technology**, v. 99, n.13, p.5756-5762, 2008.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J. L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 51-59, 2009.

Capítulo 2

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUCAULE DE BANANEIRA

Resumo

Dentre as fibras naturais de crescimento rápido, a utilização dos resíduos da cultura da bananeira torna-se interessante, pela grande produtividade desse fruto no Brasil e pela grande quantidade de resíduos gerados após a colheita do fruto. O pseudocaule é um resíduo rico em fibras e pode ser utilizado como reforço na produção de materiais compósitos biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi obter o resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) para futura utilização do mesmo como reforço em embalagens biodegradáveis de amido e também avaliar através das propriedades funcionais, possíveis aplicações do resíduo em alimentos. O RFPB foi extraído de pseudocaules de bananeira cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), cortados na base rente ao chão, que em seguida, foram recortados em pedaços de aproximadamente 20 mm x 5 mm, dispostos em bandejas plásticas e secas ao ar por aproximadamente uma semana. Após a secagem foram moídas para obter um tamanho de partícula entre 180 a 300 µm. Foi realizada a caracterização do RFPB “in natura” quanto à composição centesimal: teor de açúcares solúveis, lignina, hemicelulose e celulose; microscopia eletrônica, e quanto às suas propriedades funcionais. O rendimento do RFPB foi de 5-6 kg de RFPB seco/100 kg de RFPB úmido, com pH entre 5-6. Os teores de celulose, hemicelulose e lignina foram de 29,91, 14,42 e 5,34% respectivamente. Fibra alimentar insolúvel de 43,79% e fibra alimentar solúvel de 4,20%. Teor de lipídios de 0,86%, carboidratos 18,08%, proteína total de 6,80%, cinzas 16,68%, onde os principais componentes foram minerais de K e Ca. Com esta composição e boas propriedades funcionais o RFPB torna-se um ingrediente interessante tanto para produtos alimentícios para uma dieta a base de fibras quanto para uma possível aplicação como reforço em bandejas biodegradáveis de amido de mandioca.

Palavras-chave: Embalagens biodegradáveis, Pseudocaule da bananeira, Fibras, Reforço

1 Introdução

O pseudocaule de bananeira apresenta-se como um excelente material fibroso para ser utilizado como reforço em embalagens, por ser obtido da fruteira mais cultivada no mundo (FAO, 2012), sendo o Brasil o quinto maior produtor, com aproximadamente sete milhões de toneladas produzidas em 2013 (IBGE, 2013). A maior produção está na região Nordeste, correspondendo a 34,26% da produção nacional.

A bananeira é um vegetal herbáceo que gera grande volume de resíduo após a colheita. Estes resíduos permanecem nos campos favorecendo o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e de animais peçonhentos (GONÇALVES FILHO, 2011). O pseudocaule da bananeira representa até 75% dos resíduos da bananicultura. Para cada tonelada de fruto colhido, 100 kg do fruto são rejeitados e aproximadamente 4 toneladas de resíduos lignocelulósicos são gerados, sendo 3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaços, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas (GONÇALVES FILHO, 2011).

Portanto, a quantidade de pseudocaule obtida da cultura da banana é em torno de 21 milhões de toneladas ao ano no Brasil, tornando este resíduo uma interessante fonte de fibras que podem ser utilizadas tanto para fins alimentícios quanto para reforço de matrizes poliméricas. As fibras obtidas da bananeira são brancas, finas, moles e lustrosas, podendo ser usadas como matéria-prima para produção de sacolas, cordas, jogos de mesas etc. (SILVA, 2004). Vários autores já a reportaram por melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos (BALZER *et al.*, 2007; BILBA, ARSENE; OUENSANGA, 2007; JANDAS, MOHANTY; NAYAK, 2012).

O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar o resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB), para utilização do mesmo como reforço em embalagens biodegradáveis de amido, visando um baixo impacto ambiental e também avaliar através das propriedades funcionais, possíveis aplicações do resíduo em alimentos.

2 Material e métodos

2.1 Material

Nesse trabalho, foi utilizado o resíduo fibroso de pseudocaule de bananeira, cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), coletado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procópio (Figura 1). Todos os reagentes utilizados nas análises apresentavam grau de pureza analítico.



Figura 1 – Bananeira, cultivar Nanica (*Musa cavendishii*)

2.2 Métodos

2.2.1 Obtenção do RFPB

Os pseudocaules foram cortados rente ao chão e foram descartadas as folhas externas que apresentavam sujidades. Os pseudocaules foram cortados em discos de 20 mm, que por sua vez foram cortados no sentido longitudinal em pedaços de 5 x 5 mm, pesados e dispostos em bandejas plásticas e secos ao sol por sete dias como mostra a Figura 2 (a, b, c, d, f e g).



Figura 2 – Etapas da obtenção do RFPB

Na sequência, foram colocados em estufa de circulação forçada de ar (Marconi MA 035, Brasil) por 3 h a 60 °C para secagem final (umidade inferior a 10% - base úmida) e homogeneização do material. Após a secagem o resíduo foi moído em moinho de bancada (modelo IKA-A 11, Basic Mill, Brasil) e peneirado para padronização do tamanho da fibra (180 a 300 µm) como mostrado na Figura 2 (h).

2.2.2 Caracterização do RFPB

2.2.2.1 Caracterização físico-química do RFPB

2.2.2.1.1 Composição centesimal

O resíduo fibroso foi caracterizado quanto aos seus teores de fibra alimentar insolúvel e fibra alimentar total (AOAC – método 991.43, 1994 e AACC 32-7, 1995), lipídios (IAL, método 032/IV, 2005), proteína total (IAL, método 036/IV, 2005), cinzas (IAL, método 018/IV, 2005), umidade (IAL, método 012/IV, 2005). Fibras solúveis foram determinadas pela diferença entre Fibra Total e Fibra Insolúvel. Carboidratos foram determinados pela fórmula $\text{Carboidratos} = [100 - (\text{Umidade} + \text{cinzas} + \text{lipídios} + \text{proteínas} + \text{fibra alimentar total})]$.

2.2.2.1.2 Composição de minerais

O resíduo fibroso foi caracterizado quanto à presença dos principais minerais presentes em análise foliar de plantas segundo a metodologia de Malavolta, Vitti e Oliveira (1997) e foram realizadas pelo Laboratório Terra – Análises Agropecuárias (Goiânia – Brasil). As análises para determinação de cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês, zinco e potássio foram realizadas num Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, modelo AANALYST 200 (EUA) e para determinação de nitrogênio utilizou-se um Espectrofotômetro de Absorção Molecular FEMTO, modelo 660 S (Brasil). As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.1.3 pH

Amostras do RFPB pesando 10 g foram adicionadas a 100 mL de água destilada e homogeneizadas. A suspensão permaneceu em repouso até a precipitação do resíduo, então foram realizadas as leituras de pH em potenciômetro digital, previamente calibrado com as soluções tampão (IAL, 2008). A análise foi realizada em triplicata.

2.2.2.1.4 Açúcares solúveis

Os açúcares solúveis presentes foram determinados de acordo com Seibel e Beléia (2008). Os açúcares solúveis foram extraídos das amostras (500 mg) com solução de etanol (80%) por 20 min a 80 °C em banho-maria (Marconi-MA 127-Brasil), com agitação eventual. O material foi centrifugado a 8000 x g por 15 min em centrífuga de bancada (Boeco U-32, Alemanha) e o precipitado foi seco em estufa a 60 °C por 12 h e pesado. As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.1.5 Determinação de lignina, celulose e hemicelulose

Para determinação dos constituintes da parede celular (celulose, hemicelulose, lignina) do RFPB foi utilizado o método de Van Soest e Wine (1967, 1968) (detalhado no Anexo 1), utilizando embalagens de polipropileno (Spunbond) para acondicionamento das amostras durante as análises.

2.2.2.1.6 Densidade aparente

A densidade aparente do RFPB foi determinada de acordo com a ASTM D-1895 (2010) com algumas modificações. O resíduo fibroso foi colocado numa proveta de 250 mL, até completar 50 g. O volume foi medido após leves batidas da proveta para acomodação do resíduo sem que houvesse compactação. As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.1.7 Cor

As medidas de cor das amostras foram determinadas usando um colorímetro portátil Croma Meter CR-400 (Japão). A escala CIE-Lab foi empregada para medidas de cor. 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. A variação total de cor (ΔE) foi calculada utilizando como referência as medidas de cor das bandejas controle (padrão) a partir da Equação 1:

$$\Delta E = [(L^*_{amostra} - L^*_{padrão})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{padrão})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{padrão})^2]^{0,5}$$

(Equação 1)

2.2.2.2 Propriedades funcionais do RFPB

2.2.2.2.1 Capacidade de absorção de água (CAA)

Um grama de amostra foi misturado com 10 mL de água destilada a temperatura ambiente em tubos de centrífuga, previamente pesados, que foram continuamente agitados (75 rpm) durante 30 min em mesa agitadora (Quimis – Q 225M, Brasil) e, em seguida, centrifugados a 3000 rpm por 10 min em centrífuga de bancada (Boeco U-32, Alemanha). O sobrenadante de cada tubo foi descartado e o sedimento úmido pesado. A CAA foi obtida através da razão entre a massa de água no sedimento úmido e a massa da matéria seca, sendo expresso em gramas de água absorvida/grama de matéria seca (VÁZQUEZ-OVANDO *et al.*, 2009).

2.2.2.2.2 Capacidade de absorção de óleo (CAO)

A CAO foi determinado como a capacidade de absorção de água, substituindo-se a água por óleo de soja comercial (VÁZQUEZ-OVANDO *et al.*, 2009).

2.2.2.2.3 *Volume de intumescimento (VI)*

Um grama de amostra foi misturado com 20 mL de água destilada em proveta de 100 mL. A suspensão foi continuamente agitada por 2 h com barra magnética e posteriormente deixada em repouso por 18 h para atingir a hidratação de equilíbrio e completa decantação. As análises foram realizadas em triplicata e o volume ocupado pela amostra na proveta foi denominado volume de intumescimento e foi expresso em mL/g de matéria seca (SEIBEL; BELÉIA, 2009).

2.2.2.2.4. *Capacidade emulsificante (CE)*

Um grama de amostra e 50 mL de água destilada foram homogeneizados por 30 s, e em seguida foi adicionado óleo de soja a uma taxa de 10 mL/min com emprego de um agitador (Quimis Q 225M, Brasil) a 300 rpm. O ponto de inversão de fase foi registrado visualmente com a liquefação da emulsão. A capacidade emulsificante foi calculada como a massa de óleo emulsificado por grama de amostra. As análises foram realizadas em triplicata (SEIBEL; BELÉIA, 2009).

2.2.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As imagens das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. A seguir as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do RFPB

O volume de resíduo gerado pelo pseudocaule na cultura da banana é grande, porém estes resíduos apresentam alto teor de água, com rendimento de 5-6

kg de RFPB seco/100 kg de RFPB úmido. O pH do resíduo empregado neste trabalho apresentou valores entre 5,0 e 6,0.

A morfologia da superfície longitudinal do RFPB pode ser observada através das micrografias (Figura 3) e pode-se perceber que os feixes de fibras estão unidos e formam uma estrutura empacotada de celulose, hemicelulose e lignina. Além dessas substâncias, Fung, Yuen e Liong (2010) relataram que as fibras no seu estado nativo contêm ceras e outras substâncias como pectina, que formam uma espessa camada exterior lisa. Percebe-se a presença de grânulos de amido entre os feixes de fibra na imagem acima e à direita.

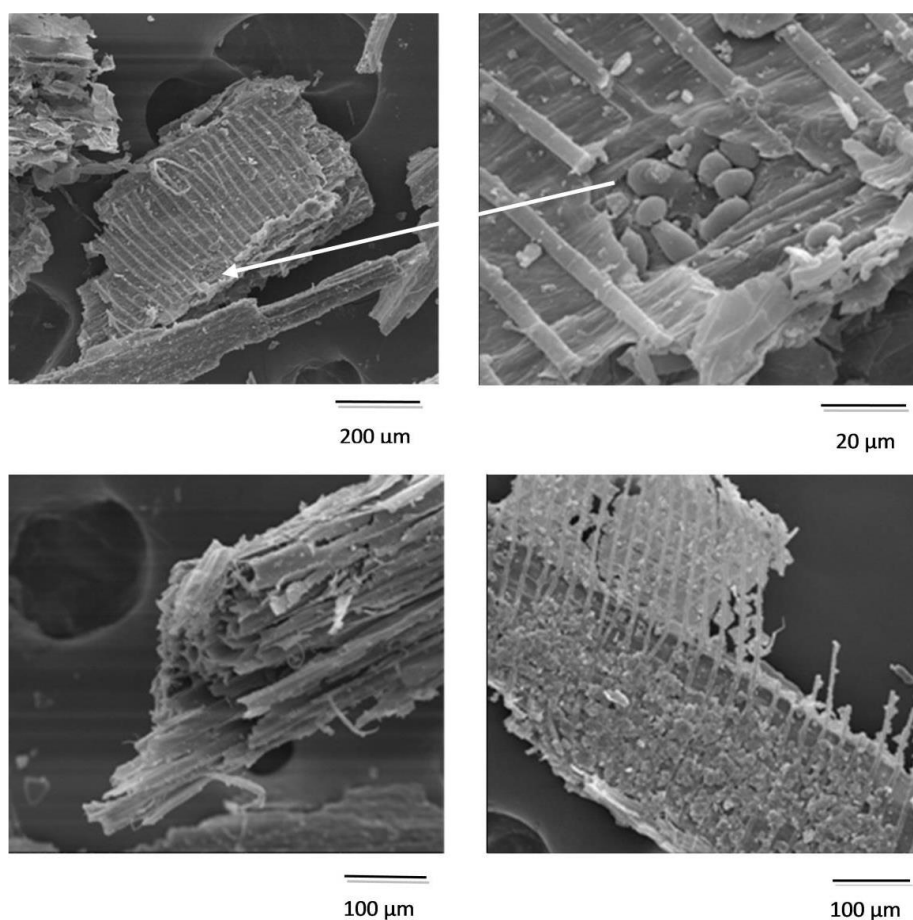


Figura 3 – Micrografias do RFPB (200 μm - 400x; 20,0 μm – 3.000x; 100 μm – 800x)

Na Tabela 1, estão os dados da composição centesimal dos componentes do RFPB. Nas fibras insolúveis, a celulose correspondeu a $29,91 \pm 1,04\%$, valor inferior aos 44% encontrado por Gonçalves Filho (2011), mas próximo ao valor de 37% determinado por Oliveira *et al.* (2007) e de 34,5% observado por Cordeiro *et al.*

(2004). De acordo com Gomes, Visconte e Pacheco (2013), a fibra lignocelulósica, por ser um material heterogêneo, pode apresentar grande variação na composição química, até mesmo em se tratando de uma mesma espécie, e tais variações podem ocorrer em função da idade da planta, de fatores genéticos e ambientais.

Tabela 1 – Composição centesimal do RFPB

| Componente | Conteúdo (% base seca) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Carboidratos | 18,08±0,5 |
| Fibra alimentar total | 47,99±0,00 |
| Fibra alimentar insolúvel | 43,79±0,00 |
| { Celulose | 29,91 ± 1,04 |
| { Hemicelulose | 14,42 ± 0,54 |
| { Lignina | 5,34 ± 0,47 |
| Fibra alimentar solúvel | 4,20±0,00 |
| Lipídios | 0,86±0,01 |
| Proteína total | 6,80±0,59 |
| Resíduo mineral fixo - cinzas | 16,68±0,05 |
| Umidade (105 °C) | 9,58±0,06 |
| Valor calórico total | 107,26 kcal |

Média ± desvio padrão.

A fração de hemicelulose encontrada foi de 14,42 ± 0,54%, próximo ao encontrado por Gonçalves Filho (2011), que foi de 16,5 ± 3,5% para a mesma espécie de bananeira. O valor encontrado neste trabalho foi inferior ao observado por Cordeiro *et al.* (2004) para bananeira *M. acuminata* (25,30 ± 0,30%).

A fração de lignina correspondeu a 5,34 ± 0,47%, valores iguais aos encontrado por Joseph *et al.* (2002) e próximos aos encontrados por Gonçalves Filho (2011), de 8,07 ± 2,11%. Valores entre 12 e 21% já foram encontrados para outras espécies (CORDEIRO *et al.*, 2004; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; GUIMARÃES *et al.*, 2009).

Variações nos valores também se devem ao fato de que a maioria das pesquisas não apresentam em suas metodologias as considerações relativas à localização da plantação, espécie, tamanho da planta, tipo de solo, condições climáticas, idade de planta e outros parâmetros que podem favorecer a diferenciação entre amostras de uma mesma espécie de planta. A metodologia empregada na determinação de celulose, lignina e hemicelulose nestes trabalhos também podem levar a variações nas medidas.

As frações solúveis e insolúveis das fibras alimentares apresentaram diferenças em sua funcionalidade tecnológica e efeitos fisiológicos. São atribuídas às fibras solúveis a capacidade de aumentar a viscosidade e reduzir a resposta glicêmica e de colesterol no plasma, e às fibras insolúveis são caracterizadas pela sua porosidade, baixa densidade e, pela sua capacidade de aumentar o volume fecal e diminuir o trânsito intestinal (DALL'ALBA; AZEVEDO, 2010; ELLEUCH *et al.*, 2011).

Pelo alto teor de fibra insolúvel na composição do RFPB (44%), também comprovado por Aziz *et al.* (2011) de 64,49% (*Musa acuminata*), a torna um bom ingrediente na obtenção de alimentos ricos em fibras e que ajudam a promover o controle da obesidade e colesterol.

O teor de cinzas de 16,68% foi menor que o valor encontrado por Oliveira *et al.* (2007), que foi de 22,55%, porém o conteúdo de proteína (6,8%) encontrado neste trabalho foi superior aos 2,6% que os autores encontraram para a mesma espécie de bananeira.

A concentração de minerais presentes no RFPB estão na Tabela 2.

Tais minerais são essenciais ao desenvolvimento das plantas. De acordo com Cordeiro *et al.* (2004) e Oliveira *et al.* (2007) os minerais encontrados na fibra de bananeira em maiores concentrações são: potássio (K), cálcio (Ca), embora as quantidades encontradas neste trabalho sejam bem inferiores às relatadas por estes autores de 33,40 e 22,25% respectivamente para potássio e 7,50% e 3,05% respectivamente para o cálcio.

As menores concentrações de minerais talvez se deva ao fato das plantas utilizadas neste trabalho não terem sofrido adubação.

Tabela 2 – Minerais presentes no RFPB

| Componente | Concentração (% base seca) |
|-------------------|-----------------------------------|
| Nitrogênio (N) | 1,33 ± 0,06 |
| Fósforo (P) | 0,2 ± 0,01 |
| Potássio (K) | 5,27 ± 0,06 |
| Cálcio (Ca) | 1,59± 0,02 |
| Magnésio (Mg) | 0,60 ± 0,01 |
| Enxofre (S) | 0,11 ± 0,01 |
| Boro (B) | 0,00013 ± 0,00 |
| Cobre (Cu) | 0,0001 ± 0,00 |
| Ferro (Fe) | 0,03 ± 0,00 |
| Manganês (Mn) | 0,02 ± 0,00 |
| Zinco (Zn) | 0,005 ± 0,00 |

Fonte: Laboratório Terra, Goiânia, Brasil (2014).

3.2 Propriedades físico-químicas e funcionais do RFPB

As propriedades físico-químicas e funcionais do RFPB estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas e funcionais do RFPB

| Propriedade | Resultado |
|---|---|
| Densidade aparente (g/cm³) | 0,33±0,03 |
| Cor | L*= 39,97±1,86 a*=5,63±1,16 b*=15,02±0,5 |
| CAA (g de água absorvida/g de amostra seca) | 4,71±0,31 |
| CAO (g de óleo absorvido/g de amostra seca) | 2,69±0,08 |
| VI (mL de água/g de amostra seca) | 4,98 ± 0,89 |
| CE (mL de óleo emulsificado/g de amostra seca) | 8,28 ± 0,58 |

CAA- Capacidade de absorção de água; **CAO** – Capacidade de absorção de óleo; **VI** – Volume de intumescimento; **CE** – Capacidade emulsificante

A densidade aparente do RFPB ($0,46 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$) é semelhante à densidade do bagaço de malte, casca de aveia e casca de arroz (que variam de 0,41 a $0,48 \text{ g/cm}^3$) (JACOMETTI *et al.*, 2015).

O RFPB pode ser considerado um resíduo escuro, quando comparado a outros resíduos como o de bagaço de malte ($L^* = 47,61 \pm 2,85$; $a^* = 5,86 \pm 0,28$; $b^* = 18,13 \pm 0,81$) (IVANO, 2013) e farinha do bagaço de cana-de-açúcar ($L^* = 67,18 \pm 0,18$; $a^* = 2,31 \pm 0,12$; $b^* = 14,85 \pm 0,39$) (BERNARDINO, 2011).

A CAA é determinada após o completo intumescimento da amostra e estima a quantidade de água retida na matriz sem que haja exsudação após a ação de uma força centrífuga. Este índice depende da conformação molecular, tamanho das partículas, números de sítios de ligação das moléculas e força de centrifugação (SEIBEL; BELÉIA, 2009). Pode-se observar altos valores de CAA para RFPB ($4,71 \pm 0,31 \text{ g de água absorvida/g de amostra seca}$) quando comparadas a outros resíduos agroindustriais como os de aveia ($2,13 \pm 0,11$) e casca de arroz ($2,58 \pm 0,28$) e bagaço de malte ($3,68 \pm 0,08$), que pode ser atribuído a maiores teores de fibra alimentar solúvel (DALL'ALBA; AZEVEDO, 2010; JACOMETTI *et al.*, 2015).

De acordo com Robertson e Eastwood (1981), as diferenças entre CAA em diferentes tipos de fibras pode ser causado ou por diferenças na composição química ou por diferenças estruturais entre as fontes de fibra. Estes autores também relataram que as fibras de cereais, como o bagaço de malte, aveia e casca de arroz, tendem a ter uma CAA inferior às fibras vegetais, como RFPB. Considerando os valores CAA, o RFPB poderia ter possíveis aplicações em produtos de panificação que necessitem de hidratação, viscosidade e conservação do frescor, ou em produtos cárneos que exigem retenção de água. Além disso, a CAA da fibra é altamente indicativa do seu papel fisiológico na função intestinal e controle do nível de açúcar no sangue (FUNG; YUEN; LIONG, 2010; WOLEVER, 1990).

O valor do volume de intumescimento (VI) seguiu a mesma tendência observada para o CAA, quando comparados com resíduos agroindustriais citados acima com altos valores observados para RFPB (JACOMETTI *et al.*, 2015). De acordo com Izydorczyk *et al.* (2008), o volume de intumescimento está relacionado com a composição química e estrutura física da matriz de fibra.

As fibras naturais também têm a capacidade de absorver o óleo e essa propriedade (CAO) representa a quantidade de óleo retida pelas fibras após a mistura, incubação com óleo e centrifugação. Comparando a CAO o RFPB

apresenta valores semelhantes aos do bagaço de malte que são superiores ao de arroz e aveia (JACOMETTI *et al.*, 2015). De acordo com Vázquez-Ovando *et al.* (2009), fibras com baixo CAO são potenciais ingredientes em produtos fritos, porque eles proporcionam uma sensação não gordurosa.

A capacidade emulsificante (CE) está relacionada com a capacidade de uma substância para atuar como um agente que facilita a solubilização ou dispersão de dois líquidos imiscíveis (VÁZQUEZ-OVANDO *et al.*, 2009). O RFPB apresentou capacidade emulsificante de 8,28 mL de óleo emulsificado/g de amostra seca que, de acordo com Fung, Yuen e Liong (2010) e Seibel e Beléia (2009), está relacionado com o teor de proteína do RFPB (6,80% b.s.). Segundo tais autores, maiores teores de proteína em resíduos fibrosos afetam positivamente sua atividade emulsificante. A boa propriedade de emulsificação da fibra alimentar pode diminuir o nível de colesterol no sangue, que é principalmente atribuída à sua ligação a ácidos biliares, limitando assim a sua absorção no intestino delgado (BETANCUR-ANCONA *et al.*, 2004). As fibras também absorvem o óleo devido à presença de lignina na composição química e que as fibras insolúveis absorvem maior quantidade de óleo do que as fibras solúveis. (SEIBEL; BELÉIA, 2009)

4 Conclusão

O processo de secagem escolhido para a obtenção do RFPB foi ao sol, e não foi realizada nenhuma lavagem do resíduo obtido para determinar sua composição centesimal, para evitar efluentes e utilizar os próprios componentes encontrados no resíduo a fim de avaliar o impacto destes nas propriedades físicas e químicas das embalagens biodegradáveis de amido de mandioca.

Embora o RFPB apresente um baixo rendimento (5-6 kg de RFPB seco/100 kg de RFPB úmido), devido aos teores de celulose encontrados neste resíduo ele se torna um ingrediente interessante para aplicação como reforço de embalagens biodegradáveis de amido, com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas.

Além disso, o RFPB apresenta valor elevado de fibra alimentar insolúvel (44%), que juntamente com as suas boas propriedades funcionais, torna este resíduo atrativo por atender as necessidades nutricionais de alimentos saudáveis à base de fibras que visam melhorar o funcionamento do intestino, assim como, a

presença de fibras solúveis, que podem levar à diminuição do colesterol e glicemia. O resíduo poderia também ter possíveis aplicações em produtos de panificação e cárneos que necessitem de hidratação, viscosidade e conservação do frescor. Porém, para tais aplicações em alimentos, mais estudos devem ser realizados para verificar se o RFPB é um ingrediente seguro para o ser humano.

5 Referências bibliográficas

AACC. AMERICAN ASSOCIATION OF CEREAL CHEMISTS. **Approved Methods**. St. Paul: Minnesota, 1995.

AOAC. ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTRY. **Official methods of analysis of AOAC international**. 16th ed. v. 2. Washington: AOAC, 1994.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for apparent density, bulk factor, and pourability of plastic materials**. (D1895), 2010.

AZIZ, N. A. A.; HO, L.; AZAHARI, B.; BHAT, R.; CHENG, L. Chemical and functional properties of the native banana (*Musa acuminata x balbisiana Colla* cv. Awak) pseudo-stem and pseudo-stem tender core flours. **Food Chemistry**, v. 128, p.748-753, 2011.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BERNARDINO, M. A. **Caracterização e aplicação da farinha do bagaço da cana-de-açúcar em bolo**. 2011. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

BETANCUR-ANCONA, D.; PERAZA-MERCADO, G.; MOGUEL-ORDOÑEZ, Y.; FUERTES-BLANCO, S. Physicochemical characterization of lima bean (*Phaseolus lunatus*) and jack bean (*Canavalia ensiformis*) fibrous residues. **Food Chemistry**, v. 84, p. 287-295, 2004.

BILBA, K.; ARSENE, M.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 58-68, 2007.

CORDEIRO, N.; BELGACEM, M. N.; TORRESA, I. C.; MOURAD, J. C. V. P. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p.147-154, 2004.

DALL'ALBA, V.; AZEVEDO, M. J. Papel das fibras alimentares sobre o controle glicêmico, perfil lipídico e pressão arterial em pacientes com diabetes melito tipo 2. **HCPA**, v. 30, n. 4, p. 363-371, 2010.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: characterization, technological functionality and commercial applications: a review. **Food Chemistry**, v. 124, p. 411-421, 2011.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Production of banana in the world - 2012**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 19 jul. 2015.

FUNG, W. Y.; YUEN, K. H.; LIONG, M. T. Characterization of fibrous residues from agrowastes and the production of nanofibers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 8077-8084, 2010.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

GONÇALVES FILHO, L. C. **Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica**: avaliação de diferentes processos de despolimerização. 2011. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville – Univille, Joinville, 2011.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 4. ed. p. 98-124, 2005.

IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 4. ed., 1ª Edição Digital, São Paulo: IAL, p. 104, 2008.

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejaria**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

IZYDORCZYK, M. S.; CHORNICK, T. L.; PAULLEY, F. G.; EDWARD, N. M.; DEXTER, J. E. Physico-chemical properties of hull-less barley fibre-rich fraction varying in particle size and their potential as functional ingredients in two-layer flat bread. **Food Chemistry**, v. 108, p. 561-570, 2008.

JACOMETTI, G. A.; MELLO, L. R. P. F.; NASCIMENTO, P. H. A.; SUEIRO, A. C.; YAMASHITA, F.; MALI, S. The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry. **LWT – Food Science and Technology**, v. 62, p. 138-143, 2015.

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 583-595, 2012.

JOSEPH, S.; SREEKALA, M.S.; OOMMENA, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1857-1868, 2002.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Metodologia para análise de elementos em material vegetal. In: **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2 ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997.

OLIVEIRA, A. L. P. **Extração e caracterização de constituintes da bananeira 'Dwarf Cavendish'**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

ROBERTSON, J. A.; EASTWOOD, M. A. An examination of factors which may affect the water holding capacity of dietary fibre. **British Journal of Nutrition**, v. 45, p. 83-97, 1981.

SEIBEL, N. F.; BELÉIA, A. D. P. Carboidratos das fibras de cotilédones e proteínas de produtos derivados de soja (*Glycine max* (L.) *Merril*). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 607-613, jul.-set. 2008.

SEIBEL, N. F. e BELÉIA, A. D. P. Características químicas e funcionalidade tecnológica de ingredientes de soja [*Glycine Max* (L.) Merrill]: carboidratos e proteínas. **Brazilian Journal of Food Technology**. Preprint Series, n. 360, 2009.

SILVA, F. A. **Tenacidade de materiais compósitos não convencionais – fibras naturais**. 2004. 234f . Tese – PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO - PUC-RIO, 2004. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=5271@1>. Acesso em: 07 jun. 2012.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R.H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell wall constituents. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 50, p. 50-55, 1967.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R.H. Determination of lignina and celulose in acid-detergent fiber with permanganate. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington, v. 51, p.780-785, 1968.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERREIRO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **Food Science and Technology**, v. 42, p. 168-173, 2009.

WOLEVER, T. M. S. Fiber and glycemic index. **Nutrition Research Newsletter**, v. 9, n. 2, p.17, 1990.

Capítulo 3

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

Resumo

Neste trabalho, o Resíduo Fibroso do Pseudocaulo de Bananeira (RFPB) cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), foi empregado na produção de embalagens biodegradáveis (bandejas) à base de amido de mandioca. As bandejas foram produzidas por termoformagem empregando-se termoprensa hidráulica (150 °C por 14 min) utilizando formulações com amido de mandioca e diferentes concentrações de RFPB (0, 5, 10 e 15 kg/100 kg sólidos totais). A influência do RFPB nas bandejas foi avaliada pelas seguintes análises: espessura, densidade, cristalinidade, cor, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de absorção de água, isoterma de sorção de água, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), propriedades mecânicas e térmica e análise de ressonância magnética nuclear. A utilização do resíduo fibroso do pseudocaulo de bananeira (RFPB) na produção de bandejas biodegradáveis de amido foi considerada uma alternativa viável, pois além de agregar valor ao resíduo, melhorou tanto a aparência quanto a processabilidade das bandejas, além de diminuir a densidade das mesmas em relação àquelas produzidas com 100% de amido, sem alterar as propriedades mecânicas. O RFPB apresentou afinidade com a matriz de amido, originando um compósito com boa interação de seus componentes quando se utilizaram baixas concentrações do resíduo (até 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais). Devido a sua alta capacidade de absorção de água, as bandejas produzidas podem ser utilizadas como embalagem apenas para produtos secos. Um tratamento físico e/ou químico do RFPB para diminuir seu caráter hidrofílico poderia diminuir a capacidade de absorção de água das bandejas e aumentar a gama de aplicações.

Palavras-chave: Amido, Termoformagem, Resíduo agroindustrial, Propriedades mecânicas.

1 Introdução

Devido ao acúmulo dos plásticos derivados do petróleo na natureza em função da sua não-biodegradabilidade e baixa reciclabilidade, a busca por tecnologias ecologicamente corretas para a pesquisa e o desenvolvimento de embalagens plásticas com menor potencial poluente vem crescendo (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012; MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013).

O amido é um biopolímero proveniente de fontes renováveis e que se destaca pela sua biodegradabilidade, disponibilidade e baixo custo quando comparado com polímeros plásticos convencionais. Porém os materiais produzidos somente com amido são frágeis e quebradiços devido ao alto grau de interações entre as cadeias de amilose e amilopectina, além de serem hidrofílicos. Portanto, é necessário adicionar aditivos às matrizes poliméricas de amido, tais como plastificantes, fibras e nanoargilas para melhorar suas propriedades mecânicas e de barreira. Outros tipos de aditivos podem também ser adicionados para melhorar a aparência como pigmentos ou agentes antimicrobianos, vitaminas e antioxidantes para estender a vida útil do biopolímero (FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012; MALI *et al.*, 2004; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013). Dentre os plastificantes mais empregados destaca-se o glicerol, que diminui as interações e aumenta o volume livre entre as cadeias de amilose e amilopectina, resultando em materiais menos quebradiços e com melhores propriedades mecânicas (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Vários materiais têm sido combinados ao amido, como fibras e nanoargilas, para melhorar suas propriedades mecânicas e físicas, formando assim os compósitos, materiais que possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas em sua composição. Fibras de juta, sisal e de coco já foram empregadas devido à baixa densidade e fácil processabilidade das mesmas e com aplicações em diversas áreas (aeroespacial, construção civil, automobilística) (JANDAS; MOHANTY; NAYAK, 2012). Nos países em desenvolvimento, como o Brasil, o emprego de tais fibras na indústria pode levar a uma melhoria na qualidade de vida das comunidades produtoras (LOPES *et al.*, 2010).

A bananeira é a planta tropical mais cultivada no mundo e seu fruto é uma das principais fontes de alimentação de parte da humanidade (ALMEIDA, 2010). A produção mundial de bananas em 2012 foi de 101 milhões toneladas, segundo a FAO e a produção de banana no Brasil em 2013, foi de aproximadamente 7 milhões de toneladas, sendo a região Nordeste a maior produtora (IBGE, 2013).

A utilização de resíduos da cultura da banana torna-se interessante pela grande quantidade de volume gerado após a colheita dos frutos e pelo potencial de utilização apresentado pelos resíduos fibrosos encontrados no pseudocaule, folha e

engajo (200 t/ha/ano de restos de cultura). No Brasil, grande parte desses resíduos permanece nos bananais como cobertura morta no solo, porém favorecem o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e de animais peçonhentos (SOFFNER, 2001).

O aproveitamento das fibras deste pseudocaule na produção de compósitos biodegradáveis à base de amido torna-se interessante, pois agrega valor ao resíduo, possibilitando a minimização dos impactos ambientais gerados pelo mesmo e promovendo melhora nas características mecânicas e físicas quando adicionadas a uma matriz de amido.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira “in natura” sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de bandejas biodegradáveis termoformadas à base de amido de mandioca.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado resíduo fibroso de pseudocaule de bananeira (RFPB), cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), coletado no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procópio – Paraná. Após secagem ao ar livre e moagem em moinho de bancada (modelo IKA-A 11, Basic Mill, Brasil) as partículas do RFPB apresentaram tamanho de 180 a 300 μm . O RFPB utilizado apresentou a seguinte composição química: lipídios: 0,86%, proteína total: 6,80%, cinzas 16,68%, 9,58% de umidade, carboidratos: 18,08%, 29,91% de celulose, 14,42% de hemicelulose e 5,34% de lignina, conforme descrito no Capítulo 2. Foi utilizado amido de mandioca da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí-PR) (umidade b.s.: $12,75 \pm 0,52$ g/100 g). Como plastificante foi empregado glicerol adquirido da Quimidrol (Joinville-SC), goma guar adquirida da Biotec (Curitiba-PR) e estearato de magnésio adquirido da La Fórmula (Londrina-PR). Os demais reagentes utilizados nas análises apresentavam grau de pureza analítico.

2.2 Métodos

2.2.1 Fabricação das bandejas

As bandejas foram obtidas por processo de termoformagem a partir de suspensões contendo amido, RFPB e aditivos. De acordo com testes preliminares, concentrações com 20 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais não produziram suspensões com boa espalhabilidade sobre o molde. Desta forma, foram utilizadas concentrações de fibra entre 5 e 15 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais. Para cada formulação foi adicionada a quantidade de água necessária para produzir suspensões com boa espalhabilidade no molde, segundo a Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações das bandejas de amido e RFPB

| Formulação | Amido (kg) | RFPB (kg) | Água (kg) |
|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Controle | 100 | 0 | 100 |
| RFPB05 | 95 | 5 | 100 |
| RFPB10 | 90 | 10 | 130 |
| RFPB15 | 85 | 15 | 130 |

Para o preparo de todas as formulações foram utilizados os seguintes aditivos: estearato de magnésio (0,49 kg/100 kg de sólidos totais) como agente desmoldante e goma guar (0,99 kg/100 kg de sólidos totais) como agente de estabilização (LAWTON; SHORGREN; TIEFENBACKER, 2004). Para o preparo das suspensões, os materiais sólidos e a água foram misturados num agitador mecânico (Fisatom, Brasil), por 5 min a 1500 rpm. Após este período, foi adicionado o glicerol (9,85 kg/100 kg de sólidos totais) e a suspensão foi agitada por mais 5 min, até completa homogeneização. Para cada bandeja foram utilizadas 105 g de cada formulação, exceto as bandejas controle (80 g), espalhadas homogeneamente sobre um molde retangular (235 x 185 x 23 mm) revestido de Teflon®, acoplado a uma guia metálica para escape de ar de 1 mm. A parte superior do molde foi colocada sobre a suspensão, que foi prensada numa termoprensa hidráulica de laboratório (JOMAQ, Brasil), com controle proporcional integral derivativo (PID) de temperatura. A

temperatura para a produção das bandejas foi de 150 °C durante 14 min e pressão de 10 MPa (condições determinadas em testes preliminares). Durante o processo, o vapor de água foi liberado pelas laterais do molde, provocando a expansão da suspensão e o preenchimento de todo o molde. Após a saída do vapor e a solidificação do material, as bandejas formadas foram retiradas manualmente do molde, resfriadas em temperatura ambiente por cerca de 5 min e armazenadas a 25 °C e 58 % UR em estufa incubadora para B.O.D (Marconi MA 415, Brasil), até o momento das análises.

2.2.2 Rendimento na produção das bandejas

O rendimento de produção é um indicativo da eficiência do processo para cada uma das formulações. Bandejas de cada formulação foram produzidas separadamente ao longo de um período de 6 h, e o rendimento de produção foi calculado como a percentagem de bandejas produzidas sem defeitos. Foram consideradas bandejas com defeito aquelas que não preenchiam completamente o molde, ou que apresentavam alguma irregularidade como fissuras, ou falta de homogeneidade.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens do RFPB e da fratura das bandejas foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. As amostras das bandejas foram fraturadas manualmente. A seguir as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (BAL-TEC SCD 050, Leica Microsystems, Alemanha) e as imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV para as imagens de fratura e 30 kV para imagens de superfície.

2.2.4 Cor das bandejas

As medidas de cor das bandejas foram determinadas usando um colorímetro portátil BYK Gardner 45/0 (Alemanha). Para as medidas de cor do RFPB e do amido de mandioca foi utilizado um colorímetro portátil Croma Meter CR-400 (Konica-Minolta, Japão). A escala CIE-Lab foi empregada para medidas de cor. 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. A variação total de cor (ΔE) foi calculada utilizando como referência as medidas de cor das bandejas controle (padrão) a partir da equação 1:

$$\Delta E = [(L^*_{amostra} - L^*_{padrão})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{padrão})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{padrão})^2]^{0,5}$$

(Equação 1)

2.2.5 Espessura das bandejas

A espessura das bandejas foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Starret, Brasil). A espessura final foi calculada pela média aritmética de 5 medidas aleatórias sobre a área de uma bandeja. Foram realizadas medidas em todas as bandejas produzidas e o resultado final foi a média destes resultados. Para a determinação da espessura da camada externa das estruturas sanduíche, visualizadas nas imagens de fratura do MEV, foram determinadas as medidas da espessura total das imagens menos a espessura da camada interna usando o *software* Adobe Illustrator CS6, 2014 (EUA). O resultado foi a média aritmética de 6 medidas aleatórias.

2.2.6 Densidade das bandejas

A densidade das bandejas foi calculada determinando a massa (balança analítica) e a espessura (micrômetro digital, Starret, Brasil) de sete bandejas de 25 mm x 100 mm (largura x comprimento) de cada formulação (SHOGREN *et al.*, 1998).

2.2.7 Capacidade de absorção de água

Amostras das bandejas de 25 x 25 mm foram pesadas e embebidas em 100 mL de água destilada durante 1, 5, 10, 20 e 30 min em temperatura ambiente. Após a remoção do excesso de água usando papel toalha, as amostras foram pesadas novamente. A quantidade de água absorvida foi calculada como a diferença de massa e expressa como massa de água absorvida por unidade de massa da amostra original (ABNT NBR NM ISO 535, 1999). Foram apresentados os valores médios de cinco determinações para cada formulação.

2.2.8 Difração de raios-X

A cristalinidade do RFPB e das bandejas foi investigada por difração de raios-X. A análise foi realizada com um difratômetro (PANalytical X'Pert-PRO MPD, Holanda). As amostras pulverizadas foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. As condições de análise foram: voltagem de 40 kV; corrente de 40 mA; faixa de varredura 2θ de 0 a 60°; passo de 0,1° e velocidade de 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

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

Foram realizadas análises de espectroscopia por FT-IR do RFPB e das bandejas, utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). As amostras pulverizadas foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. Após esse período, as amostras pulverizadas e secas foram incorporadas ao KBr (200 mg KBr/mg amostra) e submetidas a alta pressão para a produção das pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho Shimadzu FTIR-8300 (Japão), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os resultados foram integrados pelo software Shimadzu Hyper IR.

2.2.10 Isotermas de sorção de água

Para a determinação das isotermas de sorção foi utilizado 400-800 mg de amostra previamente desidratada por 2 semanas em dessecador contendo CaCl_2 anidro. As isotermas foram geradas pelo método de Ponto de Orvalho Dinâmico (Dynamic Dewpoint Isotherm) através de um gerador de isoterma (AquaSorp, Decagon Devices Inc., EUA). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a atividade de água, que variou de 0,1 a 0,85, a 25 °C. Os dados experimentais de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Equação 2) e os parâmetros do modelo foram calculados pelo *software* SorpTrac Decagon.

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Equação 2})$$

onde **X** é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), **a_w** a atividade de água, **X_m** umidade na monocamada do material adsorvente, **C** a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e **K** é a constante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

2.2.11 Propriedades mecânicas

Para a análise das propriedades mecânicas das bandejas foi utilizado um texturômetro (modelo TA.XT.plus, Stable Micro Systems, Inglaterra) de acordo com a metodologia proposta por Salgado *et al.* (2008) e Schmidt e Laurindo (2010) e em conformidade com a norma ASTM D828-97. Antes da realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram condicionados em dessecadores por sete dias a 25 °C, sob diferentes umidades relativas (UR) (UR = 33, 58 e 90 %) (ROCKLAND, 1960). Para o ensaio de tração foram utilizados sete 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 à tração (RMT), alongação e Módulo de Young foram calculados a partir das curvas de

tensão *versus* deformação. Foram tomados os valores médios de sete determinações para cada formulação.

2.2.12 Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar o comportamento térmico do RFPB e das bandejas contendo RFPB e amido de mandioca, as amostras foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após esse período as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, utilizando o equipamento Thermogravimetric Analyzer TGA-50 (Shimadzu, Japão) com detector TA-60WS versão 2.21 (Shimadzu, Japão) acoplado. As condições de análise foram as seguintes: temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min. Os resultados foram obtidos pelo programa TA-60WS (Shimadzu, Japão).

2.2.13 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

As amostras de RFPB e das bandejas de amido e RFPB foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após este período as amostras foram submetidas a análise a 303 K, utilizando o espectrômetro Advance 400 (Bruker, Alemanha), operando a 100 MHz para carbono (¹³C), usando as técnicas de polarização cruzada (CP), rotação no ângulo mágico (MAS) e de dissociação dipolar de prótons (DD). A calibração foi realizada indiretamente por comparação com padrões de amido que por sua vez foram calibrados utilizando o sinal carbonila de α -glicina em 176,03 ppm segundo Heux *et al.* (2000) e Faria-Tisher *et al.* (2015). A força de campo de 64 kHz correspondendo a 90 °, pulso de 4 μ s, foram usadas para a transferência da polarização cruzada no spin-lock correspondido. A velocidade de rotação foi de 10.000 Hz, o tempo de contato de 2 ms, o tempo de aquisição de 35 ms, a amplitude da varredura foi de 29.400 Hz e o tempo de relaxação de 2s. Foram realizadas 1024 varreduras para cada espectro. Os espectros foram analisados usando o software ACD/NMR Processor Academic Editor: Processor Windows.

2.2.14 Análise estatística

Para comparação entre as formulações de bandejas foram realizadas análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias (Tukey, $p \leq 0,05$) utilizando o software “Statistica 6.0” (STATSOFT, 2007).

3 Resultados e discussão

3.1 Processo de produção de bandejas e rendimento da produção

A quantidade de suspensão colocada sobre o molde para a produção de bandejas variou em função da formulação. Para as bandejas controle (sem RFPB), 80 g de suspensão foram suficientes para produção de bandejas sem defeito, já para as demais formulações foram necessárias 105 g de suspensão, caso contrário a bandeja ficava incompleta. Bandejas contendo somente amido tiveram maior expansão, porém quando se acrescentava a fibra ao amido, a expansão era menor e a mesma quantidade de massa (80 g) não era suficiente para completar a forma. Segundo Lawton, Shorgren e Tiefenbacher (2004), tanto a quantidade de suspensão no molde quanto o tempo de termoformagem são parâmetros importantes na produção de bandejas e, maiores quantidades de suspensão, podem aumentar a quantidade de vapor, produzindo bandejas quebradas.

As bandejas apresentaram uma estrutura tipo sanduíche com superfície externa mais densa e com menores poros, e a parte interna menos densa e com poros maiores (Figura 1), e com o aumento na concentração do RFPB nas formulações houve também um aumento nesta camada exterior, alterando a característica da estrutura porosa (espuma).

Cinelli *et al.* (2006) também observaram esta mesma estrutura sanduíche em bandejas formuladas com amido de batata e fibras de milho, efeito observado também por Vercelheze *et al.* (2012) e Matsuda *et al.* (2013) em bandejas de amido de mandioca e fibra de cana-de-açúcar e por Ivano (2013) em bandejas de amido e bagaço de malte.

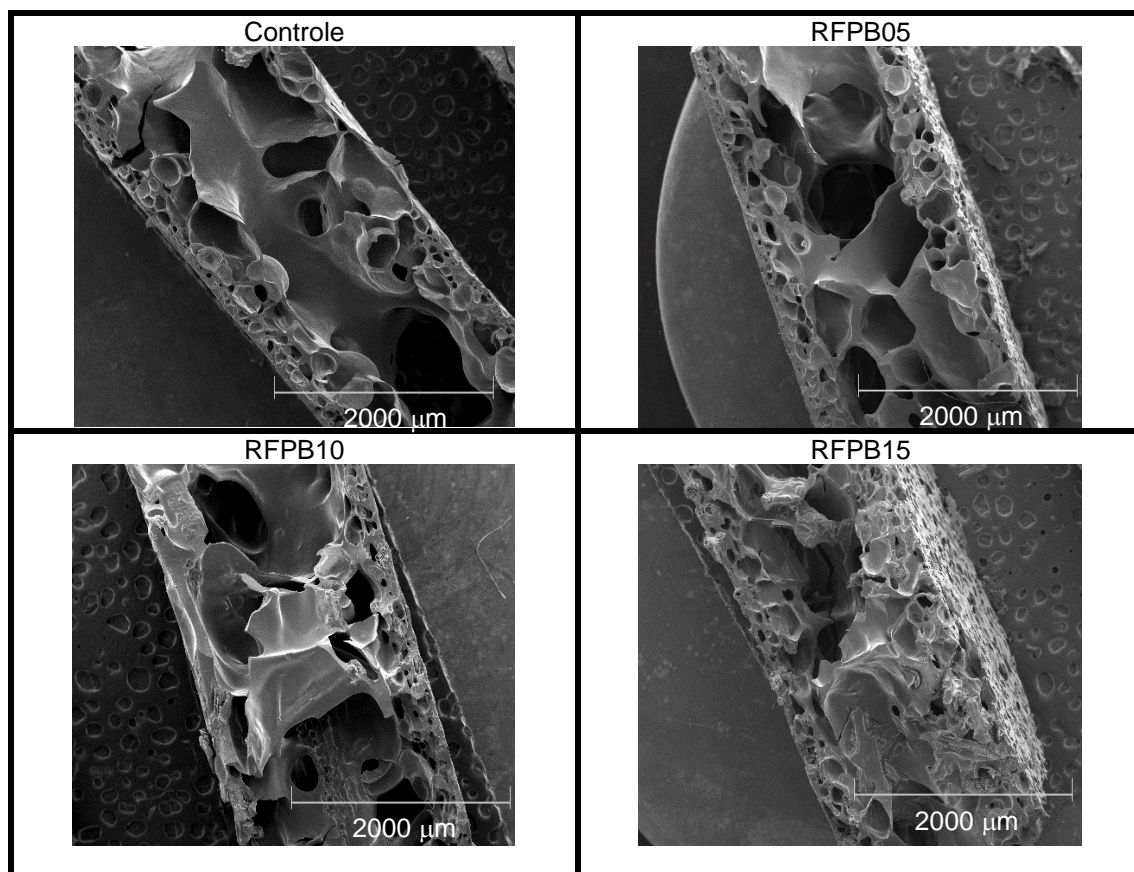


Figura 1 – Micrografias das seções transversais das bandejas (50x)

Lawton, Shorgren e Tiefenbacher (2004) observaram que a adição de 40% (m/m) de fibra *Aspen* em matrizes de amido de milho provocou aglomeração das mesmas na bandeja, interferindo na formação de espuma. Os autores verificaram que áreas com baixa concentração ou sem fibras eram mais frágeis e este fenômeno foi observado neste trabalho em bandejas com concentração de 10 e 15 kg de RFPB/ 100 kg de sólidos totais, através das análises de suas propriedades mecânicas (item 3.8).

Com relação à superfície das bandejas, pode-se observar pelas imagens de microscopia (Figura 2 – lado esquerdo) que houve uma completa gelatinização do amido presente no material, apresentando uma aparência homogênea.

Já na parte de baixo das bandejas (Figura 2 – lado direito) pode-se notar a presença de grânulos de amido indicando que não houve gelatinização do amido nesta região, pois o espalhamento da suspensão é realizada no molde previamente aquecido. Neste momento ocorre uma rápida evaporação da água e,

consequentemente, não há água suficiente para que ocorra a gelatinização do amido na camada em contato com o molde.

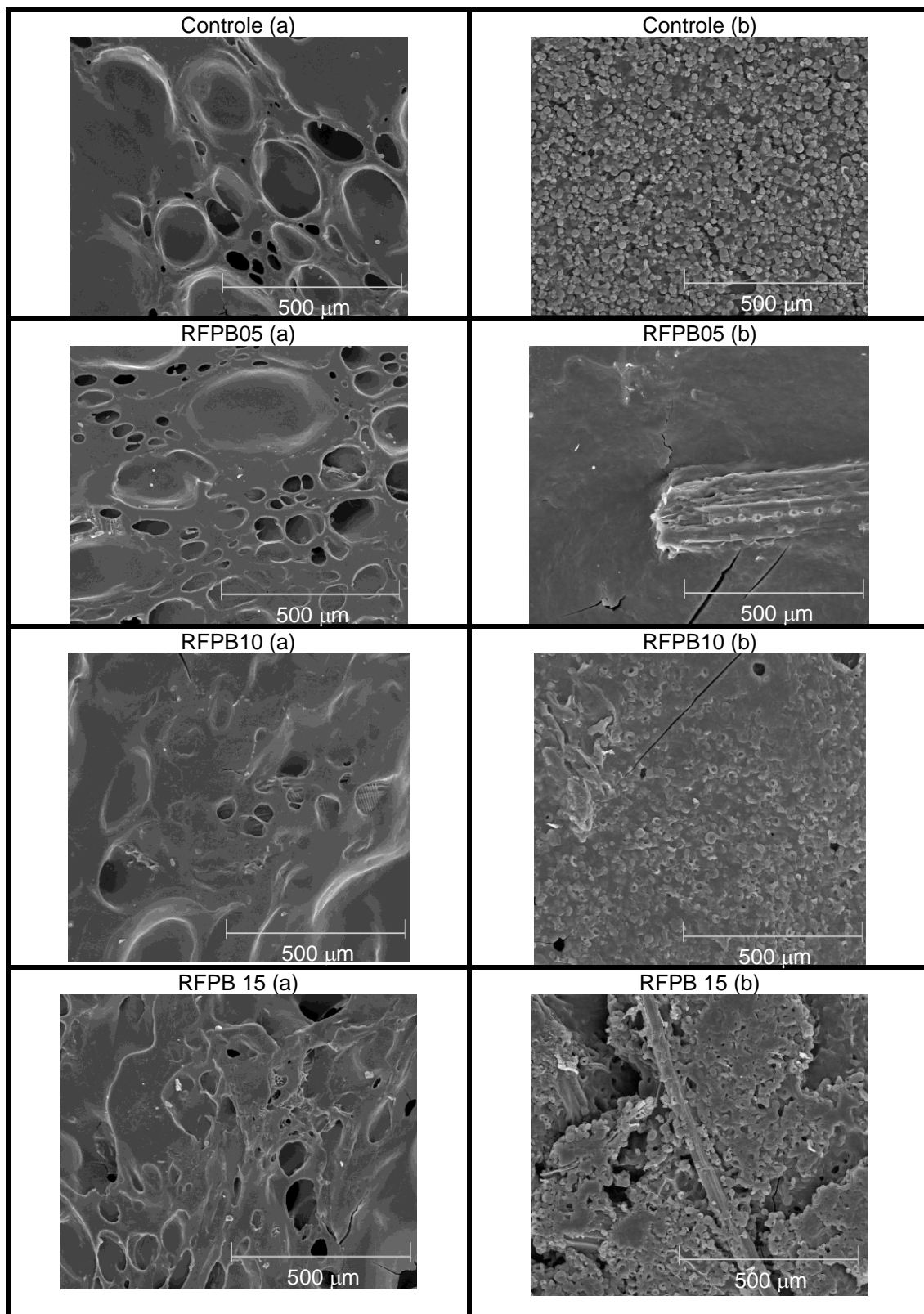


Figura 2 – Imagens da MEV da superfície das bandejas – parte superior (a) – parte inferior (b) – (200x)

As amostras de bandejas controle apresentaram um rendimento de produção de 72%, enquanto que todas as formulações produzidas com o RFPB (RFPB05, RFPB10 e RFPB15) apresentaram 100% de rendimento, o que mostra que a adição de fibras melhorou a capacidade de formação de espuma do amido nas condições estudadas e a processabilidade das bandejas.

Outros autores relataram que o bagaço de cana de açúcar melhora a capacidade de formação de bandejas de amido (VERCELHEZE *et al.*, 2013), e que a adição de 5-10% de bagaço de malte também melhorou o rendimento de produção destes materiais (MELLO; MALI, 2014).

3.2 Cor das bandejas

A cor das bandejas está associada com o tipo e concentração do material empregado na sua produção. As bandejas controle apresentaram a maior luminosidade ($L^*=78,62$) (Tabela 2) e esta luminosidade foi diminuindo com o aumento da adição de RFPB. Com relação ao parâmetro a^* as bandejas com RFPB também apresentaram uma tendência para a cor vermelha, quando comparadas ao controle e esta tendência foi aumentando à medida que aumentava o teor de RFPB. Observa-se com relação ao parâmetro b^* , que as bandejas com o RFPB, também apresentaram forte tendência para a cor amarela. A variabilidade dos parâmetros de cor apresentados na Tabela 2, o ΔE , vai aumentando conforme se aumenta a concentração do RFPB.

Tabela 2 – Parâmetros de cor das bandejas, RFPB e amido de mandioca “in natura”

| Amostra | Parâmetros de cor das amostras | | | |
|----------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------|
| | L^* | a^* | b^* | ΔE |
| Controle | 78,62±1,65 ^a | 0,82±0,28 ^c | 8,40±0,99 ^c | - |
| RFPB05 | 57,68±3,45 ^b | 5,47±0,68 ^b | 15,51±1,34 ^{a,b} | 22,67±4,42 |
| RFPB10 | 49,27±2,12 ^c | 6,45±0,49 ^a | 15,54±0,84 ^a | 30,75±2,36 |
| RFPB15 | 47,73±4,06 ^c | 6,60±0,75 ^a | 14,84±0,97 ^b | 32,11±4,18 |
| Amido | 70,97±3,46 | 0,50±0,02 | 1,77±0,14 | - |
| RFPB | 39,97±1,86 | 5,63±1,16 | 15,02±0,50 | - |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

O escurecimento das bandejas com a adição do RFPB está relacionado à cor deste, que é um material escuro ($L^*=39,97$) quando comparado com o amido de mandioca ($L^*=70,97$). Além disso, o RFPB apresenta altas concentrações de açúcares solúveis (22%), que sob as altas temperaturas de termoformagem ($150\text{ }^\circ\text{C}$) podem ter caramelizado e contribuído para o escurecimento das amostras.

A Figura 3 apresenta as imagens das bandejas produzidas. Vários autores relatam que a adição de fibras às matrizes de amido escurece os biocompósitos formados (MALI *et al.*, 2010; VERCELHEZE *et al.*, 2012). Ivano (2013) observou em bandejas de amido e bagaço de malte, uma tendência à cor castanha quando comparadas ao controle e relacionou este fato à polimerização dos fenóis da lignina.

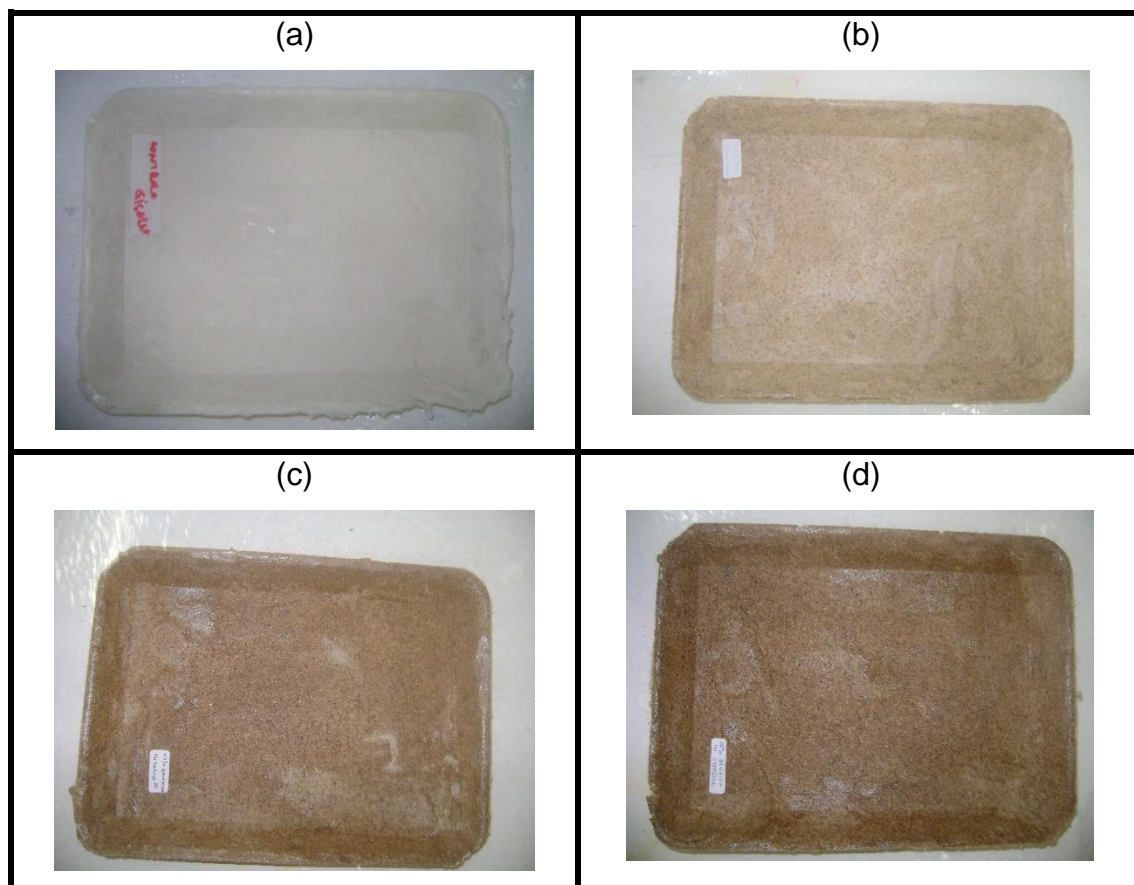


Figura 3 – Bandejas termoformadas de amido de mandioca e RFPB: (a) Controle, (b) RFPB05, (c) RFPB10, (d) RFPB15

Reações de Maillard também podem ter ocorrido contribuindo com este escurecimento após tratamento térmico devido à presença de proteínas no RFPB (MELLO; MALI, 2014).

3.3 Espessura e densidade das bandejas

As bandejas não apresentaram a mesma espessura em toda a sua extensão e as espessuras médias variaram de 2,39 a 2,56 mm (Tabela 3). Não houve diferenças entre as bandejas controle e as bandejas FRPB10, que apresentaram as maiores espessuras e as bandejas RFPB05 e RFPB15 tiveram as menores espessuras, não se diferenciando entre si. Vercelheze *et al.* (2012) também obtiveram espessuras em bandejas de amido de mandioca e fibra de cana-de-açúcar entre $2,34 \pm 0,05$ a $2,37 \pm 0,06$ mm quando utilizaram 10 a 20% de fibra respectivamente. Já Salgado *et al.*, (2008) produziram bandejas de amido e celulose com espessuras que variaram de $1,61 \pm 0,06$ a $1,69 \pm 0,14$ mm.

Tabela 3 – Espessura e densidade das bandejas

| Amostra | Espessura total (mm) | Espessura da camada externa (mm) | Densidade (g/cm ³) |
|----------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Controle | 2,56 ± 0,26 ^a | 0,12 ± 0,01 ^b | 0,34 ± 0,03 ^b |
| RFPB05 | 2,39 ± 0,33 ^b | 0,22 ± 0,03 ^a | 0,37 ± 0,04 ^{a,b} |
| RFPB10 | 2,52 ± 0,37 ^a | 0,16 ± 0,03 ^b | 0,34 ± 0,06 ^b |
| RFPB15 | 2,37 ± 0,24 ^b | 0,21 ± 0,05 ^a | 0,39 ± 0,04 ^a |

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna (teste Tukey)

As densidades das bandejas variaram de 0,34 a 0,39 g/cm³ (Tabela 3), e as bandejas das amostras RFPB05 e RFPB15 apresentaram densidades maiores que a da amostra controle, enquanto que a amostra com RFPB10 apresentou densidade similar à amostra controle.

As densidades das bandejas de amido + RFPB foram menores que as de bandejas de amido + bagaço de malte (0,42 a 0,46 g/cm³) (IVANO, 2013) e que as bandejas de amido + celulose (0,48 a 0,52 g/cm³) (SALGADO *et al.*, 2008).

Entretanto, as densidades foram maiores que as de poliestireno expandido ($0,07 \text{ g/cm}^3$) (SHEY *et al.*, 2006) e de bandejas de amido de mandioca + fibra de cana-de-açúcar com valores de $0,21$ a $0,25 \text{ g/cm}^3$ para formulações com 10 e 20% de fibra, respectivamente (VERCELHEZE *et al.*, 2012).

As espessuras da camada externa das bandejas foram apresentadas na Tabela 3. As amostras controle e RFPB10 apresentaram as menores espessuras externas, e não apresentaram diferenças entre si. As bandejas RFPB05 e RFPB15 apresentaram as maiores espessuras externas como podemos observar na Figura 1.

3.4 Capacidade de absorção de água das bandejas

Na Figura 4, estão expressos os resultados de absorção de água das bandejas de amido e RFPB, onde pode-se observar que todas as formulações apresentam alta capacidade de absorção de água e que esta absorção aumentou com o aumento do tempo de contato.

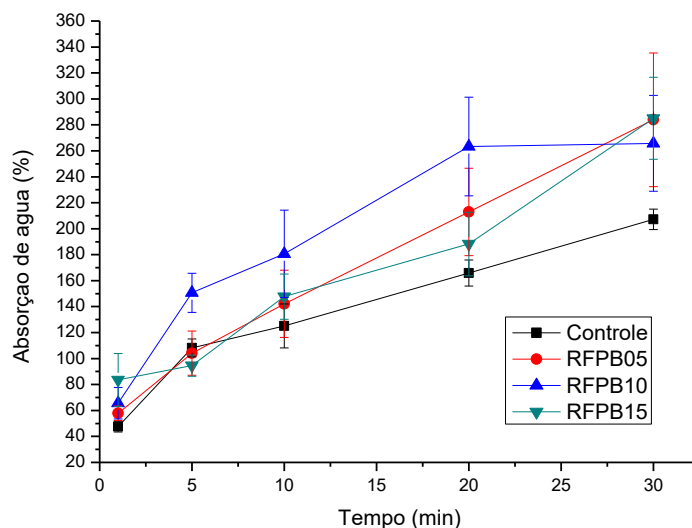


Figura 4 – Porcentagem de absorção de água de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e RFPB

As bandejas controle foram as que apresentaram os menores teores de absorção de água a partir de 10 min. Quanto maior o teor de resíduo fibroso nas bandejas (até 10 kg de resíduo/ 100 kg de sólidos totais), maior foi a sua capacidade de absorção de água, exceto as bandejas da formulação RFPB15. Provavelmente a

natureza hidrofílica do RFPB contribuiu para essa maior absorção de água, devido ao grande número de hidroxilas presente neste material, também observado por Ivano (2013); Pothan e Thomas (2004) e Vercelheze *et al.* (2012).

Já as bandejas da formulação RFPB15 eram mais compactas e apresentaram maior número de rupturas na estrutura (Figura 1) devido ao alto teor de fibra, e tal fato pode ter diminuído a capacidade de absorção de água da estrutura porosa das bandejas em relação às demais formulações.

No tempo de 1 min as bandejas RFPB10 e RFPB15 absorveram mais água, e as bandejas RFPB05, RFPB10 e controle não apresentaram diferença entre si. No tempo de 5 min o tratamento de RFPB10 teve a maior absorção de água. No tempo de 10 min as bandejas com RFPB não apresentaram diferença entre si (Figura 4).

A amostra que mais absorveu água a partir de 5 min foi a RFPB10, formando uma espécie de platô após 20 min de contato. Após 30 min de análise não ocorreram diferenças entre os tratamentos.

3.5 Análise de difração de raios-X (DRX)

O amido de mandioca apresenta cristalinidade do tipo C (combinação do tipo A + B), o que pode ser observado no difratograma do amido (Figura 5). Os principais picos encontrados para o amido foram nos ângulos (2θ) de: 15,3°; 17,3°; 18,3°, 22° e 23,5° (IVANO, 2013; VERCELHEZE *et al.*, 2012), que acabaram desaparecendo nas bandejas, pois o amido sofre gelatinização durante o processamento das mesmas, provocando desestruturação das suas regiões cristalinas.

Para a fibra foram encontrados os picos de difração nos ângulos (2θ) de: 14,3° a 17,1°, 22,0°, 29,23° e 40,7°. Elanthikkal *et al.* (2010) encontraram para fibra de bananeira a evidência de celulose do tipo I, com picos em 22° e um pico na região de 14-17°. De acordo com Mulinari *et al.*, (2009) o pico referente a 22° é característico da presença de celulose, principal pico observado no difratograma do RFPB e aparecem também nas bandejas, porém com menor intensidade nas amostras com a adição do RFPB, que podem ser decorrentes da cristalinidade residual da celulose presente no mesmo, também observado por Vercelheze *et al.* (2012).

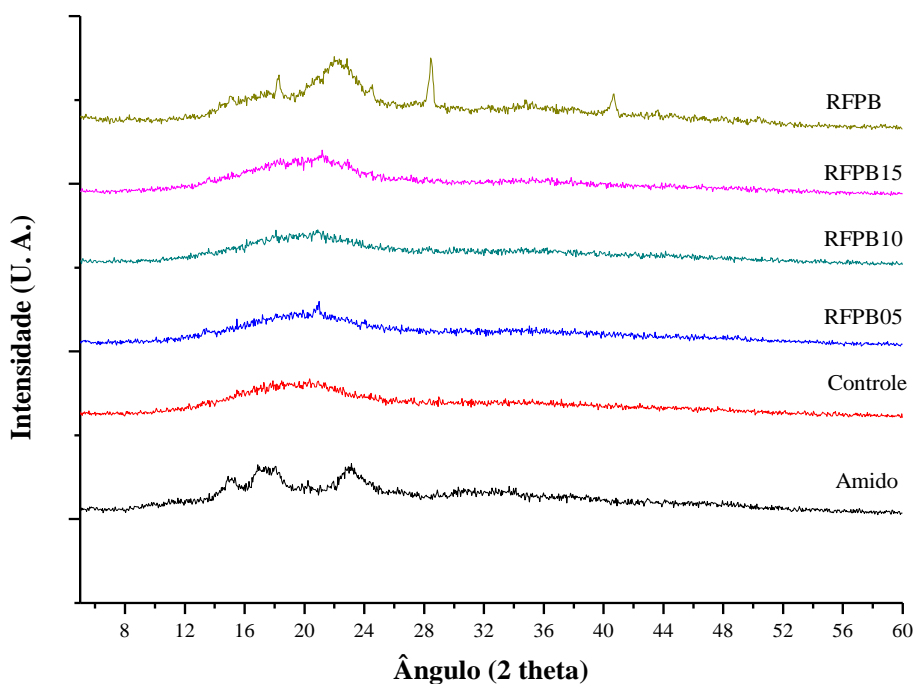


Figura 5 – Padrões de difração de raios-X das bandejas, do RFPB e do amido de mandioca “in natura”

Os picos estreitos em $29,2^\circ$ e $40,7^\circ$ podem ser atribuídos a presença de substâncias inorgânicas (GUIMARÃES *et al.*, 2009). De acordo com Schettino Jr *et al.* (2007) os picos próximos a 29° são devido ao silício, e próximos a 40° são devido ao potássio (SILVA *et al.*, 2012) e cálcio (ANJOS *et al.*, 2012). Potássio e cálcio foram os minerais encontrados em maiores concentrações no RFPB, 5,3% e 1,59% respectivamente (Capítulo 2).

3.6 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para identificar possíveis interações entre o amido, o RFPB e demais componentes da formulação das bandejas produzidas, foram realizadas análises de FT-IR. Na Figura 6, estão apresentados os espectros das amostras analisadas. Segundo Canché-Escamilla *et al.* (2005) o espectro obtido nas análises é característico de uma celulose nativa (tipo I) presente nas fibras de pseudocaule de bananeira.

Além da celulose, o RFPB contém hemicelulose e lignina, que apresentam em suas estruturas o grupo funcional hidroxila, também presente no amido. Este

grupamento pode ser observado pela banda de absorção intensa na região de 3500 a 3000 cm^{-1} referente à vibração axial, característica das hidroxilas (O-H) neste comprimento de onda.

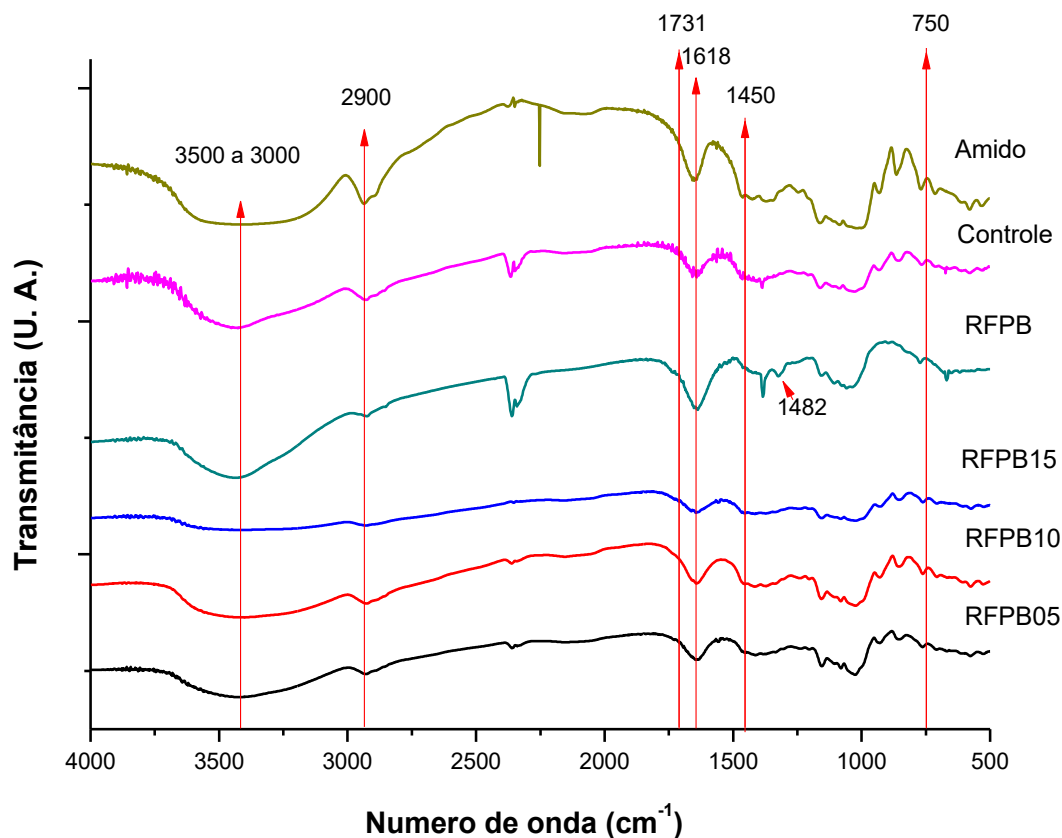


Figura 6 – Espectros FT-IR das bandejas, RFPB e do amido mandioca “in natura”

A presença de lignina é confirmada pelos sinais característicos de anel aromático em 2900-2918 cm^{-1} referente a elongação assimétrica do grupo alifático CH ligado ao anel e em $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, banda referente à ligação CH fora do plano (ALBINANTE *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2007).

Entre 1500–1450 cm^{-1} os espectros mostram bandas correspondentes à formação do grupo aromático (C-C) associados à lignina. A banda em 1731 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração dos grupamentos C=O e C-O encontrados na hemicelulose (OLIVEIRA, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 2009).

De acordo com Mulinari *et al.* (2009) bandas referentes ao C–O da molécula de celulose e C–OH, fora do plano de flexão da celulose apresentam bandas entre 1384-1382 cm^{-1} e 669-613 cm^{-1} encontrados nas bandejas com presença de fibra.

Segundo Festucci-Buselli, Otoni e Joshi (2007) as estruturas da celulose I e II podem realizar interações de hidrogênio inter-cadeia e intra-cadeia. A ligação de hidrogênio O6-H-O3 inter-cadeia é dominante em celulose I, e a O6-H-O2 em celulose II. A ligação de hidrogênio intra-cadeia O3-H-O5 existe em ambos os polimorfos (I e II) é responsável pela forma rígida e linear da cadeia de celulose (Figura 7).

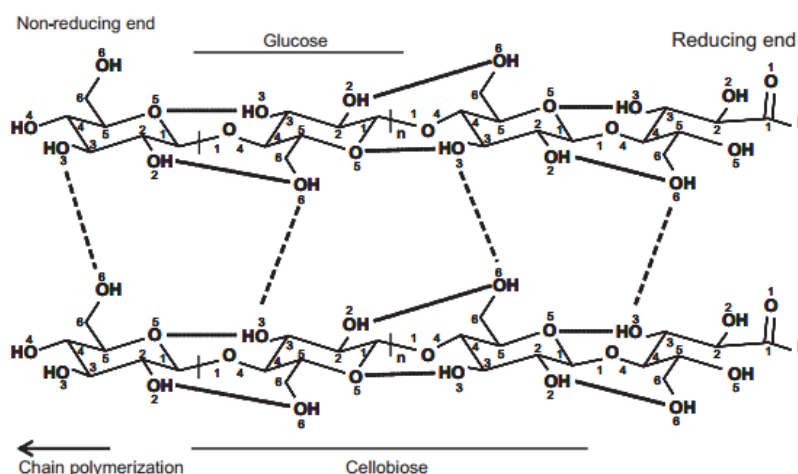


Figura 7 – Estrutura e padrão de ligação inter e intra-cadeia de hidrogênio na celulose I. Linhas tracejadas: ligação de hidrogênio inter-cadeias. Linhas pontilhadas: ligação de hidrogênio intra-cadeia

Fonte: Festucci-Buselli, Otoni e Joshi (2007)

As bandejas apresentaram bandas em torno de $1664\text{-}1618\text{ cm}^{-1}$ associados à dobra angular do O–H nas moléculas de água, sugerindo a interação da água com os componentes das formulações (amido, fibra e glicerol). Estas bandas também foram observadas por Ivano (2013) e Vercelheze *et al.* (2012), assim como as bandas referentes ao estiramento C–H, H–C–H e C–O–H, em torno de 2900 cm^{-1} , e bandas referentes ao estiramento C–O, em torno de 1035 cm^{-1} , observadas neste trabalho.

Segundo Elanthikkal *et al.* (2010), a banda a 1731 cm^{-1} encontrada no resíduo é atribuída ao grupo acetil e grupos éster urônicos da hemicelulose ou às ligações éster dos grupos carboxílicos dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemicelulose. A banda em 1425 cm^{-1} é devida a flexão –CH₂–. A banda aguda em 1313 cm^{-1} indica deformação assimétrica –C–H. As bandas na região de $1200\text{ – }950\text{ cm}^{-1}$ são devido ao estiramento –C–O–. A vibração da ligação –C–O–C da piranose

está relacionada a uma banda proeminente em 1022 cm^{-1} . A banda na fibra é atribuída a estrutura da celulose e representa a deformação glicosídica $-C_1-H$, com a contribuição da vibração do anel de flexão $-O-H$. Estas são características de ligações β -glicosídicas entre unidades β -glucose na celulose.

3.7 Isotermas de sorção

Os dados experimentais do conteúdo de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de GAB (Figura 8) e os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que houve uma boa correlação a partir dos valores dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,98$), comprovando que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais.

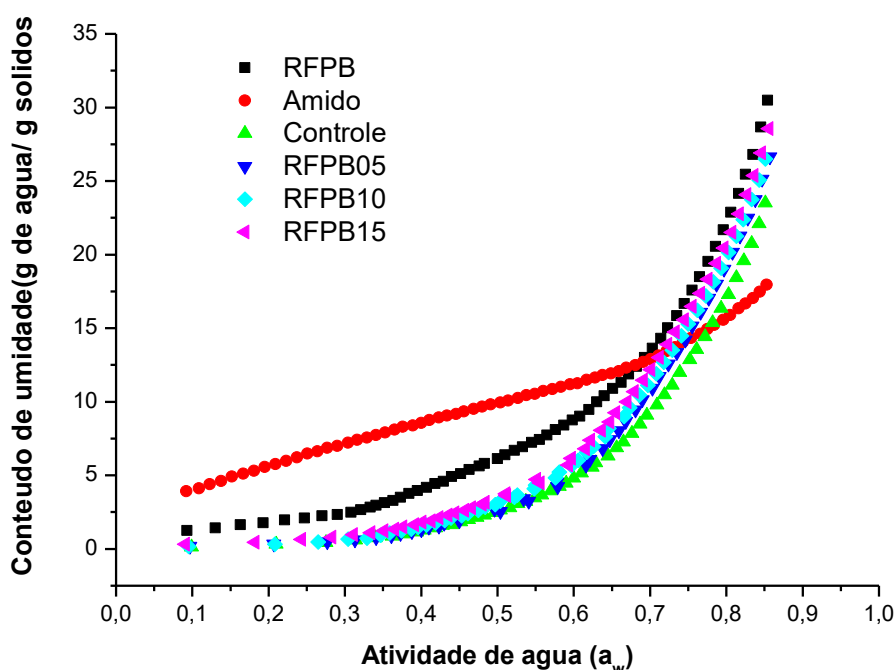


Figura 8 – Curvas de isotermas de sorção das bandejas, do RFPB e do amido de mandioca “in natura”

As isotermas apresentaram forma sigmoide, sendo classificadas como tipo II (Figura 8). As isotermas de sorção das bandejas produzidas e o RFPB apresentaram padrões semelhantes, mas com o aumento do teor de RFPB, a capacidade de sorção de água pelas bandejas aumentou, principalmente em a_w acima de 0,70. Isto comprova a alta sensibilidade das bandejas produzidas ao

contato com a água, fato este observado em bandejas de amido e material celulósico (IVANO, 2013; VERCELHEZE *et al.*, 2012). De acordo com Berkun *et al.* (2008), as curvas de sorção de materiais celulósicos mostram uma baixa umidade sob atividades de água reduzidas e um aumento exponencial quando se eleva a atividade de água.

As isotermas de sorção do amido “in natura” apresentaram maiores valores de umidade de equilíbrio até a_w 0,7 e menores valores de sorção de água a altas a_w , quando comparados com as bandejas.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo de GAB das bandejas, do RFPB e do amido de mandioca “in natura”

| Amostra | Parâmetros do Modelo de GAB | | | R ² |
|----------|-----------------------------|------|---|----------------|
| | C | K | Xm (g H ₂ O/100 g matéria seca) | |
| RFPB | 1,47 | 1,00 | 5,19 | > 0,99 |
| Amido | 14,66 | 0,72 | 6,50 | > 0,99 |
| Controle | 0,74 | 1,04 | 3,56 | 0,99 |
| RFPB05 | 0,73 | 1,02 | 4,40 | 0,98 |
| RFPB10 | 0,61 | 1,01 | 5,12 | 0,99 |
| RFPB15 | 0,80 | 1,01 | 4,84 | 0,99 |

Xm = umidade na monocamada do material adsorvente, **C**= constante de Guggenheim, **K**= constante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

O valor de monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida na camada primária do material, por massa de matéria seca, ou seja, é uma medida do número de sítios de sorção de água na amostra (STRAUSS *et al.*, 1991). De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4, o amido “in natura” apresentou o maior valor de monocamada e as bandejas controle apresentaram o menor valor. Bandejas de amido e RFPB ficaram entre estes valores, sendo a amostra RFPB05 a que apresentou menor valor de monocamada (4,40) e este valor aumentou com o aumento no conteúdo de resíduo (RFPB10) e com concentrações de 15 kg RFPB/100 kg de sólidos totais, diminuiu, indicando que houve alguma alteração nos sítios de sorção de água das amostras de RFPB15.

3.8 Propriedades mecânicas das bandejas

As propriedades mecânicas das bandejas com diferentes formulações estão na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das bandejas

| | | AMOSTRA | | | |
|--------------------------------------|--------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | | Controle | RFPB05 | RFPB10 | RFPB15 |
| Resistência à tração (MPa) | 33% UR | 11,7±2,9 ^{ba} | 11,8±2,3 ^{aA} | 10,8±2,6 ^{aA} | 11,7±4,3 ^{aA} |
| | 58% UR | 16,6±2,8 ^{aA} | 11,5±2,7 ^{aB} | 9,4±2,2 ^{aB} | 12,3±2,5 ^{aB} |
| | 90% UR | 2,2±0,8 ^{ca} | 1,0±0,2 ^{bb} | 0,8±0,4 ^{bb} | 1,4±0,7 ^{ba,B} |
| Alongamento (%) | 33% UR | 0,7±0,4 ^{ba} | 0,6±0,2 ^{ba} | 0,6±0,2 ^{ba} | 0,8±0,7 ^{ba} |
| | 58% UR | 0,9±0,3 ^{ba} | 0,5±0,2 ^{ba} | 0,7±0,6 ^{ba} | 0,9±0,1 ^{ba} |
| | 90% UR | 33,8±27,6 ^{aA} | 47,1±16,5 ^{aA} | 41,0±9,4 ^{aA} | 23,3±19,6 ^{aA} |
| Módulo de Young (MPa) | 33% UR | 1.279±177 ^{aA} | 1.608±285 ^{aA} | 1.335±579 ^{aA} | 1.626±242 ^{aA} |
| | 58% UR | 1.068±152 ^{ba,B} | 1.348±234 ^{aA} | 992±185 ^{aB} | 1.212±215 ^{ba,B} |
| | 90% UR | 24±13 ^{ca} | 9±10 ^{ba} | 6±7 ^{ba} | 20±19 ^{ca} |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey
^{A,B,C} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

A resistência máxima à tração (RMT) das bandejas (Tabela 5) condicionadas a 33% UR não diferiram entre si e variaram de 10,8 a 11,7 MPa. Entre as bandejas condicionadas a 58% UR as bandejas controle apresentaram maior resistência (16,6 MPa) quando comparada com as contendo o RFPB, que não diferiram entre si, independente do teor de resíduo adicionado, e variaram de 9,4 a 12,3 MPa. Entre as bandejas condicionadas a 90% UR, as bandejas controle e RFPB15 apresentaram as maiores RMT (2,2 e 1,4 MPa, respectivamente), não diferindo entre si. As formulações RFPB05 e RFPB10 apresentaram as menores RMT (1,0 e 0,8 MPa, respectivamente) e não diferiram entre si.

Todas as bandejas apresentaram uma grande redução da resistência máxima à tração quando condicionadas a 90% UR em relação às demais umidades relativas

(33 e 58%), em torno de 10 vezes, devido à alta hidrofiliabilidade destes materiais e ao efeito plastificante exercido pela água.

Os alongamentos das bandejas (Tabela 5) condicionadas sob a mesma condição de umidade relativa (33, 58 ou 90%) não diferiram entre si, e o maior alongamento de cada uma das formulações foi observado a 90% UR, que variou de 23 a 47%, e que foi cerca de 55 vezes maior que os alongamentos a 33 e 58% UR, efeito que pode ser atribuído ao efeito plastificante da água. Bandejas produzidas com amido e 10% de fibra de bagaço de cana-de-açúcar (VERCELHEZE *et al.*, 2012) e condicionadas a 33 e 58% UR apresentaram 2,5 e 2,2% de alongamento, respectivamente, e bandejas com 20% de fibra apresentaram alongamento de 2,4 e 2,4%, respectivamente, ou seja, superiores aos alongamentos apresentados pelas bandejas contendo RFPB. Entretanto sob umidade relativa de 90% as bandejas contendo RFPB apresentaram alongamentos superiores aos 6,5 e 6,9% das bandejas contendo 10% e 20% de fibra de cana-de-açúcar, respectivamente.

O Módulo de Young (Tabela 5) das bandejas de todas as formulações diminuiu com o aumento da UR de condicionamento, sendo que a 90% UR observou-se os menores valores de MY, variando de 6 a 24 MPa e foi cerca de 120 vezes menor que nas URs de 33 e 58%, devido ao efeito plastificante da água e do caráter hidrofílico do material.

Embora vários trabalhos reportem uma melhora nas propriedades mecânicas com a adição de fibras em matrizes de amido (VERCELHEZE *et al.*, 2012) e até mesmo adição de fibras de bananeira em polímeros sintéticos (BALZER *et al.*, 2007; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; SHOGREN *et al.*, 1998), a adição do RFPB não melhorou as propriedades mecânicas das bandejas de amido. De acordo com Becker *et al.* (2011), a adição fibras de bananeira em compósitos de polipropileno provocou uma redução nas propriedades mecânicas, o mesmo ocorreu no estudo de compósitos de polipropileno e fibra de sisal (JOSEPH *et al.*, 1999).

Outro fator que pode ter influenciado nas medidas do teste de tração seria o tamanho elevado das partículas do RFPB e sua aglomeração em alguns pontos da bandeja, principalmente nas formulações com maiores concentrações de fibra, provocando fraturas em locais com menor concentração de fibras.

Segundo Lawton, Shorgren e Tiefenbacker (2004), a resistência mecânica das bandejas de amido de milho e fibra *Aspen* aumentou conforme se aumentou o teor de fibra até o valor de 15%. Aumentos entre 15% e 30% não provocaram

diferenças, mas valores acima de 30% provocaram uma diminuição na força das bandejas, devido à falta de uniformidade na distribuição da fibra na matriz de amido.

Embora os valores de RMT tenham sido menores que os das bandejas produzidas somente com amido (em 58% e 90% de UR), nas umidades relativas de 33 e 58%, elas apresentaram valores pelo menos 6 vezes maiores que os das bandejas comerciais de isopor (PSP – poliestireno papel) utilizadas em supermercados, que segundo Schmidt e Laurindo (2010) apresentam 1,49 MPa. Entretanto, a elongação das bandejas de isopor é maior (~ 1,9%) quando comparadas às bandejas com RFPB produzidas neste trabalho. Portanto trata-se de um material que pode ser utilizado em umidades relativas abaixo de 60% e para acondicionamento de produtos secos.

3.9 Análise termogravimétrica (TGA) das bandejas

As curvas termogravimétricas e suas derivadas são apresentadas na Figura 9. A Tabela 6 apresenta os valores dos picos de temperatura encontrados na análise de termogravimetria derivada (DTG), bem como seus respectivos valores de perda de massa.

De acordo com os termogramas, o RFPB se decompõe de forma linear com o aumento da temperatura até 225 °C, com perda de massa inicial, que ocorre a partir de 50 °C, de 10% que é atribuída à degradação de compostos de baixa massa molecular presentes na fibra celulósica (umidade, terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis) (CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 2005; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; NEELAMANA; THOMAS; PARAMESWARANPILLAI, 2013).

A segunda perda de massa do RFPB, de quase 40%, compreendida entre 220 °C e 350 °C, pode ser atribuída à degradação dos componentes da fibra de bananeira, como despolimerização da hemicelulose e clivagem de ligações glicosídicas da celulose (DEEPA *et al.*, 2011). Isso indica o limite de estabilidade térmica da fibra nessa faixa de temperatura. Contudo, acima dessa faixa de temperatura, a perda de massa continuou a acontecer, porém de forma menos intensa (500 a 600 °C) devido à degradação da lignina. A amostra alcançou aproximadamente 65,5 % de redução de sua massa a 700 °C.

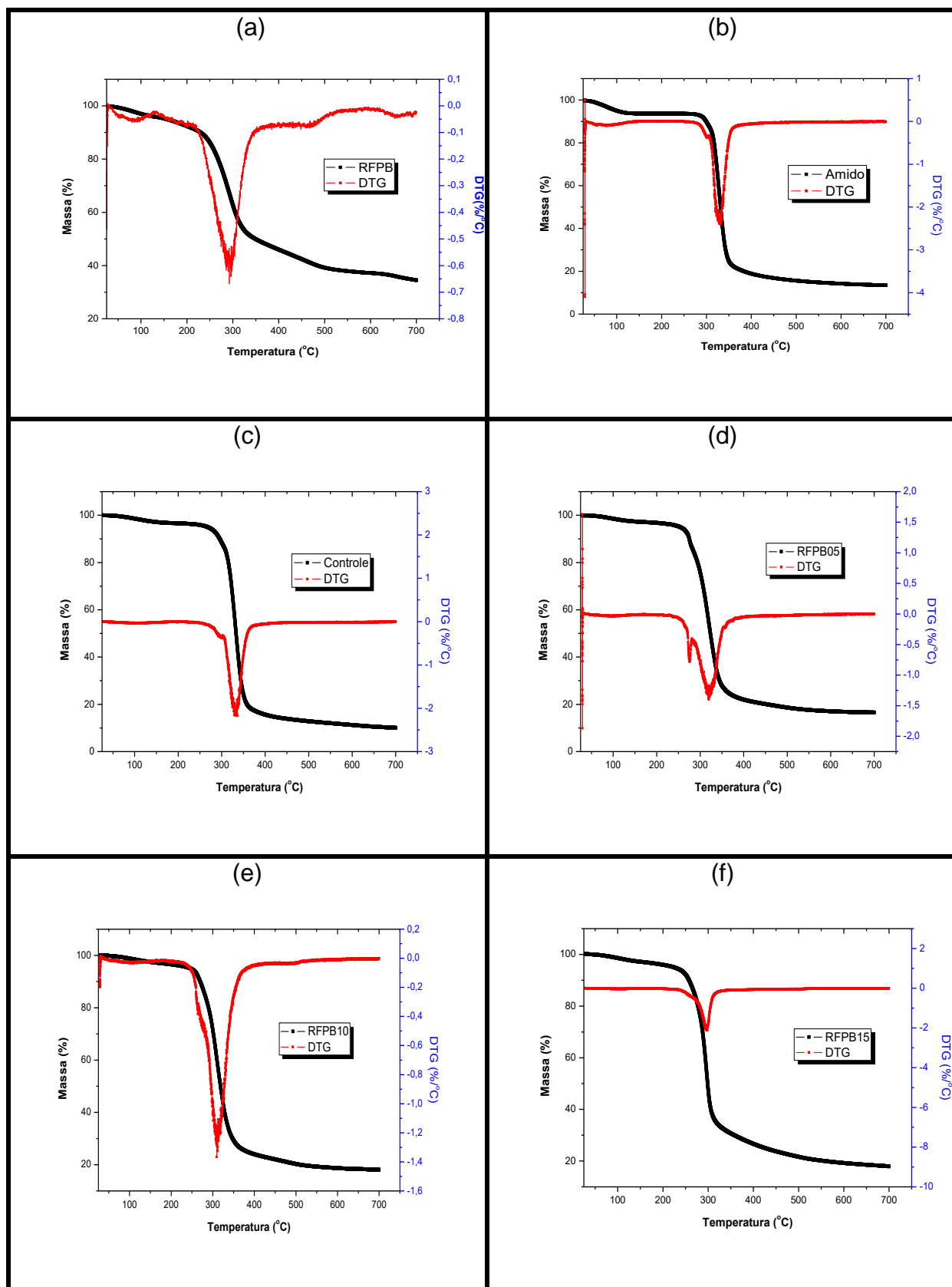


Figura 9 – Curvas de TGA e DTG do RFPB e amido “in natura” (a) e (b), respectivamente, e das bandejas produzidas: (c) controle, (d) RFPB05, (e) RFPB10 e (f) RFPB15

Resultados semelhantes foram encontrados por Gomes; Visconte e Pacheco (2013) para fibras de pseudocaule de bananeira cultivar prata trabalhando com taxa de 10 °C/min, na faixa de 30 a 700 °C em atmosfera de O₂ e por Canché-Escamilla *et al.* (2005) para fibras de pseudocaule lavadas, com taxa de 10 °C/min, na faixa de 30 - 600 °C em atmosfera de N₂.

Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG do RFPB e do amido “in natura”, e das bandejas de amido e RFPB

| Amostra | Temperatura máxima de degradação (T _{peak} °C) | Degradação (%) | Teor de cinzas a 700 °C (%) |
|----------|---|----------------|-----------------------------|
| RFPB | 100,84 | 3,06 | 34,48 |
| | 299,10 | 36,66 | |
| | 500,92 | 60,85 | |
| | 651,75 | 63,92 | |
| Amido | 102,16 | 5,16 | 13,47 |
| | 339,42 | 34,37 | |
| Controle | 151,79 | 2,93 | 10,08 |
| | 338,38 | 60,28 | |
| RFPB05 | 101,83 | 1,54 | 16,51 |
| | 319,75 | 45,25 | |
| RFPB10 | 104,50 | 1,34 | 18,12 |
| | 311,90 | 42,07 | |
| RFPB15 | 154,27 | 2,93 | 17,94 |
| | 297,98 | 48,34 | |

Benítez *et al.* (2013) encontraram para fibra de bananeira uma temperatura de degradação de 206 °C com pico de 330 °C (taxa de 5 °C/min em atmosfera de N₂, faixa de 25 - 600 °C), perfil térmico similar a outras fibras vegetais devido a semelhança na sua composição química, porém foi superior aos valores encontrados neste trabalho.

De acordo com os dados obtidos neste experimento a degradação do amido aconteceu entre 300 e 350 °C, com pico em 339,16 °C (Figura 9b e Tabela 6). Segundo Schlemmer *et al.* (2010) o amido de mandioca degrada-se em apenas uma

etapa, com temperatura de decomposição (T_d) em torno de 308 °C (taxa de 10 °C/min em atmosfera de He, faixa de 25 - 600 °C). Para o amido de mandioca, Teixeira (2007), que trabalhou com as mesmas condições de análise de TGA deste trabalho, observou que o pico de degradação do amido se inicia em aproximadamente 280 °C e T_{peak} a 335 °C, mas também detectou a presença de um terceiro pico em temperatura superior a 400 °C, o qual atribuiu à decomposição de resíduos carbonáceos, porém este pico não foi observado neste trabalho. Machado *et al.*, (2014) e Pelissari (2009) observaram também na faixa de 250-350 °C a temperatura de decomposição do amido em filmes de amido de mandioca. Petrikoski (2013) observou também um pico em 302,8 °C, referente à decomposição térmica da matéria orgânica, correspondente a uma perda de aproximadamente 60% de massa, em relação à massa inicial da amostra, onde ocorre a eliminação de grupos hidroxílicos e a decomposição do amido.

Observando a Figura 9, as temperaturas de início de degradação referente a segunda perda de massa variaram de 275 a 301,4 °C. Quanto maior o teor de fibra na formulação das bandejas (exceto RFPB15), maior foi a perda de massa em relação às bandejas controle. Com relação ao terceiro pico de degradação, as temperaturas variaram de 297 a 338,4 °C, e as bandejas controle apresentaram maior porcentagem de degradação do que as bandejas contendo RFPB. Também ocorreu uma diminuição na temperatura do pico de degradação das bandejas com RFPB quando comparadas às bandejas controle, diminuindo com o aumento de RFPB. Podemos observar então que a adição do RFPB não melhorou as propriedades térmicas no compósito produzido em comparação com as bandejas controle (Figura 9).

3.10 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os resultados dos experimentos de RMN ^{13}C , no estado sólido, com polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) do amido e RFPB “in natura” e das bandejas formuladas por estes materiais estão apresentados na Figura 10 e os principais desvios dos componentes destes materiais encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 7.

Em amidos naturais, a amilopectina é geralmente considerada como componente dominante nas regiões cristalinas do grânulo de amido, enquanto que a

amilose pode ser recristalizada a partir da solução em suas formas polimórficas (PARIS *et al.*, 1999). Os amidos naturais podem ser classificados em dois tipos polimórficos A e B, de acordo com dados de difração de raios-X (VEREGIN *et al.*, 1986). Os amidos de cereais geralmente apresentam o tipo A, tubérculos e amidos ricos em amilose, o tipo B. As leguminosas, raízes e algumas frutas e caules apresentam amidos do tipo C, que é uma combinação dos polimorfos A e B. Os polimorfos dos tipos A e B são formados por duplas hélices, mas diferem no tipo de célula unitária e empacotamento. O polimorfo tipo A é relativamente compacto com um baixo teor em água, enquanto que o tipo B tem uma estrutura mais aberta que contém um núcleo helicoidal hidratado (PARIS *et al.*, 1999; TESTER, KARKALAS & QI, 2004). O amido tipo A apresenta três sinais nos seus espectros de RMN ¹³C CP/MAS para C-1, propondo maltotriose como unidade assimétrica, enquanto o amido tipo B apresenta dois sinais, onde a maltose é a maior unidade de repetição e a estrutura de dupla hélice é formada de eixos de 3 parafusos, o qual forma dois sinais na região do C-1. Diferenças também podem ser observadas para o C-6 para cada tipo polimorfo de amido. A presença de sinais duplos ou triplos deve estar diretamente relacionada com o número de átomos de carbono na unidade assimétrica. (FAN *et al.*, 2013; VEREGIN *et al.*, 1986).

Morgan, Furneaux e Larsen (1995), encontraram três tipos de conformação polimórfica para o amido de trigo: A, B e V, esta última com sinais a 103,5 ppm para C-1 e a 82,4 ppm para C-4 que eles atribuíram a arranjos de simples hélice em um único arranjo helicoidal, com cavidade de cilindro hidrofóbico que pode incluir moléculas como iodo e cadeias de álcalis de surfactantes ao complexo de inclusão amilose-lipídeo. O polimorfo tipo V raramente são detectados como material cristalino (PARIS *et al.*, 1999; TESTER, KARKALAS & QI, 2004). Para amido de milho ceroso, Veregin *et al.* (1986) identificaram material não cristalino pelos sinais largos em 103 e 95 ppm para C-1 e a ampla ressonância a 82 para C-4.

Nos resultados dos espectros do amido de mandioca “in natura” utilizado neste trabalho, observa-se a presença de três sinais para C-1 (101,83; 103,00 e 103,88 ppm), sendo o mesmo classificado como amido do tipo polimórfico A. Um sinal bem acentuado que pode ser observado em 72,77 ppm (referentes aos carbonos C-2, C3, C-5), e outro a 62,49 ppm (referente ao C-6). Sinais menos intensos foram observados em 80 a 90 ppm e entre 92 a 99 ppm.

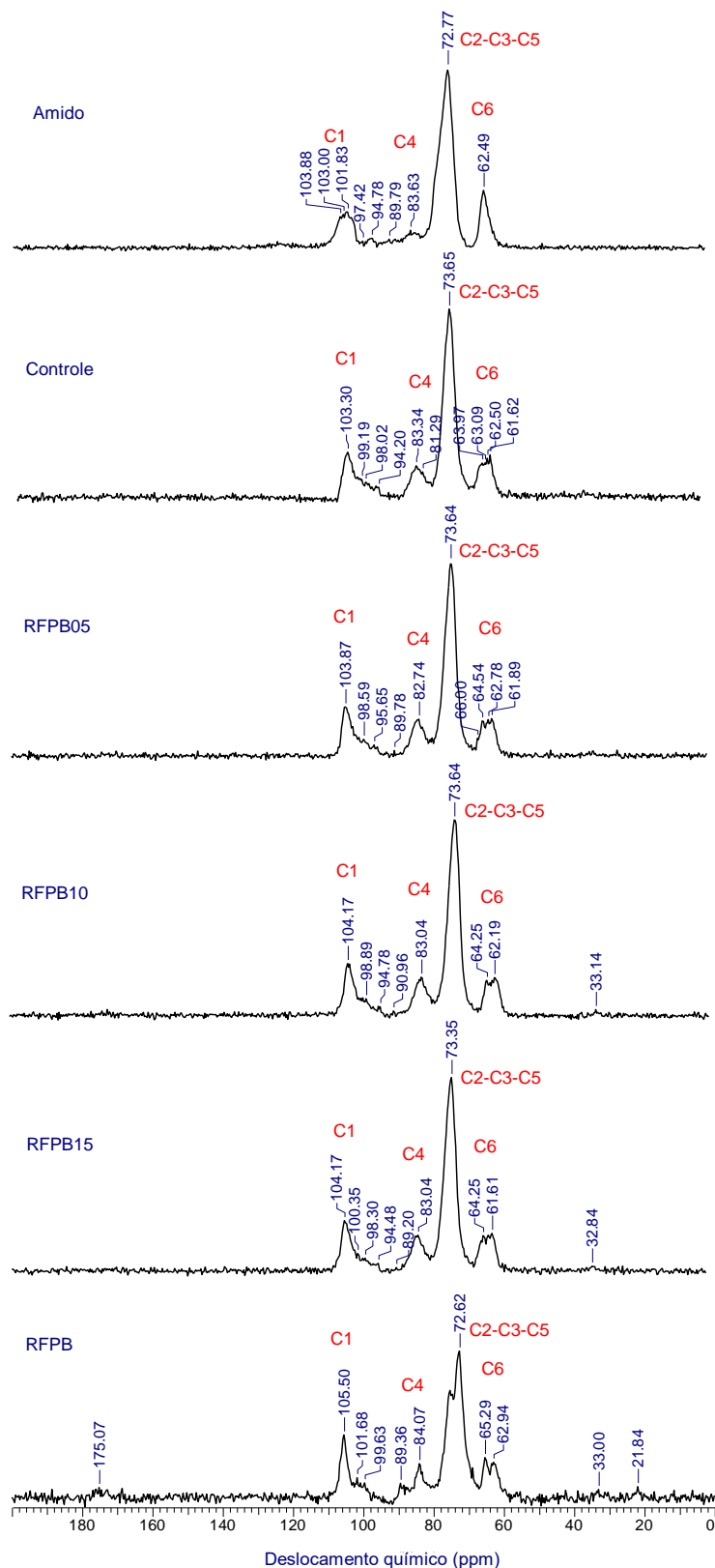


Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C no estado sólido, do amido e RFPB “in natura” e das bandejas biodegradáveis compostas por amido e RFPB

Resultados similares foram obtidos por Schlemmer *et al.* (2010) para o amido da mandioca: dois sinais em 97 e 98 ppm e um “ombro” em 99 ppm, que pode ser originário dos domínios amorfos de C-1 e um sinal em 58 ppm que atribuíram ao C-6 da molécula de glicose. O sinal de maior intensidade encontrado pelos pesquisadores em todo o espectro foi em 68 ppm, ao qual associaram aos carbonos C-2, C-3 e C-5. O sinal em 68 ppm está relacionado aos grupos CH–OH, enquanto os sinais próximos a 100 ppm são relacionados ao carbono anomérico dos grupos CH–(OR)₂. O carbono C-1 está ligado a dois átomos de oxigênio e com isso apresenta um deslocamento químico maior que C-4 que está ligado a somente um oxigênio.

Tabela 7 – Desvios químicos dos componentes: amido, celulose, hemicelulose

| Componente | Desvios químico (ppm) | | | | Referência |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------|---------|----------------------------------|
| | C1 | C2, C3 e C5 | C4 | C6 | |
| Amido de trigo | 103,5 | | 82,4 | | Morgan, Furneaux e Larsen (1995) |
| Amido de milho ceroso | 103 e 95 | | 82 | | Veregin <i>et al.</i> (1986) |
| Amido de mandioca “in natura” | 97,98 e 99 | 68 | | 58 | Schlemmer <i>et al.</i> (2010) |
| Celulose | 104 | 68 a 72 | 83 e 88 | 63 e 65 | Da Silva Filho (2008) |
| Celulose | 104,6 | C2-88; C3 e C5 (72 a 75) | 84 | 62 e 68 | Maheswri <i>et al.</i> (2012) |
| Hemicelulose | 103 | C2 e C3 (72 a 75); C5 65 | 84 | | Maheswri <i>et al.</i> (2012) |

Segundo Iulianelli e Tavares (2011) o amido de mandioca apresenta alto teor de amido, além de conter fibras, lipídios e alguns minerais. Entretanto apresenta grande variabilidade genética, o que resulta em diferenças em sua constituição química e estrutural.

Para a bandeja controle, onde se adicionou água e glicerol durante o preparo da massa, e a mesma passou por um processo de gelatinização do amido, os três

sinais no C-1 desaparecem. Pode-se observar um sinal em 103,3 ppm, sinais próximos a 94-100 ppm, a 80-87 ppm mais pronunciados do que no espectro de amido “in natura”, um sinal pronunciado a 73,65 ppm e entre 60 e 65 ppm menos pronunciado que o amido “in natura”.

Larsen *et al.* (2013), avaliaram o efeito da hidratação sobre o amido de batata (tipo B e V) gelatinizado, e também não observaram o duplo sinal no C-1 demonstrando desmembramento da região de dupla hélice e amilopectina cristalina. Os sinais em espectros de amido “in natura” se apresentaram mais pronunciados do que os espectros de amido gelatinizado. Nas amostras de amidos tratados a 70 °C, os sinais começam a desaparecer, indicando que o amido foi completamente gelatinizado. A intensidade do sinal na região C-4 aumenta com o aumento da temperatura, sugerindo que o conteúdo amorfo no grânulo de amido aumentou substancialmente, indicando maior nível de gelatinização com o aumento da temperatura. Segundo Baik, Dickinson e Chinachoti (2003) a adição de glicerol em pães de farinha de trigo reduziu a intensidade relativa do sinal de C-1 e C-6, levando a um estreitamento no sinal, ao qual atribuíram a um aumento da mobilidade das cadeias de amido proporcionado pelo plastificante. Tais efeitos plastificantes podem promover a formação da estrutura, ajudando na formação da estrutura helicoidal.

As bandejas contendo RFPB apresentaram espectros similares, porém observa-se um deslocamento nestes sinais. O sinal referente ao C-1 aparece em 103,87 e 104,17 ppm, e nas formulações com maiores quantidades de fibra (RFPB10 e RFPB15) aparece também um sinal em aproximadamente 33 ppm.

Segundo Festucci-Buselli, Otoni e Joshi (2007) e Gurgel (2007), a celulose apresenta seis formas polimórficas, conhecidas por celulose I, II, III_I, III_{II} e IV_I e IV_{II}. Destas formas, a única encontrada em plantas é a celulose I (celulose nativa) que se apresenta sob duas formas cristalinas I_α e I_β e podem ser encontradas juntas numa mesma amostra de celulose. Em fibras como algodão, madeira e rami predomina a celulose I_β. Rojas e Neves (2002), no estudo do pseudocaule de bananeira nanicão (*Musa* Grupo AAA “Giant Cavendish”), encontraram um alto teor de α-celulose (62,7%).

O espectro do RFPB apresentou um pequeno sinal em torno de 175 ppm, em 105,5 para C-1, de 99,00 a 102 ppm e em 82 a 95 ppm. Um sinal acentuado em 72,62 ppm, a 60-66 ppm, 33 ppm e 22 ppm. Os sinais em 105,5 e entre 60-67 ppm

podem ser atribuídos à celulose, assim como, sinais entre 20 e 32 ppm, e 175 ppm, atribuídos à lignina.

De acordo com Da Silva Filho (2008), o carbono da celulose que apresenta o maior deslocamento químico é o carbono 1 (C-1) em 104 ppm, por estar ligado a dois átomos de oxigênio. Em seguida encontram-se os sinais em 88 e 83 ppm, atribuídos ao C-4, que apresenta-se ligado a apenas um oxigênio, sendo este o responsável pela ligação 1,4'- β -glicosídica. Em 88 ppm encontra-se o sinal que indica uma região de maior cristalinidade e em 83 ppm de menor cristalinidade ou amorfa. O deslocamento químico na região entre 72 e 68 ppm, atribuem-se aos carbonos 2, 3 e 5, que possuem ambientes químicos equivalentes, ou seja, todos são carbonos secundários, ligados a hidroxilas e a grupos -CH. O carbono que possui o menor deslocamento químico é o C6, por ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e ao único -CH₂ presente na celulose. Este sinal aparece em 65 ppm para regiões de maior cristalinidade e em 63 ppm para regiões de menor cristalinidade.

Segundo Maheswri *et al.* (2012) todo sinal perceptível de átomos de carbono da celulose ocorrem entre 60 e 110 ppm. Sinais pronunciados a 104,6 ppm correspondem ao C-1, a 88 ppm ao C-2 e 68 ppm ao C-6, referentes à celulose ordenada. Sinais a 84 e 62 ppm são devido à celulose desordenada nos carbonos C-4 e C-6, respectivamente. Os sinais a 72-75 ppm correspondem aos carbonos C-3, C-4 e C5.

Os sinais referentes a hemicelulose ocorrem a 103 ppm (C-1), 84 ppm (C-4), 72-75 ppm (C-2 e C-3), 65 ppm (C-5), porém são sobrepostos pelos sinais da lignina e da celulose. Os sinais dos carbonos metil e carboxílico de grupos acetil ocorrem a 20,8 e 171 ppm, respectivamente (MAHESWRI *et al.*, 2012). Alguns autores relatam que os sinais que estão em: 59,6, 82,2, 97,5 e 176 ppm são devido à presença do ácido glucurônico; sinais a 62,8, 72,6 - 76,3 ppm correspondem ao xilopiranosil; e entre 71,2 - 72,2 e 101,5 ppm ao galactopiranosil. O sinal entre 10 e 38 ppm é atribuído aos carbonos metil e alquil dos grupos acetil na hemicelulose (MAHESWRI *et al.*, 2012; MEGIATTO JUNIOR, 2006; SALIBA *et al.*, 2001).

Os sinais associados à molécula de lignina, são: 56 ppm, que são devidos à ligação OCH₃ presentes nas unidades guaiacila e siringila; 125 a 135 ppm, correspondentes à presença do ácido p-cumárico; 175 ppm para o grupamento para -COOH alifático. Os sinais entre 110 e 167 ppm são atribuídos a diferentes

carbonos aromáticos da lignina (MAHESWRI *et al.*, 2012; MEGIATTO JUNIOR, 2006).

Baik, Dickinson e Chinachoti (2003) atribuíram sinais entre 20 e 35 ppm à proteína de carbono de cadeia alifática lateral, ~130 ppm à proteína de carbono aromático de cadeia lateral, e ~175 ppm à proteína da cadeia principal do carbono peptídeo carbonil.

4 Conclusão

A utilização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) na produção de bandejas biodegradáveis de amido é uma alternativa viável pois agrega valor ao resíduo e melhora, tanto a aparência quanto a processabilidade das bandejas, além de diminuir a densidade das mesmas em relação às aquelas produzidas com 100% de amido, sem alterar as propriedades mecânicas. O RFPB apresenta afinidade com a matriz de amido, originando um compósito com boa interação de seus componentes, quando se utiliza baixas concentrações do resíduo (até 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais). Devido à sua alta capacidade de absorção de água, as bandejas podem ser utilizadas como embalagem apenas para produtos secos. Um tratamento físico e/ou químico do RFPB para diminuir seu caráter hidrofílico poderia diminuir a capacidade de absorção de água das bandejas e aumentar a gama de aplicações.

5 Referências bibliográficas

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 535** - Paper and board - Determination of water absorptiveness - Cobb method, 1999.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.

ALMEIDA, G. V. B. Agrônomo analisa a produção de bananas no subtropical. **Jornal Entrepósito.com.br**. Qui, 29 de Abril de 2010. Disponível em: <<http://www.jornalentrepósito.com.br/agricola/pesquisa-e-qualidade/1053--agronomo-analisa-a-producao-de-bananas-no-subtropical->>. Acesso em: 31 maio 2011.

ANJOS, M. A. S.; CAMÕES, A.; JESUS, C.; DUARTE, F. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. **Engenharia Civil UM**, n. 44, p. 41-58, 2012.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus (D828-97)**, 1997.

BAIK, M-Y.; DICKINSON, L. C.; CHINACHOTI, P. Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Studies on Aging of Starch in White Bread. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 1242–1248, 2003.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.

BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; ÂNGULO, I.; ORTEGA, Z.; HERNÁNDEZ, P. M.; MARRERO, M. D. Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices. **Measurement**, v. 46, p. 1065-1073, 2013.

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

CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; DE LOS SANTOS-HERNÁNDEZ, J.M.; ANDRADE-CANTO, S.; GÓMEZ-CRUZ, R. Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. **Información Tecnológica**, v. 16, n.1, p. 83-88, 2005.

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.

DA SILVA FILHO, E. D. **O Polissacarídeo natural celulose quimicamente modificada no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. 2008. 197 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de Campinas. Campinas, 2008.

DEEPA B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J.J.; POTHAN, L. A.; LEO, A. L.; SOUZA, S. F., KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fiber obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988–1997, 2011.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 852-859, 2010.

FAN, D.; MA, W.; WANG, L.; HUANG, J.; ZHANG, F.; ZHAO, J.; ZHANG, H.; CHEN, W. Determining the effects of microwave heating on the ordered structures of rice starch by NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1395– 1401, 2013.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Production of banana in the world - 2012**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>>. Acesso em: 19 jul. 2015.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISHER, C. A.; HEUX, L.; LE DENMAT, S.; PICART, C.; SIERAKOWSKI, M.; PUTAUX, J. Preparation of cellulose II and III_I films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 167-173, 2015.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, Londrina, v. 35, n. 3, p. 487-492, 2012.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, n.1, p.1-13, 2007.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

HEUX, L.; BRUGNEROTTO, J.; DESBRIERES, J.; VERSALI, M. L.; RINAUDO M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 1, p. 746-751, 2000.

GURGEL, L. V. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina**: preparação de novos materiais quelantes para a absorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II). 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2007.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção agrícola municipal de culturas temporárias e permanentes**. v. 40. Rio de Janeiro: IBGE, 2013. Disponível em: <[ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_\[anual\]/2013/pam2013.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2013/pam2013.pdf)>. Acesso em: 19 julho 2015.

IULIANELLI, G. C. V.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de diferentes amostras de Mandioca por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 131-136, 2011.

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejaria**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banana fiber and poly lactic acid: characterization and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 583-595, 2012.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 59, p.1625-1640, 1999.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 542-546, 2012.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizer on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch – Stärke**, v. 56, n. 8, p. 348-356, 2004.

LARSEN, F. H.; KASPRZAK, M. M.; LAERKE, H. N.; KNUDSEN, K. E. B; PEDERSEN, S.; JORGENSEN, A. S.; BLENNOW, A. Hidration properties and phosphorous speciation in native, gelatinized and enzymatically modified potato starch analyzed by solid-state MAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 97, p. 502-511, 2013.

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

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 783-788, 2010.

MACHADO, B. A. S., REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MAHESWARI, C. U.; REDDY, K. O.; MUZENDA, E.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. **Biomass and Bioenergy**, n. 46; p. 555 - 563, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MALI, S.; DEBIAGI, 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.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, mar. 2013.

MATSUDA, D. K. M.; VERCELHEZE, A. N.S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705-711, 2013.

MEGIATTO JUNIOR, J. D. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 272 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

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

MORGAN, K. R.; FURNEAUX, R. H.; LARSEN, N. G. Solid-state NMR studies on the structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, v. 276, p. 387-399, 1995.

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.

NEELAMANA, I. K.; THOMAS, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites-macroscopic to nanoscale. **Journal of Applied Polymer Science**, v.130, n. 2, p. 1239-1246, 2013.

OLIVEIRA, A. L. P. **Extração e caracterização de constituintes da bananeira 'Dwarf Cavendish'**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

PARIS, M.; BIZOT, H.; EMERY, J.; BUZARÉ, J.Y.; BULÉON, A. Crystallinity and structuring role of water in native and recrystallized starches by ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy 1: Spectral decomposition. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 327-339, 1999.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos – Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, 2009.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, PR, 2013.

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.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 4°C. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 32, p.1375-1376, 1960.

ROJAS, M. L. B.; NEVES, J. M. Caracterização de fibras de bananeira “Nanicão” (*Musa* Grupo AAA “Giant Cavendish”) como possível matéria-prima para produção de pasta celulósica para fabricação de papel. In: CIADICYP, 2002. Campinas, SP. **Anais...** São Paulo: CD CIADICYP, 2002.

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. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; DE MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917 - 928, 2001.

SCHETTINO JR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n. 1, p. 6-13, 2010

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, p. 185-192, 2010.

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

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

SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Caracterização do verdete de cedro do abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **HOLOS**, ano 28, v. 5, p. 42-51, 2012.

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção da polpa celulósica a partir do engaço de bananeira**. 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Ciência e Tecnologia das Madeiras) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, Piracicaba, 2001.

STATSOFT. **Statistica for Windows, v. 6.0**. Tulsa-US: Statsoft Inc., 2007.

STRAUSS, U. P., PORCJA, R. J. CHEN, Y. Volume effects of starch water interactions. In: Levine, H., Slade, L. (Eds.), **Water Relationships in Foods**. Plenum Press, New York, p. 351-364, 1991.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Química – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2007.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture: Review. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151–165, 2004.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI F. M.; DALL’ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonita. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302-1310, 2012.

VEREGIN, R. P.; FYFE, C. A.; MARCHESSAULT, R. H.; TAYLOR, M. G. Characterization of the crystalline a and b starch polymorphs and investigation of starch crystallization by high-resolution ¹³C CP/MAS NMR, **Macromolecules**, v. 19, n. 4, p. 1030-1034, 1986.

Capítulo 4

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA ATRAVÉS DE EXTRUSÃO REATIVA

Resumo

O Resíduo Fibroso do Pseudocaulo de Bananeira (RFPB) cultivar Nanica (*Musa cavendishii*) foi modificado através de extrusão reativa em peróxido alcalino e em meio ácido utilizando uma extrusora monorosca com velocidade do parafuso de 100 rpm, e a temperatura 110 °C e umidade de 32 %. Para o tratamento em peróxido alcalino (F-XA) foi utilizada solução de NaOH (pH=11) e peróxido de hidrogênio (7%). Para o tratamento ácido (F-XB) foi utilizado ácido cítrico (5 % m/m). O tratamento em meio neutro, sem adição de reagentes, foi identificado como C-X. Estes três tratamentos foram divididos em dois lotes, no primeiro lote (F-XA, F-XB e C-X) as amostras foram extrudadas e não foram lavadas, e no segundo lote, as amostras passaram por um processo de lavagem (10 vezes o seu peso) após a extrusão e foram codificadas como F-XA1, F-XB1 e C-X1. Para verificar se ocorreram mudanças na fibra “in natura” após os tratamentos foram realizadas as seguintes análises: densidade aparente, cristalinidade, cor, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de absorção de água (CAA) e de óleo (CAO), isoterma de sorção de água, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e ressonância magnética nuclear (RMN). As modificações realizadas no RFPB de uma maneira geral provocaram melhorias no material, diminuindo os teores de lignina, hemicelulose e celulose, enquanto que as amostras extrudadas e lavadas (C-X1, F-XA1 e F-XB1) apresentaram aumento significativo nos seus teores de lignina, hemicelulose e celulose quando comparadas às amostras não lavadas correspondentes, provavelmente causado pela redução dos componentes solúveis em água, retirados no processo de lavagem e dos degradados no processo de extrusão. Tais tratamentos realizados no RFPB aumentaram a densidade aparente do resíduo com exceção dos tratamentos C-X1 e F-XA1. E diminuíram a CAA (exceto C-X1 e F-XA1) e CAO (exceto C-X1) do resíduo. Observa-se que após a lavagem do material com água (C-X1, F-XA1 e F-XB1) tanto os valores de CAA quanto os de CAO aumentaram. Com relação à cristalinidade o processo de extrusão parece ter proporcionado um aumento na porcentagem de material amorfo, para os tratamentos somente extrudados, porém quando estes materiais foram lavados e o material solúvel em água retirado, houve um aumento no índice de cristalinidade para todos eles quando comparados com o RFPB. Os tratamentos extrudados e lavados também apresentaram as menores capacidades de sorção de água a a_w acima de 0,70. Todos os tratamentos, exceto F-XA, alteraram as propriedades térmicas do RFPB, aumentando sua temperatura de degradação.

Palavras-chave: Extrusão, Cristalinidade, Reforço, Resíduo agrícola.

1 Introdução

A bananeira é uma planta tropical (ALMEIDA, 2010) mais cultivada no mundo e seu fruto no mercado internacional, uma das principais fontes de alimentação de parte da humanidade. O volume de resíduo gerado após a colheita do fruto é muito grande, sendo que o maior responsável por este volume é o pseudocaule, tornando-se uma alternativa viável na forma de reforço para produção de compósitos, aumentando a resistência à tração (BALZER *et al.*, 2007; Clímaco; Becker; Balzer, 2009).

As fibras naturais apresentam alguns inconvenientes tais como larga variação nas propriedades mecânicas, sensibilidade à umidade e radiação ultravioleta e baixa resistência ao impacto. Estudos sobre diferentes fibras vegetais tem revelado que elas necessitam de tratamento físico ou químico antes de serem usadas como reforço em matrizes poliméricas. O tratamento potencialmente aprimora a ligação interfacial entre a fibra e a matriz e elimina substâncias não fibrosas tais como pectina, ceras, lignina e outras substâncias solúveis em água (BENÍTEZ *et al.*, 2013).

Clímaco, Becker e Balzer (2009) avaliaram as propriedades dos compósitos de polipropileno (PP) com adição de fibras de bananeira tratadas com NaOH no processo de mercerização. As fibras foram extraídas do pseudocaule da bananeira, tratadas com NaOH e incorporadas na proporção de 10% em volume em um composto de PP pelo processo de extrusão. Observou-se um aumento na resistência ao impacto e na resistência à tração e diminuição na absorção de água dos compósitos.

Galdeano e Grossmann (2005) avaliaram os tratamentos convencionais para modificações de fibras, que normalmente utilizam soluções químicas, em duas ou mais etapas de processamento com lavagem exaustiva do material, gerando grande quantidade de efluentes. Com o objetivo de reduzir custo e trabalho e simplificar tais processos, realizaram um tratamento de extrusão reativa em cascas de aveia, numa única etapa, combinando calor, pressão, cisalhamento mecânico, juntamente com peróxido de hidrogênio em meio alcalino (NaOH). O peróxido de hidrogênio além de degradar a lignina ainda atua como agente de branqueamento. Os melhores resultados foram obtidos com 7% de peróxido de hidrogênio, 32% de umidade e 90 °C. Com este tratamento, foi possível obter um alto teor de fibras no produto (80%) e

coloração clara, apresentando a vantagem de não gerar efluentes e um tempo de reação curto.

A extrusão reativa com ácido cítrico é interessante, pois o ácido é um agente reticulador (por ser hidróxi tricarboxílico substituído) de baixo custo, não tóxico, e disponível comercialmente (PARIKH; THIBODEAUX; CONDON, 2007).

O objetivo do trabalho foi modificar quimicamente o RFPB empregando a extrusão reativa, propondo um processamento rápido, sem geração de efluentes e de baixo custo.

2 Materiais e métodos

2.1 Material

Neste trabalho, foi utilizado o resíduo fibroso de pseudocaules de bananeira, cultivar Nanica (*Musa cavendishii*), coletado no campus da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Cornélio Procopio – Paraná. A obtenção das partículas de RFPB (180 a 300 μm) seguiu a metodologia proposta no Capítulo 2 e apresentou a seguinte composição química: fibra alimentar solúvel: lipídios: 0,86%, proteína total: 6,80%, cinzas 16,68%, 9,58% de umidade e carboidratos: 18,08%. Das fibras insolúveis, 29,91% correspondiam à celulose, 14,42% às hemiceluloses e 5,34% à lignina (conforme descrito no Capítulo 2). Reagentes: Peróxido de hidrogênio (200 volumes) foi adquirido da Biotec (Pinhais, PR), hidróxido de sódio e ácido cítrico adquirido da Synth (Diadema – SP), todos com grau de pureza analítico.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo das amostras de RFPB para extrusão

Foram determinadas inicialmente a umidade das amostras de RFPB numa balança para determinação de umidade por infravermelho (Ohaus MB45-Tecnal, Brasil). Antes da extrusão, foram adicionados às amostras (250 g para cada tratamento) os reagentes e ajustada a umidade a 32 %. As amostras foram

homogeneizadas e acondicionadas em sacos de polietileno por 24 h em geladeira. Os materiais foram retirados da refrigeração e deixados a temperatura ambiente por uma hora e então foram extrudados (Ver metodologia completa no Anexo 2).

- Amostras C-X: Foram adicionadas às amostras água até atingir 32 % de umidade.
- Amostras F-XA: Foram adicionadas às amostras solução de NaOH (2M) até atingir o pH=11 e completado o valor de água para se atingir 32 % de umidade. Após 24 h de acondicionamento foi adicionado peróxido de hidrogênio (7 % - base seca).
- Amostras F-XB: Foram adicionadas às amostras ácido cítrico (5 % m/m) e completado o valor de água para se atingir 32 % de umidade.

2.2.2 Tratamento do RFPB por extrusão reativa

Para a modificação do RFPB foi utilizada uma extrusora monorosca modelo AX 16:40 G (AX Plásticos, Brasil), composta por cilindro inteiriço em aço inox 316 e L/D 40; rosca ($\varnothing=16$ mm) de aço SAE 8550, retificada e nitretada, com tratamento de banho de níquel químico; acionamento por motor de 1 CV, com inversor de frequência; quatro zonas de aquecimento, sendo três no cilindro, uma no cabeçote. A velocidade do parafuso utilizada foi de 100 rpm, e a temperatura 110 °C (Figura 1).



Figura 1 – Extrusora utilizada na modificação do RFPB

Após a extrusão as amostras foram secas em estufa de circulação forçada de ar (Soc. FABBE Ltda, modelo 170, Brasil) a 60 °C por 24 h. Depois foram moídas primeiramente em liquidificador industrial Metvisa, modelo LAR.40 (Brasil) e novamente em moinho de bancada (modelo IKA-A 11, Basic Mill, Brasil).

Após a obtenção das amostras moídas de cada tratamento acima, elas foram divididas em 2 lotes (~ 125 g). Um dos lotes foi lavado com água (10 vezes a massa do lote) e depois seco em estufa de circulação forçada de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 24 h e moída em moinho de bancada (modelo IKA-A 11, Basic Mill, Brasil). As amostras lavadas com água tiveram a codificação 1 ao final dos códigos dos tratamentos apenas extrudados (C-X1, F-XA1, F-XB1).

2.2.3 pH

Amostras pesando 10 g foram adicionadas a 100 mL de água destilada e homogeneizadas. A suspensão permaneceu em repouso até a precipitação do resíduo, então foram realizadas as leituras de pH em potenciômetro digital, previamente calibrado com as soluções padrões (IAL, 2008). A análise foi realizada em triplicata.

2.2.4 Determinação de lignina, celulose e hemicelulose

Para determinação dos constituintes da parede celular (celulose, hemicelulose, lignina) das amostras foi utilizado o método de Van Soest e Wine (1967, 1968) (detalhado no Anexo 1), utilizando embalagens de polipropileno (Spunbond) para acondicionamento das amostras durante as análises. As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.5 Densidade aparente

A densidade aparente das amostras foi determinada através da relação entre a massa por volume (ASTM D-1895, 2010). O resíduo fibroso modificado foi colocado com auxílio de espátula numa proveta de 250 mL, até completar 50 g. O volume foi medido após leves batidas da proveta para acomodação do resíduo sem que houvesse compactação. As análises foram realizadas em triplicata.

2.2.6 Cor

As medidas de cor das amostras foram determinadas usando um colorímetro portátil Croma Meter CR-400 (Japão). A escala CIE-Lab foi empregada para medidas de cor. 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. A variação total de cor (ΔE) foi calculada utilizando como referência as medidas de cor do RFPB “in natura” (padrão) a partir da Equação 1:

$$\Delta E = [(L^*_{amostra} - L^*_{padrão})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{padrão})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{padrão})^2]^{0,5}$$

(Equação 1)

2.2.7 Capacidade de absorção de água (CAA)

Um grama de amostra foi misturado com 10 mL de água destilada a temperatura ambiente em tubos de centrífuga, previamente pesados, que foram continuamente agitados (75 rpm) durante 30 min em mesa agitadora (Quimis – Q 225M, Brasil) e, em seguida, centrifugados a 3000 rpm por 10 min em centrífuga de bancada (Boeco U-32, Alemanha). O sobrenadante de cada tubo foi descartado e o sedimento úmido pesado. A CAA foi obtida através da razão entre a massa de água no sedimento úmido e a massa da matéria seca, sendo expresso em gramas de água absorvida/grama de matéria seca (VÁZQUEZ-OVANDO *et al.*, 2009).

2.2.8 Capacidade de absorção de óleo (CAO)

A CAO foi determinada como a capacidade de absorção de água, substituindo-se a água por óleo de soja comercial (VÁZQUEZ-OVANDO *et al.*, 2009).

2.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. A seguir as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

2.2.10 Difração de raios-X (DRX)

A cristalinidade das amostras do RFPB “in natura” e modificado foi investigada por difração de raios-X. A análise foi realizada com um difratômetro (PANalytical X’Pert-PRO MPD, Holanda). As amostras pulverizadas foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. As condições de análise foram: voltagem de 40 kV; corrente de 40 mA; faixa de varredura 2θ de 0 a 60°; passo de 0,1° e velocidade de 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pelo método de SEGAL *et al.* (1959), conforme a Equação 2.

$$IC = \frac{((I_{002} - I_{am}) \times 100)}{I_{002}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde, IC se refere ao índice de cristalinidade da celulose, I_{002} a intensidade máxima do pico correspondente ao plano (002) ($2\theta=20-22^\circ$), e I_{am} a intensidade da parte amorfa, que pode ser considerada como a intensidade mínima entre os picos de difração dos planos (002) ($2\theta=18-19^\circ$).

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

Foram realizadas análises de espectroscopia por FT-IR das amostras, utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). As amostras pulverizadas foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. Após esse período, as amostras pulverizadas e secas foram incorporadas ao KBr (200 mg KBr/mg amostra) e submetidas a alta pressão para a produção das pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho Shimadzu FTIR-8300 (Japão), na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹; resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. Os resultados foram integrados pelo software Shimadzu Hyper IR.

2.2.12 Isotermas de sorção de água

Para a determinação das isotermas de sorção foi utilizado 400-800 mg de amostra previamente desidratada por 2 semanas em dessecador contendo CaCl₂ anidro. As isotermas foram geradas pelo método de Ponto de Orvalho Dinâmico (Dynamic Dewpoint Isotherm) através de um gerador de isoterma (AquaSorp, Decagon Devices Inc., EUA). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a atividade de água, que variou de 0,1 a 0,85, a 25 °C. Os dados experimentais de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Equação 3) e os parâmetros do modelo foram calculados pelo *software* SorpTrac Decagon.

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Equação 3})$$

onde **X** é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), **a_w** a atividade de água, **X_m** umidade na monocamada do material adsorvente, **C** a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e **k** é a contante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

2.2.13 Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar o comportamento térmico das amostras de RFPB “in natura” e modificado, as amostras foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após esse período as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, utilizando o equipamento Thermogravimetric Analyzer TGA-50 (Shimadzu, Japão) com detector TA-60WS versão 2.21 (Shimadzu, Japão) acoplado. As condições de análise foram as seguintes: temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min. Os resultados foram obtidos pelo programa TA-60WS (Shimadzu, Japão).

2.2.14 Ressonância magnética nuclear (RMN)

As amostras de RFPB modificado foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após este período as amostras foram submetidas a análise a 303 K, utilizando o espectrômetro Advance 400 (Brucker, Alemanha), operando a 100 MHz para carbono (^{13}C), usando as técnicas de polarização cruzada (CP) no ângulo mágico (MAS) e de dissociação dipolar de prótons (DD). A calibração foi realizada indiretamente por comparação com padrões de amido que por sua vez foram colorados utilizando o sinal carbonila de α -glicina em 176,03 ppm segundo Heux *et al.* (2000) e Faria-Tisher *et al.* (2015). A força de campo de 64 kHz, correspondendo a 90°, e pulso de 4 μs , foram usados para a transferência da polarização cruzada no *spin-lock* correspondido. A velocidade de rotação foi de 10.000 Hz, o tempo de contato de 2 ms, o tempo de aquisição de 35 ms, a amplitude da varredura foi de 29.400 Hz e o tempo de relaxação de 2 s. Foram realizadas 1024 varreduras para cada espectro. Os espectros foram analisados usando o software ACD/NMR Processor Academic Editor: Processor Windows.

2.2.15 Análise estatística

Para comparar os tratamentos realizados no RFPB foram realizadas análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias (Tukey, $p \leq 0,05$) utilizando o software “Statistica 6.0” (STATSOFT, 2007).

3 Resultados e discussão

3.1 RFPB modificado

Na Figura 2 (a, b e c) estão as amostras dos tratamentos extrudados (C-X, F-XA, F-XB) respectivamente, logo após o processo de extrusão e na Figura 2 (d) o RFPB “in natura” e na Figura 2 (e) as amostras já moídas e prontas para análise.

Os tratamentos extrudados C-X e F-XB, provocaram escurecimento do RFPB, provavelmente devido à caramelização de açúcares presentes no resíduo, à polimerização de fenóis da lignina (IVANO, 2013) e as reações de Maillard que podem ter ocorrido devido à presença de proteínas no resíduo (MELLO; MALI, 2014).

Já o tratamento F-XA, pela presença do peróxido de hidrogênio, promoveu um clareamento desejado assim como também observados por Galdeano e Grossmann (2005) em casca de aveia.

Nas imagens de microscopia eletrônica podemos perceber algumas mudanças na superfície do RFPB (Figura 3). No processo de extrusão envolvendo somente a umidade de 32% (C-X) podemos perceber algumas modificações na estrutura da fibra, como se ela tivesse sido compactada. Quando realizamos a lavagem do material com água, ocorre uma “limpeza entre as fibras voltando a ter uma aparência mais próxima à do RFPB “in natura”.

Na extrusão em peróxido alcalino (F-XA) percebe-se uma maior desestruturação da fibra e não há diferença perceptível entre F-XA e F-XA1 (lavado) (Figura 3).

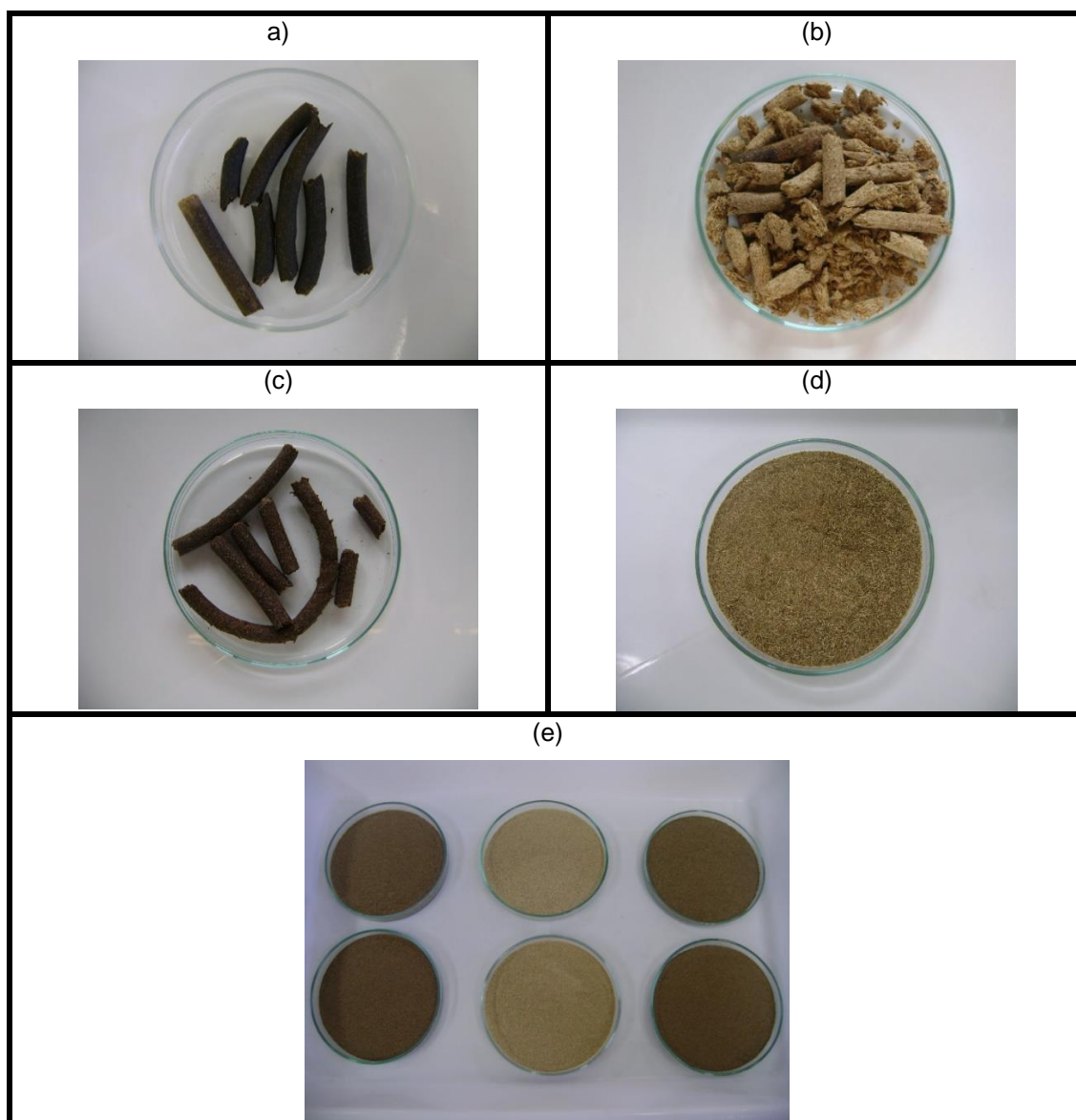


Figura 2 – (a) Tratamento C-X, após extrusão, (b) tratamento F-XA após extrusão (c) tratamento F-XB após extrusão. (d) RFPB “in natura”, (e) na sequência imagens superiores C-X, F-XA, F-XB e imagens inferiores na sequência C-X1, F-XA1, F-XB1 moídas

Já na extrusão ácida (F-XB) a estrutura compactou-se, fechando os espaços entre o feixe de fibra, o que ficou evidenciado pela maior dificuldade de moagem deste material. Depois da lavagem do material com água observa-se que a estrutura voltou a ficar mais aberta (Figura 3).

Com relação ao pH nota-se que após os tratamentos em peróxido alcalino e ácido o resíduo tende a voltar ao seu pH original (5 a 6), o que torna o material interessante para futuras aplicações.

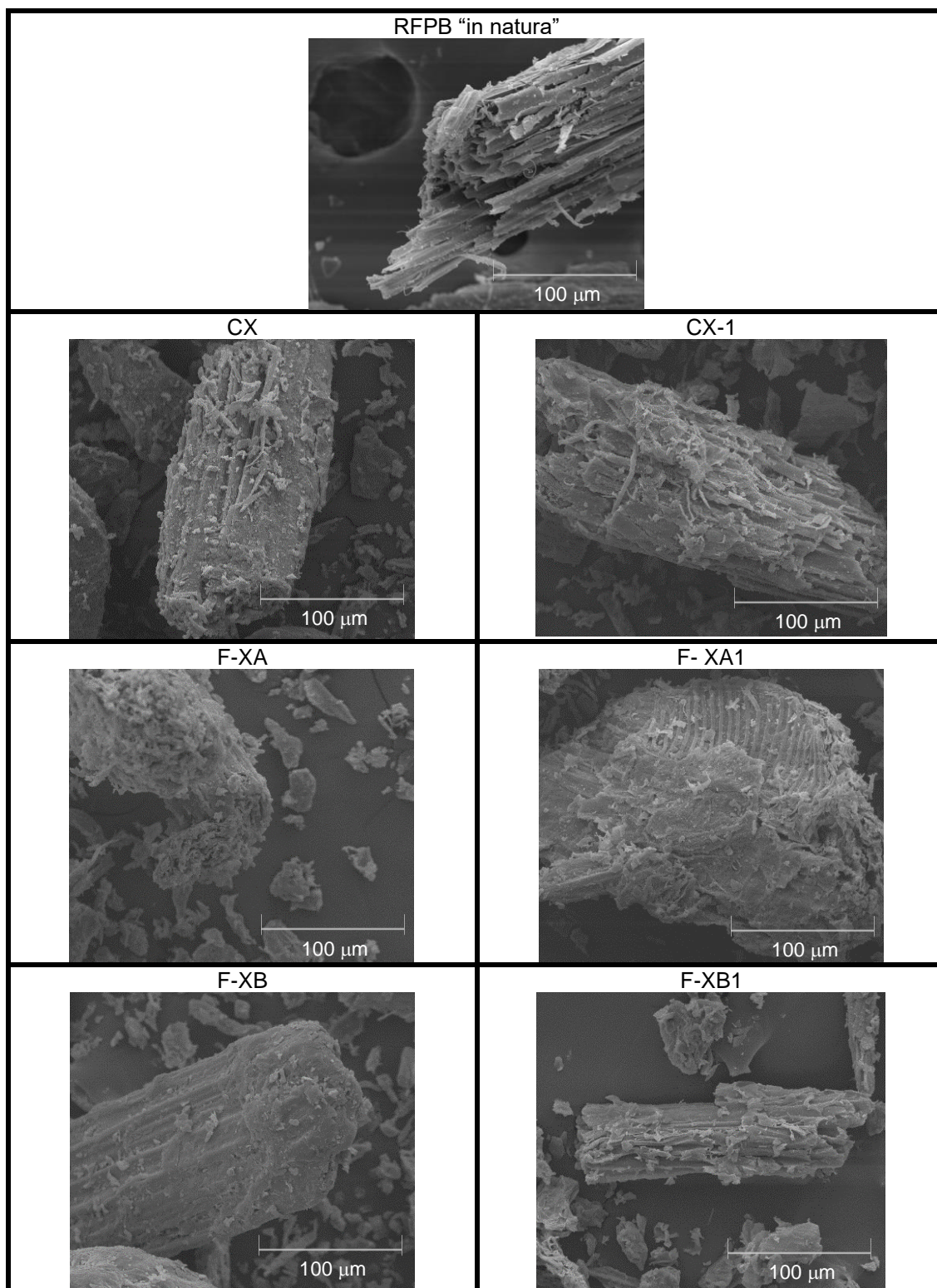


Figura 3 – Micrografias do RFPB “in natura” e do RFPB modificado por extrusão reativa (C-X, C-X1, F-XA, F-XA1, F-XB, F-XB1) (800x)

Galdeano e Grossmann (2005) após modificação de casca de aveia com peróxido alcalino (mesmas condições deste trabalho) apresentou pH 8,56 que os autores relacionaram à interação entre as fibras e o reagente alcalino durante a

extrusão, diminuindo o valor do pH do produto extrudado com relação ao pH inicial (pH= 11). O mesmo poderia ter ocorrido com a extrusão ácida.

No momento de moagem, percebeu-se um amaciamento do RFPB modificado F-XA, devido ao efeito de expansão do material. Já no tratamento ácido F-XB houve um endurecimento do material tornando difícil a sua moagem, já que o ácido cítrico é um agente reticulador e realiza reações de esterificação e transesterificação na interface entre as cadeias poliméricas (OLIVATO *et al.*, 2012), o que pode ter deixado a fibra mais compacta, como podemos observar pelas imagens de MEV (Figura 3). No tratamento C-X houve um endurecimento mais brando, porém que não afetou a moagem.

3.2 Determinação de lignina, hemicelulose e celulose

Os teores de celulose, hemicelulose e lignina das amostras do RFPB “in natura” e extrudadas estão apresentados na Tabela 1. Em comparação ao resíduo “in natura”, os tratamentos ácido e em peróxido alcalino, F-XB e FX-A, respectivamente, foram os únicos que apresentaram decréscimo significativo no teor de lignina (Tabela 1).

Todas as amostras extrudadas e lavadas (C-X1, F-XA1 e F-XB1) apresentaram aumento significativo nos seus teores de lignina, hemicelulose e celulose quando comparadas às amostras não lavadas correspondentes. Este aumento provavelmente foi causado pela redução dos componentes solúveis em água, retirados no processo de lavagem e dos degradados no processo de extrusão (Tabela 1). Os tratamentos C-X1, F-XA1 e F-XB1 aumentaram os teores de lignina em 74,05 %, 85,11 %, 58,36 % quando comparados aos tratamentos C-X, F-XA, FXB, respectivamente. Quando comparamos o RFPB com os tratamentos C-X1, F-XB1, observamos que ocorreu um aumento no teor de lignina em 36,89 % e 4,68 % respectivamente, mas ocorreu uma diminuição nas amostras F-XA1 de 9,18 %.

Tabela 1 – Teores de lignina, hemicelulose e celulose do RFPB com e sem tratamento

| TRATAMENTO | Teor de lignina (g/100 g) | Teor de Hemicelulose (g/100 g) | Teor de Celulose (g/100 g) |
|-------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| RFPB | 5,34±0,47 ^{b,c} | 14,42±0,55 ^a | 29,92±1,04 ^b |
| C-X | 4,20±0,21 ^{c,d} | 10,08±0,45 ^c | 23,59±0,14 ^c |
| C-X1 | 7,31±0,50 ^a | 13,63±0,42 ^{a,b} | 32,25±1,35 ^a |
| F-XA | 2,62±0,28 ^e | 7,43±0,30 ^d | 22,37±0,71 ^{c,d} |
| F-XA1 | 4,85±0,40 ^{b,c} | 10,51±0,23 ^c | 32,97±0,92 ^a |
| F-XB | 3,53±0,19 ^{d,e} | 10,37±0,69 ^c | 21,13±0,19 ^d |
| F-XB1 | 5,59±0,78 ^b | 12,94±0,38 ^b | 29,73±0,40 ^b |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

Observou-se também uma redução nos teores de hemicelulose após a extrusão em todos os tratamentos (Tabela 1), sendo que a maior redução (48 %) foi observada no tratamento de extrusão em peróxido alcalino (F-XA) seguida pelo tratamento C-X, com redução de 30 % e o tratamento de extrusão ácida (F-XB), com uma redução de 28 %.

Com relação à celulose observou-se também uma redução nos seus teores após a extrusão (Tabela 1), sendo que o tratamento que menos afetou estas concentrações foi a extrusão sem tratamento químico (C-X) com redução de 21 %, seguido pelo tratamento em peróxido alcalino (F-XA), com uma redução de 25 %, e por último o tratamento ácido (F-XB), com 29 % de redução.

De todos os tratamentos, o que apresentou os melhores valores de lignina, hemicelulose (menores valores) e celulose foi o tratamento em peróxido alcalino (F-XA e F-XA1) e o resíduo ficou mais claro, contribuindo posteriormente na produção de embalagens biodegradáveis com melhor aceitação visual. Galdeano e Grossmann (2005), utilizando as mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio e NaOH, em casca de aveia obtiveram um produto com alto teor de fibras (80%) e coloração clara.

3.3 Densidade aparente e cor

Na Tabela 2, são apresentados os dados de densidade aparente e os parâmetros de cor do RFPB “in natura” e modificado.

As amostras que apresentaram a menor densidade aparente foram o RFPB, C-X1, e o F-XA1, que não apresentaram diferença significativa entre si (Tabela 2) e a amostra que apresentou a maior densidade foi o F-XB. Isto pode ser observado também pelas micrografias do resíduo com e sem tratamento (Figura 3). Pelas imagens nota-se que, exceto os tratamentos F-XA e F-XA1, todos os demais parecem ter compactado as estruturas da fibra do resíduo fibroso, podendo assim ter contribuído para o aumento da densidade aparente dos tratamentos, principalmente os tratamentos quando o ácido cítrico foi adicionado.

Após a extrusão existe uma grande tendência do RFPB ficar ainda mais escuro devido a caramelização dos açúcares, à polimerização de fenóis da lignina e as reações de Maillard das proteínas presentes, considerando-se a temperatura utilizada no processo (110 °C) (IVANO, 2013, MELLO; MALI, 2014).

Tabela 2 – Parâmetros de cor e densidade do RFPB “in natura” e do RFPB modificado

| AMOSTRAS | Densidade Aparente (g/mL) | Parâmetros de cor | | | |
|----------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|------|
| | | L* | a* | b* | ΔE |
| RFPB | 0,33±0,03 ^{e,f} | 39,75±1,99 ^b | 5,61±0,17 ^c | 14,95±0,5 ^a | |
| C-X | 0,68±0,03 ^b | 30,11±0,68 ^d | 6,63±0,13 ^{a,b} | 10,11±0,17 ^c | 11±2 |
| C-X1 | 0,28±0,003 ^f | 35,38±1,00 ^{b,c} | 7,11±0,14 ^{a,b} | 11,53±0,23 ^b | 6±2 |
| F-XA | 0,59±0,01 ^c | 49,43±2,11 ^a | 6,43±0,32 ^b | 14,55±0,58 ^a | 10±2 |
| F-XA1 | 0,35±0,006 ^e | 51,70±0,59 ^a | 6,38±0,18 ^b | 14,12±0,30 ^a | 12±2 |
| F-XB | 0,75±0,03 ^a | 36,70±4,7 ^{b,c} | 7,24±0,75 ^a | 11,61±1,08 ^b | 7±4 |
| F-XB1 | 0,46±0,001 ^d | 34,15±2,36 ^{c,d} | 6,66±0,43 ^{a,b} | 10,97±0,63 ^{b,c} | 7±4 |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

Pode-se observar uma diminuição nos valores de L* quando comparados ao controle, refletindo a diminuição da luminosidade do material (Tabela 2), exceto para

o tratamento em peróxido alcalino (F-XA e F-XA1), que deixou as amostras mais claras que as demais, apresentando maiores valores de luminosidade.

Com relação ao parâmetro a^* não ocorreram diferenças significativas entre os tratamentos extrudados (Tabela 2), mas todas as amostras processadas tiveram valores de a^* significativamente maiores que o RFPB, indicando uma maior tendência à cor vermelha. Com relação ao parâmetro b^* somente os tratamentos F-XA e F-XA1 tiveram valores iguais aos do RFPB. Os demais tratamentos apresentaram valores menores aumentando a tendência à cor amarela. De uma maneira geral o tratamento que apresentou a maior variação nos parâmetros de cor foi o F-XA1 quando comparados ao RFPB e o tratamento que apresentou a menor variabilidade foi o C-X1.

3.4 Capacidade de absorção de água (CAA) e capacidade de absorção de óleo (CAO) do RFPB “in natura” e modificado

Para as análises de CAA, os tratamentos RFPB, C-X1 e F-XA1, apresentaram os maiores valores e não diferiram entre si (Tabela 3). Os menores valores foram encontrados para o tratamento F-XB se diferenciando de todos os outros. Nas análises de CAO, como se trata de um material hidrofílico, não tem tanta afinidade pelo óleo, portanto os resultados de todos os tratamentos foram bem menores quando comparados à CAA. Os maiores valores de CAO foram dos tratamentos RFPB e C-X1 e o menor foi do F-XB. Observa-se que após a lavagem do material com água (C-X1, F-XA1 e F-XB1) tanto os valores de CAA (140,06 % a 168,34 %) quanto os de CAO (102,16 % a 168,14 %) aumentaram.

Estes resultados estão de acordo com Angrizani *et al.* (2006) que analisaram compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibras de sisal, com e sem tratamento superficial das fibras, e observaram que compósitos reforçados com fibras de sisal sem tratamento absorvem mais água que os compósitos de fibras tratadas. Este fato foi observado tanto para a fibra com tratamento alcalino quanto para tratamento com água destilada (fibra lavada) o qual os autores atribuíram à remoção da lignina e outros componentes presentes na fibra vegetal tornando-a mais rugosa, mais irregular e hidrofóbica, diminuindo a interação da superfície da fibra através de seus grupos hidroxila.

Tabela 3 – Capacidade de absorção de água (CAA) e Capacidade de absorção de óleo (CAO) do RFPB “in natura” e modificado

| AMOSTRAS | CAA (g H ₂ O abs/g matéria seca) | CAO (g óleo abs/g matéria seca) |
|----------|--|------------------------------------|
| RFPB | 4,71±0,31 ^a | 2,69±0,08 ^a |
| C-X | 3,52±0,24 ^{b,c} | 1,39±0,08 ^d |
| C-X1 | 4,93±0,46 ^a | 2,81±0,01 ^a |
| F-XA | 2,94±0,58 ^c | 1,48±0,08 ^d |
| F-XA1 | 4,34±0,14 ^{a,b} | 2,30±0,05 ^b |
| F-XB | 1,99±0,03 ^d | 1,13±0,03 ^e |
| F-XB1 | 3,35±0,13 ^c | 1,90±0,08 ^c |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste Tukey

3.5 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas do RFPB “in natura” e RFPB modificado estão apresentados nas Figuras 4, 5 e 6. Os picos de difração nos ângulos (2θ) de 14,3° a 17,1°, 22,0°, 29,23° e 40,7° foram observados para o RFPB “in natura” e também nas amostras C-X e C-X1, porém apresentaram maior intensidade nas amostras extrudadas.

Quando o resíduo foi extrudado, tanto na presença do peróxido alcalino (F-XA e F-XA1) como na presença do ácido cítrico (F-XB e F-XB1), os picos relacionados com a celulose (14-17° e 22°) se mostraram mais intensos (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; MULINARI *et al.*, 2009; VERCELHEZE *et al.*, 2012). Após a lavagem destas amostras percebeu-se que os sinais em 17° e 22° ficaram mais acentuados e estreitos. O pico em 40,7° relacionado ao cálcio e potássio (ANJOS *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2012) desapareceu, talvez por estar na forma de sais e terem sido solubilizados no processo de lavagem.

Lengowski *et al.* (2013) observaram que ocorreu um aumento no índice de cristalinidade em polpa de *Eucalyptus* spp. quando utilizaram tratamento alcalino, e atribuíram este aumento ao ataque de álcali nas regiões amorfas de celulose e hemicelulose que são mais suscetíveis, causando também o inchamento da superfície interna e diminuindo o grau de polimerização. Observaram o surgimento do pico característico da celulose tipo II situado entre os ângulos $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$ e

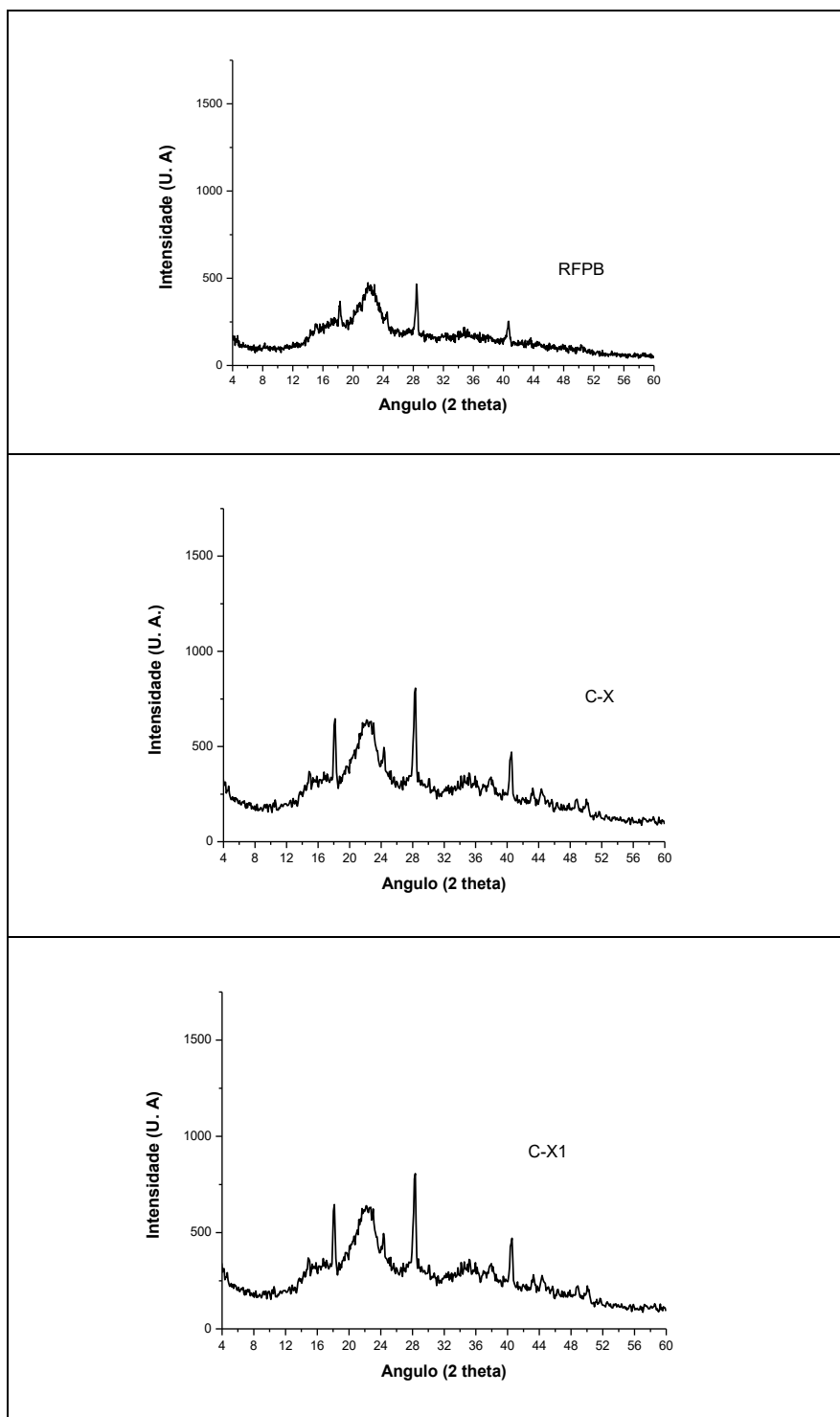


Figura 4 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em meio neutro

$18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$. Segundo os autores, quando a celulose I sofre tratamento alcalino, o reagente penetra na sua estrutura cristalina quebrando as ligações intermoleculares, formando álcali-celulose, e ocorrendo depois um rearranjo na estrutura interna da fibra para um diferente tipo de cristalinidade (celulose II). Observou-se também

neste trabalho um aumento na intensidade dos picos característicos de celulose II nos tratamentos com álcali (Figura 5).

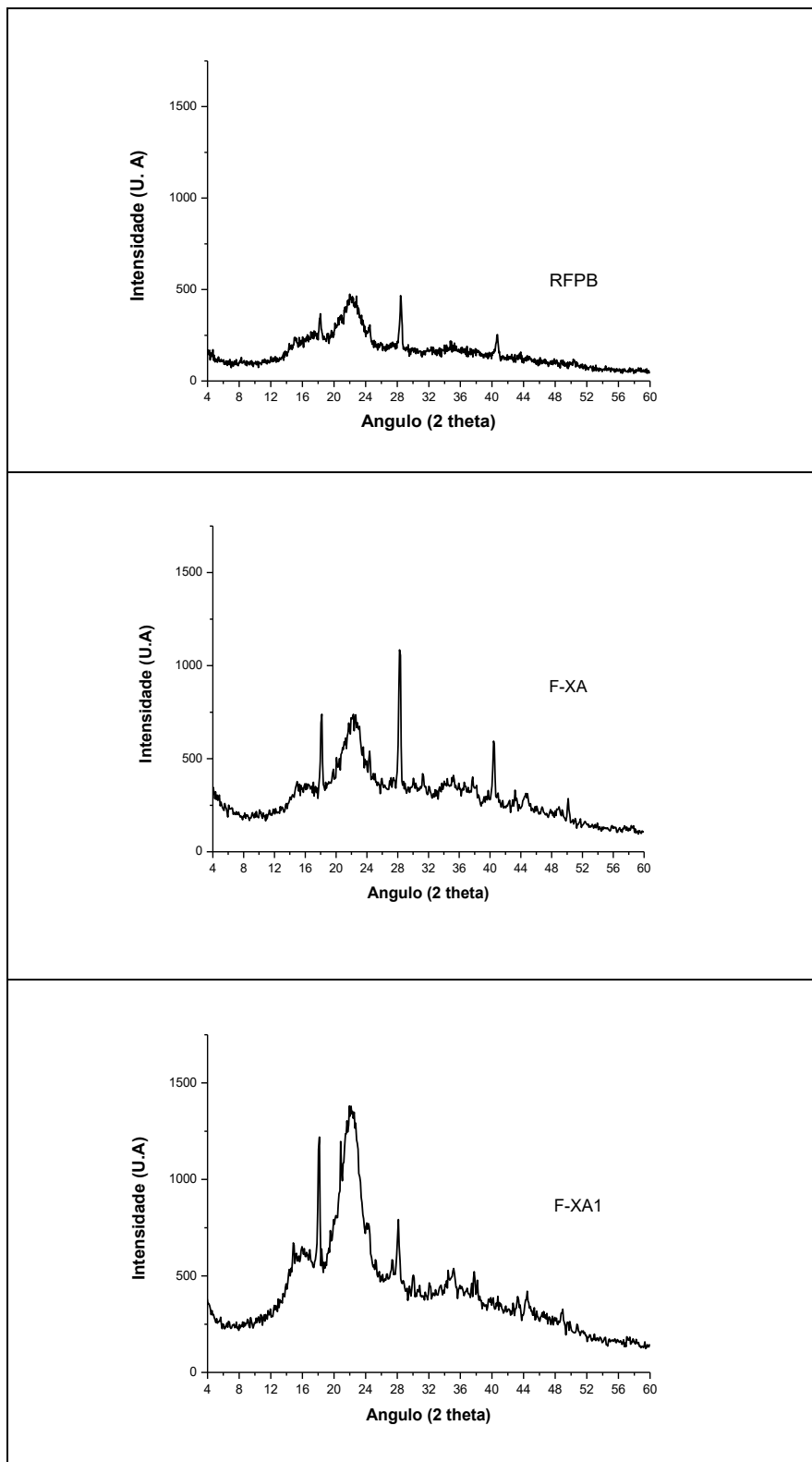


Figura 5 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em peróxido alcalino

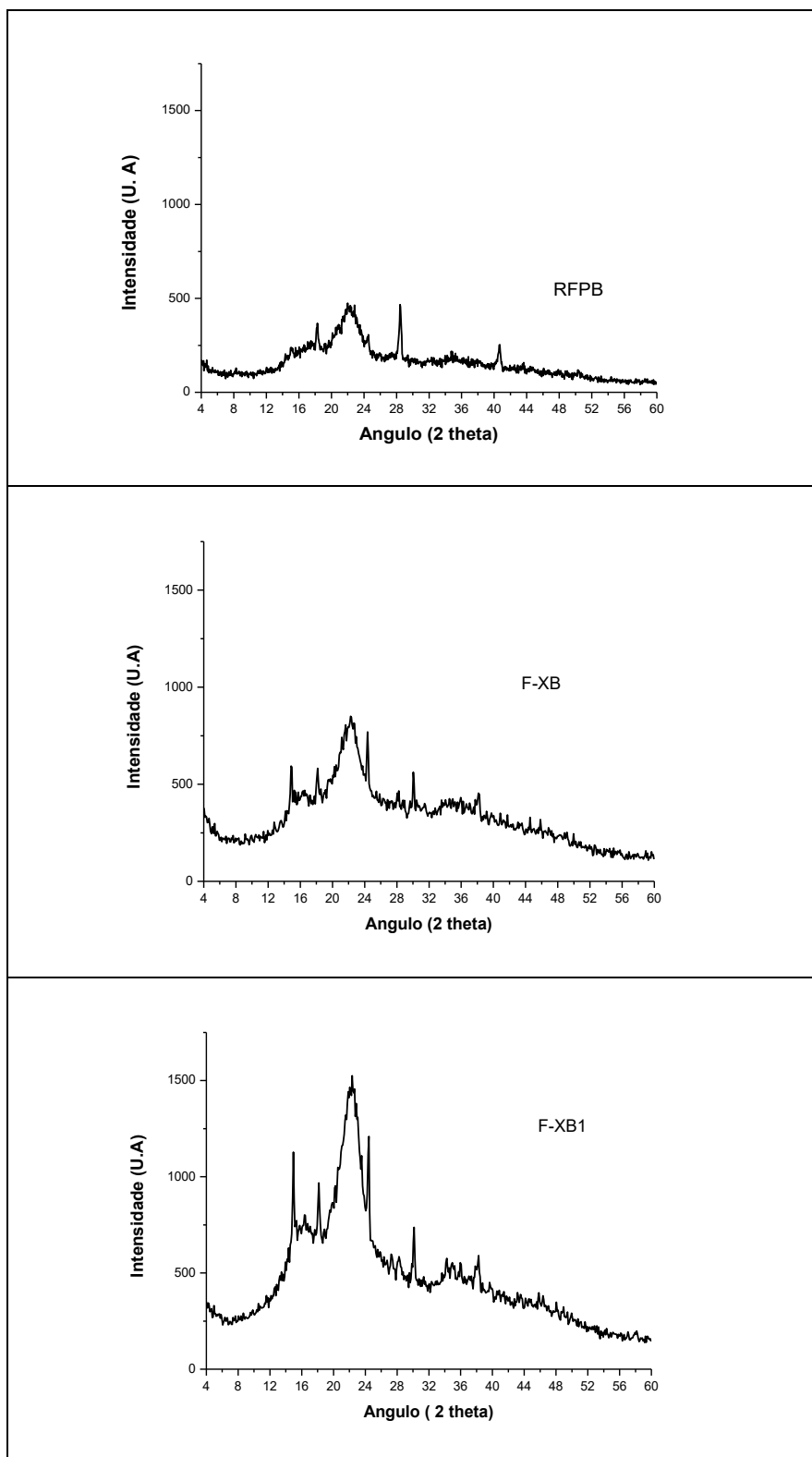


Figura 6 – Padrões de difração de raios-X do RFPB “in natura” e extrudado em meio ácido.

Parikh; Thibodeaux; Condon (2007) utilizaram ácido cítrico (7%) em fibras de algodão branqueadas e observaram que o ácido não alterou a estrutura cristalina da celulose I, mas aumentou a cristalinidade (6,4% de aumento). No presente trabalho observou-se um aumento na intensidade dos picos característicos de celulose II nos tratamentos com ácido (Figura 6), assim como observado por Lengowski *et al.* (2013) na hidrólise ácida (H_2SO_4) da polpa de *Eucalyptus* spp.

Os índices de cristalinidade foram calculados utilizando-se o método de SEGAL *et al.* (1959) e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Índice de cristalinidade (IC) do RFPB “in natura” e modificado

| AMOSTRAS | I₀₀₂ (22°) | I_{am} (19°) | IC (%) |
|-----------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
| RFPB | 475 | 216 | 54,53 |
| C-X | 640 | 317 | 50,47 |
| C-X1 | 1258 | 536 | 57,39 |
| F-XA | 739 | 367 | 50,34 |
| F-XA1 | 1380 | 554 | 59,86 |
| F-XB | 850 | 451 | 46,94 |
| F-XB1 | 1525 | 680 | 55,41 |

O processo de extrusão parece ter proporcionado um aumento na porcentagem de material amorfo, como podemos observar na Tabela 4, para os tratamentos C-X, F-XA, F-XB, diminuindo a cristalinidade em 4 a 4,2% para C-X e F-XA, respectivamente e 7,6% para F-XB. Porém, quando estes materiais foram lavados e o material solúvel em água foi retirado, houve um aumento no IC de todos quando comparados com o RFPB, aumentando a cristalinidade em 2,86% para C-X1, 5,53% para F-XA1 e 0,88% para F-XB. O tratamento F-XA1 foi mais efetivo na obtenção de um material mais cristalino, resultado consistente com os teores de celulose dos resíduos, em que a amostra F-XA1 apresentou o maior teor de celulose (Tabela 1).

3.6 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A banda de absorção intensa na região de 3500 a 3000 cm^{-1} está relacionada ao estiramento vibracional das hidroxilas (O-H) neste comprimento de onda e este grupo funcional pode ser encontrado na celulose, hemicelulose e lignina (BENÍTEZ *et al.*, 2013), e esta banda se apresentou mais definida em todas as amostras extrudadas em comparação ao resíduo “in natura” (Figura 7), o que pode ser um indicativo do aumento dos grupamentos OH livres, que ocorreu em função da quebra de ligações da lignina, hemicelulose e celulose durante a modificação do resíduo.

De acordo com Mulinari *et al.* (2009) a banda referente ao C–O da molécula de celulose está entre 1382-1384 cm^{-1} e apareceu em menor intensidade em todas as amostras tratadas em comparação ao RFPB “in natura”, mas com maior evidência nas amostras F-XB1, F-XA e F-XA1. A banda referente ao C–OH, fora do plano de flexão da celulose, que estão entre 669-613 cm^{-1} , apareceu em menores intensidades exceto nas amostras C-X1 (Figura 7).

A presença de lignina nas amostras (Figura 7) é confirmada pelos sinais característicos de anel aromático em 2900-2918 cm^{-1} referente à elongação assimétrica do grupo alifático CH ligado ao anel que ficaram mais evidentes em todas as amostras de fibras tratadas e em $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$, banda referente a ligação CH fora do plano (ALBINANTE *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2007), que se tornou menos evidente no tratamento F-XA, indicando que tal tratamento foi mais efetivo na degradação da lignina.

Entre 1500–1450 cm^{-1} os espectros mostram bandas de transmissão correspondentes à formação do grupo aromático (C-C) associados à lignina (Figura 7). A banda em 1731 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração dos grupamentos C=O e C-O, atribuída ao grupo acetil e grupos éster urônicos da hemicelulose ou às ligações éster dos grupos carboxílicos dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemicelulose. (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; GUIMARÃES *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2007), que ficaram mais intensos após o tratamento da fibra.

A banda a 1650 cm^{-1} , pode estar associada à flexão angular da molécula de água, mas também pode ser atribuída ao alongamento do $\text{C}\equiv\text{C}$ do anel aromático da lignina (SUN *et al.*, 2004).

Segundo Elanthikkal *et al.* (2010) a banda em 1425 cm^{-1} é devida a flexão – CH_2 –. A banda aguda em 1313 cm^{-1} indica deformação assimétrica –C–H. As

bandas na região de 1200 – 950 cm^{-1} são devido ao estiramento —C—O— . A vibração da ligação —C—O—C da piranose dá uma banda proeminente em 1022 cm^{-1} . A banda na fibra é atribuída a estrutura da celulose e representa a deformação glicosídica $\text{—C}_1\text{—H}$, com a contribuição da vibração do anel de flexão —O—H , que são características de ligações β -glicosídicas entre unidades β -glucose na celulose. A banda ao redor de 750 cm^{-1} juntamente com a banda a 3240 cm^{-1} são características de celulose I_α de acordo com Lopes, *et al.* (2014)

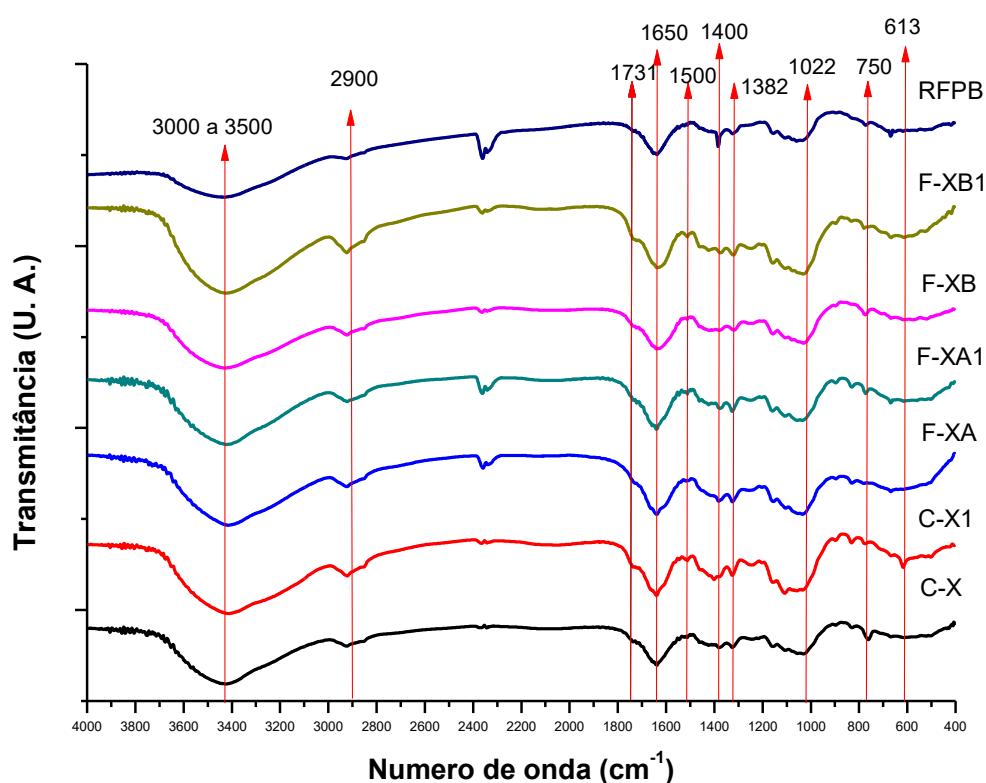


Figura 7 – Espectros FT-IR do RFPB “in natura” e modificado

3.7 Isotermas de sorção de água

Os dados experimentais do conteúdo de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de GAB (Figura 8) e os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 5. Pode-se observar que houve uma boa correlação a partir dos valores dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,98$), comprovando que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais.

As isotermas apresentaram forma sigmoide, sendo classificadas como tipo II (Figura 8) e apresentaram um comportamento similar em a_w de 0,1 a 0,6. As

isotermas de sorção dos tratamentos somente extrudados (C-X, F-XA e F-XB) apresentaram padrões semelhantes ao RFPB, com grande capacidade de sorção de água, principalmente em a_w acima de 0,70, comprovando alta sensibilidade ao contato com água, por ainda apresentarem materiais muito solúveis interferindo no aumento dessa sorção.

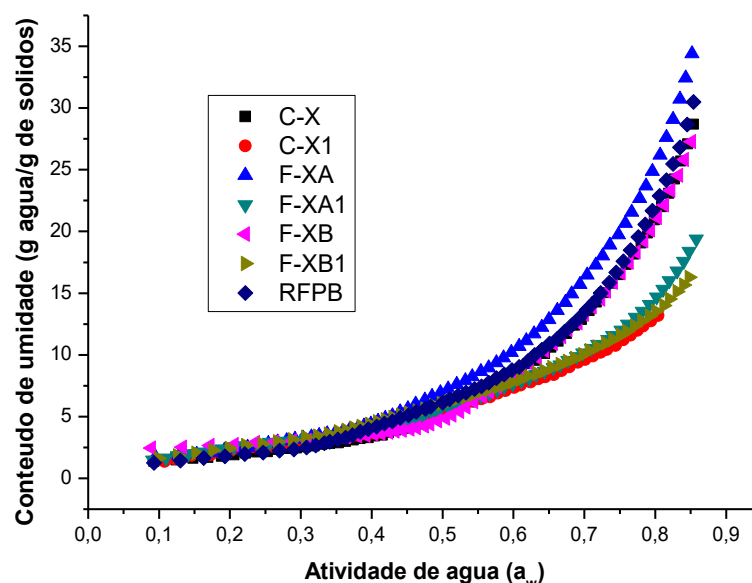


Figura 8 – Curvas de isotermas de sorção RFPB “in natura” e modificado

Já os tratamentos extrudados e lavados (C-X1, F-XA1, F-XB1) também apresentaram valores semelhantes, porém a sua capacidade de sorção de água em a_w acima de 0,70 foi bem menor que a dos tratamentos onde se realizou apenas a extrusão. Provavelmente isto se deve ao fato de terem sido retiradas substâncias solúveis durante o processo de lavagem com água, diminuindo assim a capacidade de sorção de água destas amostras.

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 5, a amostra F-XA apresentou o maior valor de monocamada, superior ao RFPB. Os tratamentos que apresentaram o menor valor para monocamada foram o F-XA1 e o C-X1.

Tabela 5 – Parâmetros do modelo de GAB, do RFPB “in natura” e modificado

| Amostra | Parâmetros do Modelo de GAB | | | R ² |
|---------|-----------------------------|------|---|----------------|
| | C | K | X _m (g H ₂ O/100 g matéria seca) | |
| RFPB | 1,47 | 1,00 | 5,19 | > 0,99 |
| C-X | 1,46 | 1,00 | 4,86 | > 0,99 |
| C-X1 | 3,58 | 0,92 | 3,84 | > 0,99 |
| F-XA | 1,23 | 0,98 | 6,80 | > 0,99 |
| F-XA1 | 3,77 | 0,93 | 3,82 | > 0,99 |
| F-XB | 1,78 | 1,00 | 4,49 | 0,99 |
| F-XB1 | 3,80 | 0,88 | 4,44 | > 0,99 |

X_m= umidade na monocamada do material adsorvente, **C**= constante de Guggenheim, **K**= constante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

3.8 Análise termogravimétrica (TGA)

De acordo com a Figura 9 e Tabela 6, todas as amostras apresentaram uma perda de massa inicial a partir de 50 °C até 225 °C, que pode ser atribuída à degradação de compostos de baixa massa molecular presentes na fibra celulósica (umidade, terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis) (CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 2005; ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; NEELAMANA; THOMAS; PARAMESWARANPILLAI, 2013). A segunda perda de massa, compreendida entre 200 °C e 350 °C, pode ser atribuída à degradação dos componentes da fibra de bananeira, como despolimerização da hemicelulose e clivagem de ligações glicosídicas da celulose (DEEPA *et al.*, 2011).

Acima dessa faixa de temperatura, a perda de massa continuou, porém de forma menos intensa (500 a 600 °C) devido à degradação da lignina (Figura 9, Tabela 6). A amostra alcançou aproximadamente 64 % de redução de sua massa a 700 °C. Resultados semelhantes foram encontrados por Gomes; Visconte e Pacheco (2013) para fibras de pseudocaule de bananeira do tipo prata trabalhando com taxa de 10 °C/min, na faixa: 30 - 700 °C em atmosfera de O₂ e por Canché-

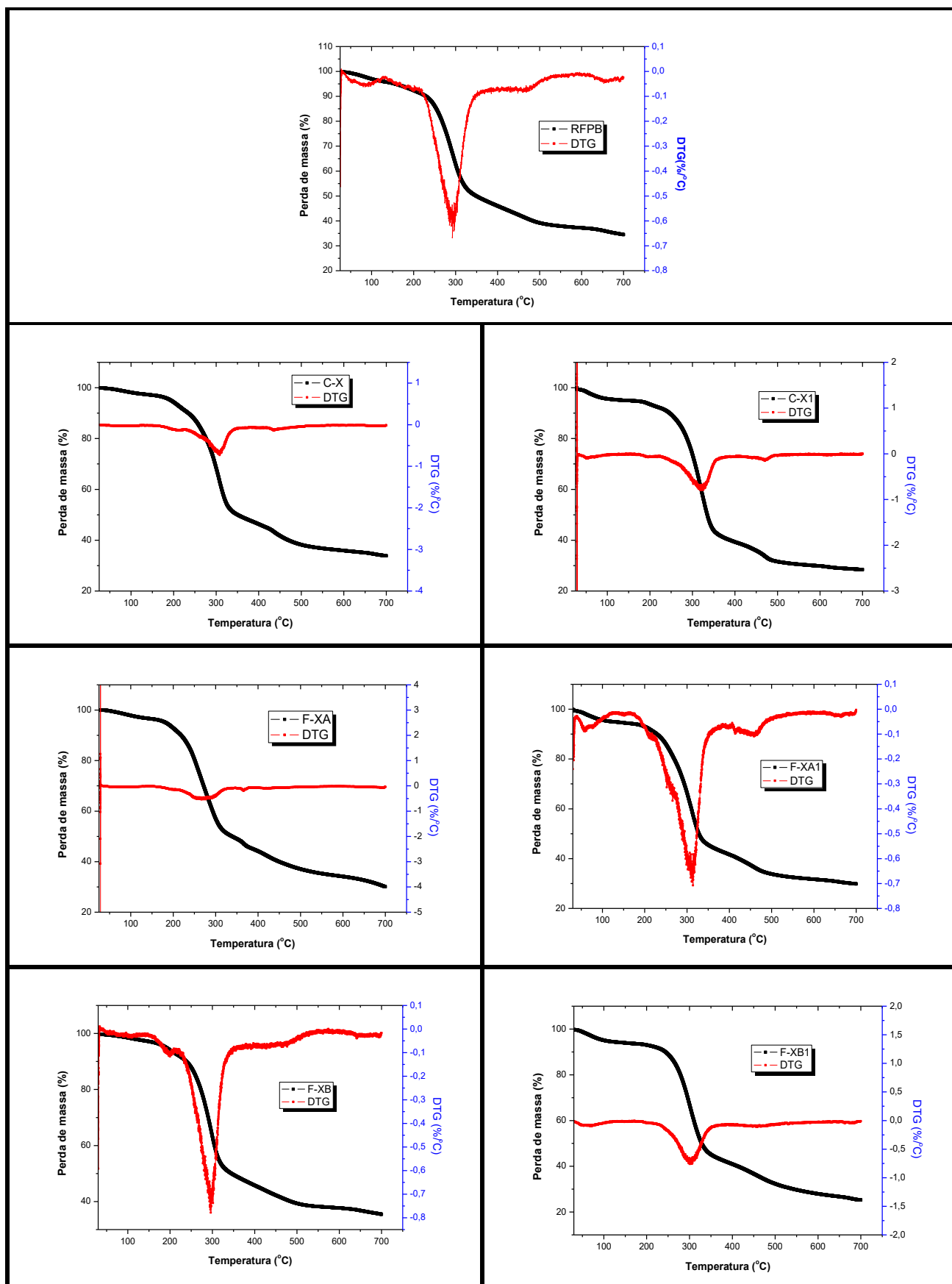


Figura 9 – Curvas de TGA e DTG do RFPB “in natura” e modificado

Escamilla *et al.* (2005) para fibras de pseudocaule lavadas, com taxa de 10 °C/min, na faixa de 30 - 600 °C em atmosfera de N₂.

Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG do RFPB “in natura” e modificado

| Amostra | Temperatura máxima de degradação (T_{peak} °C) | Degradação (%) | Teor de cinzas a 700 °C (%) |
|----------------|---|---------------------------|--|
| RFPB | 100,84 | 3,06 | 34,48 |
| | 299,10 | 36,66 | |
| | 500,92 | 60,85 | |
| | 651,75 | 63,92 | |
| C-X | 208,76 | 6,74 | 33,82 |
| | 308,26 | 36,87 | |
| | 445,35 | 57,78 | |
| C-X1 | 104,50 | 4,48 | 28,42 |
| | 200,76 | 6,56 | |
| | 319,22 | 39,01 | |
| | 470,51 | 66,29 | |
| F-XA | 159,06 | 3,73 | 30,05 |
| | 204,39 | 7,75 | |
| | 271,25 | 29,74 | |
| | 365,97 | 52,82 | |
| F-XA1 | 157,82 | 5,61 | 29,85 |
| | 314,03 | 42,33 | |
| | 458,25 | 63,39 | |
| F-XB | 108,32 | 1,77 | 35,46 |
| | 199,78 | 5,93 | |
| | 301,64 | 37,80 | |
| | 467,37 | 58,88 | |
| F-XB1 | 98,33 | 4,85 | 25,26 |
| | 300,95 | 33,52 | |
| | 458,12 | 64,08 | |

Benítez *et al.* (2013) encontraram para fibra de bananeira uma temperatura de degradação de 206 °C com pico de 330 °C (taxa de 5 °C/min em atmosfera de N₂, faixa de 25 - 600 °C), perfil térmico similar a outras fibras vegetais devido à semelhança na sua composição química, porém superior às temperaturas encontradas neste trabalho.

Segundo Elanthikkal *et al.* (2010), a clivagem das ligações glicosídicas da celulose conduz a formação de H₂O, CO₂, alcanos e outros derivados de hidrocarbonetos e ocorre na faixa de 230 - 370 °C. Após 380 °C, os produtos de decomposição residual mantêm um perfil de degradação lenta.

De acordo com Benítez *et al.* (2013), fibras de pseudocaule de bananeira tratadas com NaOH (taxa: 5 °C/min em atmosfera de N₂, Faixa: 25 – 600 °C) tiveram maior temperatura de degradação que a fibra virgem. Os melhores resultados observando as maiores temperaturas de degradação foram obtidos utilizando o tratamento pressão (129 kPa) associada ao NaOH. Quanto maior a concentração de NaOH (4 N – 1 h) maiores foram os resultados das temperaturas de degradação. Isto sugere que a remoção de substâncias não fibrosas, tais como hemicelulose, pectina e ceras, é mais efetiva quando as modificações químicas são realizadas a altas pressões e temperaturas, demonstrados com o aumento da temperatura de degradação chegando a 266 °C e o pico a 358,5 °C.

A extrusão em peróxido alcalino F-XA é que apresentou a menor temperatura para o início de degradação (~ 240 °C), os demais tratamentos apresentaram temperatura de início de degradação entre 252 e 265 °C, acima da temperatura de início de degradação do RFPB que foi de 250 °C. O tratamento de extrusão em peróxido alcalino utilizado neste trabalho foi mais agressivo do que o utilizado por Benítez *et al.* (2013), portanto houve uma maior degradação de substâncias da fibra cujas temperaturas de degradação são mais baixas. No processo com lavagem da fibra (F-XA1) ocorre a solubilização destas substâncias e, portanto, a temperatura de início de degradação deste tratamento foi maior que o RFPB.

As temperaturas de picos equivalentes à degradação da hemicelulose ficaram ao redor de 300 °C para o RFPB, F-XB e F-XB1. No tratamento F-XA, o valor encontrado foi menor (271,25 °C), mas os demais tratamentos apresentaram temperaturas de pico superiores ao do RFPB. Todos os tratamentos, exceto F-XA, alteraram as propriedades térmicas do RFPB, aumentando sua temperatura de degradação.

Segundo Neelamana, Thomas, Parameswaranpillai (2013), o aumento da temperatura de degradação de nanofibrilas é devido à elevada cristalinidade da estrutura da fibra, e a baixa quantidade relativa de resíduos de nanofibras pode ser devida a remoção de hemicelulose e lignina das fibras. No presente trabalho o tratamento que apresentou as menores taxas de resíduos foi o F-XB1 embora todos os materiais tratados tenham apresentado baixa quantidade de resíduos a 700 °C, exceto os do tratamento F-XB.

3.9 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros obtidos pela análise de RMN são característicos da celulose I, celulose nativa e pode ser encontrada nas formas I_α e I_β (FESTUCCI-BUSELLI; OTONI; JOSHI, 2007; GURGEL, 2007). Segundo Rojas e Neves (2002), o pseudocaule de bananeira nanicão (*Musa* Grupo AAA “Giant Cavendish”) apresenta alto teor de α -celulose (62,7%).

Os espectros de todos os tratamentos são semelhantes sendo observados pequenos desvios nos sinais encontrados para o espectro de RFPB, assim como diferença na intensidade destes sinais (Figuras 10, 11 e 12). Os espectros apresentaram um sinal menos intenso em torno de 168 a 175 ppm, em 105,5 para C-1, de 99,00 a 102 ppm e em 82 a 95 ppm. Um sinal acentuado em ~ 72 ppm, a 60-66 ppm, 30-33 ppm e a 20-22 ppm. Os sinais em 105,5 e entre 60-67 ppm podem ser atribuídos à celulose, assim como sinais entre 20 e 32 ppm e próximos a 175 ppm, atribuídos à lignina.

De acordo com a literatura, com relação à celulose, o carbono que apresenta o maior deslocamento químico é o carbono 1 (C-1), que pode ser observado entre 104 e 105 ppm, por estar ligado a dois átomos de oxigênio. Em seguida encontram-se os sinais em 90 e 83 ppm, atribuídos ao C-4, que apresenta-se ligado a apenas um oxigênio, sendo este o responsável pela ligação 1,4'- β -glicosídica. Em 88 ppm encontra-se o sinal que indica uma região de maior cristalinidade e em 83 ppm de menor cristalinidade ou amorfa. O deslocamento químico na região entre 72 e 68 ppm, atribuem-se aos carbonos 2, 3 e 5, que possuem ambientes químicos equivalentes, ou seja, todos são carbonos secundários, ligados a hidroxilas e a grupos -CH. O carbono que possui o menor deslocamento químico é o C6, por ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e ao único -CH₂ presente na celulose.

Este sinal aparece em 65 e 68 ppm para regiões de maior cristalinidade e em 63 ppm para regiões de menor cristalinidade (DA SILVA FILHO, 2008; FARIA-TISHER *et al.*, 2015;.MAHESWRI *et al.*, 2012).

Os sinais referentes à hemicelulose ocorrem a 103 ppm (C-1), 84 ppm (C-4), 72-75 ppm (C-2 e C-3), 65 ppm (C-5), porém são sobrepostos pelos sinais da lignina e da celulose. Os sinais dos carbonos metil e carboxílico de grupos acetil ocorrem a 20,8 e 171 ppm, respectivamente (MAHESWRI *et al.*, 2012). Alguns autores relatam que os sinais que estão em 59,6, 82,2, 97,5 e 176 ppm são devido à presença do ácido glucurônico; sinais a 62,8, 72,6 - 76,3 ppm correspondem ao xilopiranosil; e entre 71,2 - 72,2 e 101,5 ppm ao galactopiranosil. O sinal entre 10 e 38 ppm é atribuído aos carbonos metil e alquil dos grupos acetil na hemicelulose (MAHESWRI *et al.*, 2012; MEGIATTO JUNIOR, 2006; SALIBA *et al.*, 2001).

Os sinais associados à molécula de lignina são: 56 ppm, que são devidos à ligação OCH₃ presentes nas unidades guaiacila e siringila; 125 a 135 ppm, correspondentes à presença do ácido p-cumárico; 175 ppm para o grupamento para -COOH alifático. Os sinais entre 110 e 167 ppm são atribuídos a diferentes carbonos aromáticos da lignina (MAHESWRI *et al.*, 2012; MEGIATTO JUNIOR, 2006).

Baik, Dickinson e Chinachoti (2003) atribuíram sinais entre 20 e 35 ppm à proteína de carbono de cadeia alifática lateral, ~ 130 ppm à proteína de carbono aromático de cadeia lateral, e ~175 ppm à proteína da cadeia principal do carbono peptídeo carbonil.

Com relação aos tratamentos extrudados sem tratamento químico ocorreu uma diminuição nos sinais e deslocamento dos mesmos nos tratamentos C-X e C-X1 na faixa de 99 a 102 ppm e também no sinal em 89,36 ppm onde este sinal nas amostras modificadas aparece em 87,77ppm (C-X1) e 88,48 ppm (C-X). O sinal em 75,27 e 72,62 ppm relacionada aos carbonos 2, 3 e 5 da celulose somente se deslocaram para a amostra extrudada e lavada (C-X1) como podemos observar na Figura 10, mas nas amostras modificadas em peróxido alcalino e em meio ácido este sinal foi mais intenso (conforme Figuras 11 e 12).

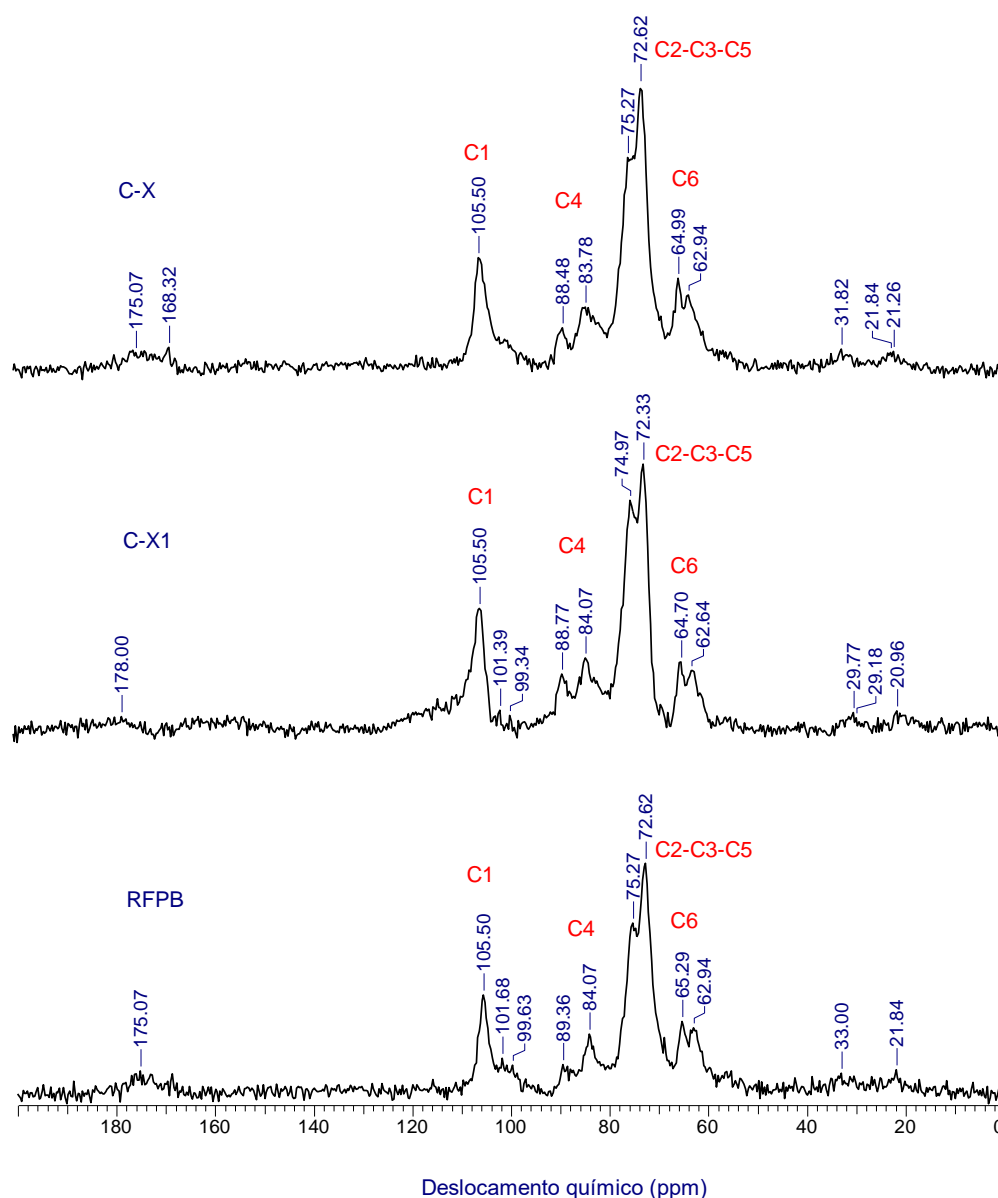


Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão em meio neutro

Nas amostras onde se realizou a extrusão em peróxido alcalino (Figura 11), podemos observar um aumento na intensidade dos sinais em 72 e 75 ppm e em 105,5 ppm. No tratamento ácido (Figura 12), ocorreu uma diminuição na intensidade do sinal em 89,36 ppm do RFPB e um desvio para 89,06 ppm e também no sinal a 84,07 ppm para 83,49 ppm. Houve um aumento na intensidade dos sinais em 75 a 72 ppm.

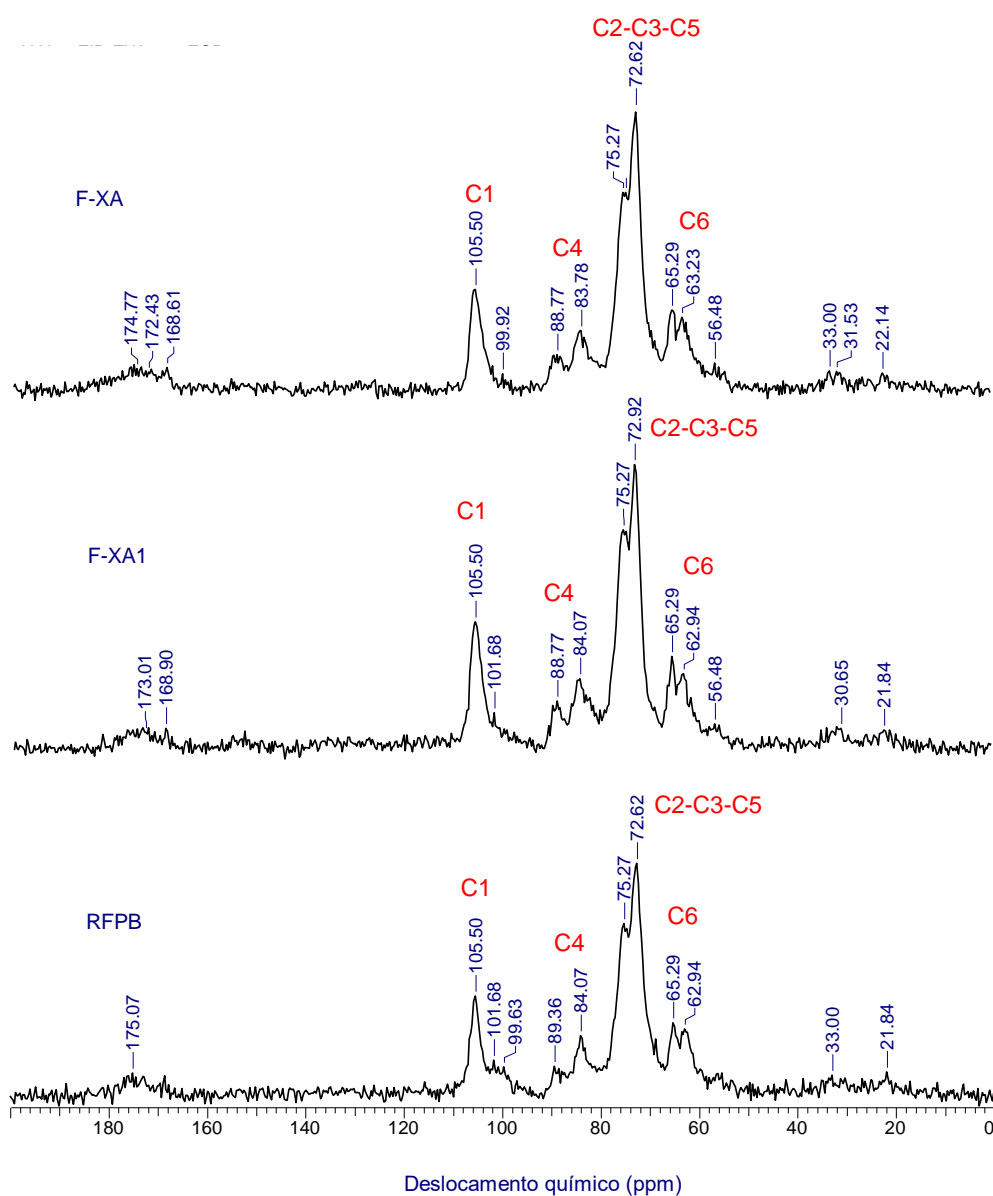


Figura 11 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino

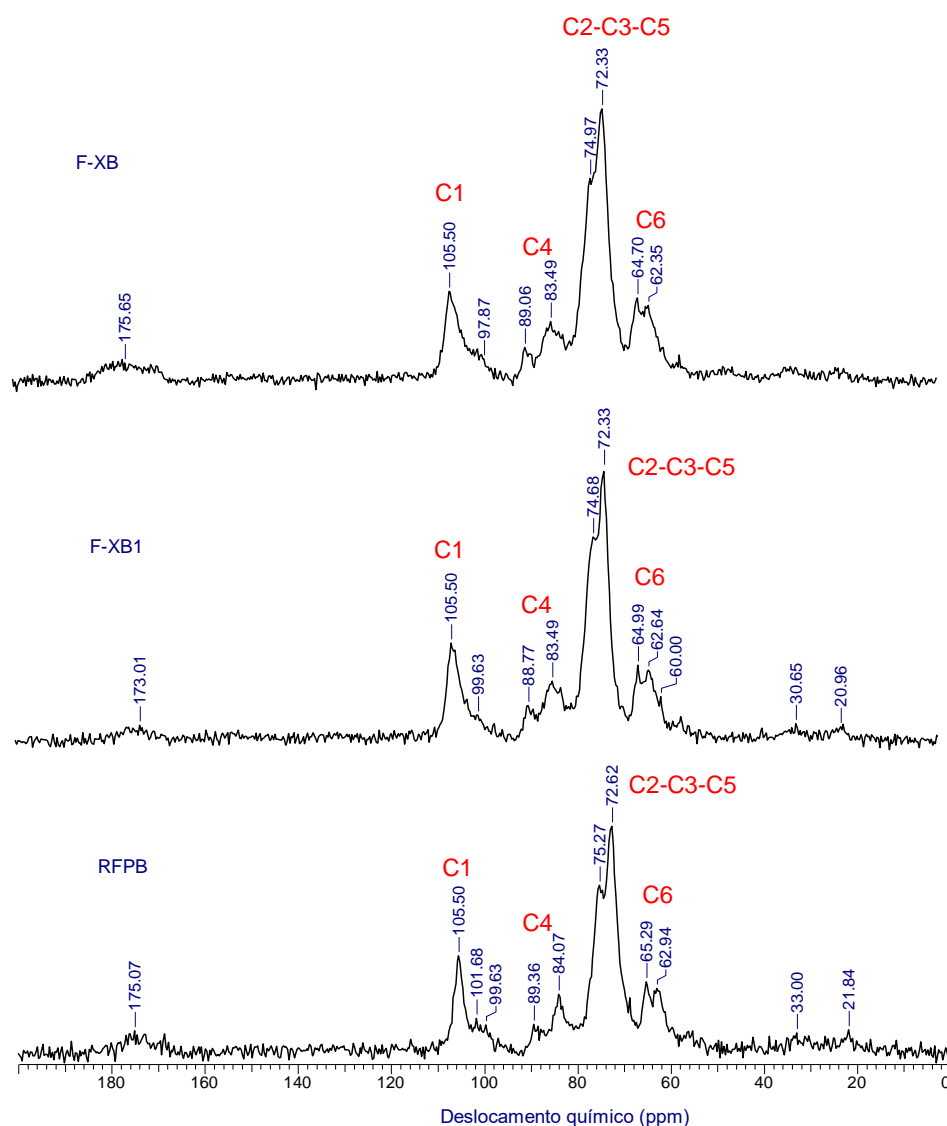


Figura 12 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, do RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em meio ácido

4 Conclusão

As modificações realizadas no RFPB de uma maneira geral provocaram melhorias no material, diminuindo os teores de lignina e hemicelulose e celulose, enquanto que as amostras extrudadas e lavadas (C-X1, F-XA1 e F-XB1) apresentaram aumento significativo nos seus teores de lignina, hemicelulose e celulose quando comparadas às amostras não lavadas correspondentes,

provavelmente causado pela redução dos componentes solúveis em água, retirados no processo de lavagem e dos degradados no processo de extrusão.

Embora as modificações por extrusão reativa tenham alterado o pH do resíduo fibroso, após o processo de extrusão o pH do resíduo ficou entre 5 e 6 que pode ter ocorrido pela interação dos reagentes da extrusão com os componentes da fibra.

Os tratamentos realizados no RFPB aumentaram a densidade aparente do resíduo com exceção dos tratamentos C-X1 e F-XA1. E diminuíram a CAA (exceto C-X1 e F-XA1) e CAO (exceto C-X1) do resíduo. Observa-se que após a lavagem do material com água (C-X1, F-XA1 e F-XB1) tanto os valores de CAA quanto os de CAO aumentaram.

Com relação à cristalinidade, o processo de extrusão parece ter proporcionado um aumento na porcentagem de material amorfo, para os tratamentos C-X, F-XA, F-XB, diminuindo sua cristalinidade quando comparados ao RFPB. Porém, quando estes materiais foram lavados e o material solúvel em água foi retirado (C-X, F-XA, F-XB), houve um aumento no índice de cristalinidade de todos eles quando comparados com o RFPB, sendo o F-XA1 o mais cristalino.

Através dos espectros obtidos pela análise de RMN e FT-IR nas amostras analisadas a fibra de bananeira utilizada neste trabalho apresenta na sua constituição a celulose nativa (I) do alomorfo I_{α} . Após os tratamentos de extrusão pode-se observar que houve uma desestruturação dos componentes da fibra comprovados por tais espectros.

A capacidade de sorção de água em a_w acima de 0,70 foram bem menores que os tratamentos onde se realizou apenas a extrusão. Todos os tratamentos apresentaram um valor de monocamada inferior ao RFPB com exceção da amostra F-XA que apresentou o maior valor de monocamada, superior ao RFPB.

Todos os tratamentos, exceto F-XA, alteraram as propriedades térmicas do RFPB, aumentando sua temperatura de degradação.

5 Referências bibliográficas

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.

ALMEIDA, G. V. B. Agrônomo analisa a produção de bananas no subtropical. **Jornal Entrepasto.com.br**. Qui, 29 de Abril de 2010. Disponível em: <<http://www.jornalentrepasto.com.br/agricola/pesquisa-e-qualidade/1053--agronomo-analisa-a-producao-de-bananas-no-subtropical>>. Acesso em: 31 maio 2011.

ANGRIZANI, C. A.; VIEIRA, C. A. B.; ZATTERA, A. J.; FREIRE, E.; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006. p. 1-11.

ANJOS, M. A. S.; CAMÕES, A.; JESUS, C.; DUARTE, F. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais. **Engenharia Civil UM**, n. 44, p. 41-58, 2012.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for apparent density, bulk factor, and pourability of plastic materials**. (D1895), 2010.

BAIK, M-Y.; DICKINSON, L. C.; CHINACHOTI, P. Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Studies on Aging of Starch in White Bread. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 5, p. 1242–1248, 2003.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; ÂNGULO, I.; ORTEGA, Z.; HERNÁNDEZ, P. M.; MARRERO, M. D. Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices. **Measurement**, v. 46, p. 1065-1073, 2013.

CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; DE LOS SANTOS-HERNÁNDEZ, J.M.; ANDRADE-CANTO, S.; GÓMEZ-CRUZ, R. Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. **Información Tecnológica**, v. 16, n.1, p. 83-88, 2005.

CLÍMACO, A. R.; BECKER, D.; BALZER, P.S. Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades do compósito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009. Não paginado.

DA SILVA FILHO, E. D. **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificada no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. 2008. 197 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de Campinas. Campinas, 2008.

DEEPA B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J.J.; POTHAN, L. A.; LEO, A. L.; SOUZA, S. F., KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fiber obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988–1997, 2011.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 852-859, 2010.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISHER, C. A.; HEUX, L.; LE DENMAT, S.; PICART, C.; SIERAKOWSKI, M.; PUTAUX, J. Preparation of cellulose II and III₁ films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 167-173, 2015.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, n.1, p.1-13, 2007.

GALDEANO, M. C.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of treatment with alkaline hydrogen peroxide associated with extrusion on color and hydration properties of oat hulls. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 63-72, jan. 2005

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

GURGEL, L. V. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina**: preparação de novos materiais quelantes para a absorção de Pb (II), Cd (II), Cr (IV) e Cu (II). 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2007.

HEUX, L.; BRUGNEROTTO, J.; DESBRIERES, J.; VERSALI, M. L.; RINAUDO M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 1, p. 746-751, 2000.

IAL. NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 4. ed., 1ª Edição Digital, São Paulo: IAL, p. 104, 2008

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejaria**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S.; MAGALHÃES, W. L. E. Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.

- LOPES, T. D.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; GREIN, A.; TISHER, C. A.; FARIA-TISHER, P. C. S. Bacterial cellulose and hyaluronic acid hybrid membranes: production and characterization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 67, p. 401-408, 2014.
- LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 783-788, 2010.
- MAHESWARI, C. U.; REDDY, K. O.; MUZENDA, E.; GUDURI, B. R.; RAJULU, A. V. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue - *Cocos nucifera* L. **Biomass and Bioenergy**, n. 46; p. 555 - 563, 2012.
- MEGIATTO JUNIOR, J. D. **Fibras de sisal: Estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 272 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.
- 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.
- NEELAMANA, I. K.; THOMAS, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites-macro scale to nanoscale. **Journal of Applied Polymer Science**, v.130, n. 2, p. 1239 -1246, 2013.
- OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.
- OLIVEIRA, A. L. P. **Extração e caracterização de constituintes da bananeira 'Dwarf Cavendish'**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
- PARIKH, D. V.; THIBODEAUX, D. P.; CONDON, B. X-ray crystallinity of bleached and crosslinked cottons. **Textile Research Journal**, v. 77, n. 8, p. 612-616, 2007.
- ROJAS, M. L. B.; NEVES, J. M. Caracterização de fibras de bananeira "Nanicão" (*Musa* Grupo AAA "Giant Cavendish") como possível matéria-prima para produção de pasta celulósica para fabricação de papel. In: CIADICYP, 2002. Campinas, SP. **Anais...** São Paulo: CD CIADICYP, 2002.
- SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. ; DE MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917 - 928, 2001.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of nature cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n.10, p. 786-794, 1959.

SILVA, A. A. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; GARRIDO, F. M. S. Caracterização do verdete de cedro do abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **HOLOS**, ano 28, v. 5, p. 42-51, 2012.

STATSOFT. **Statistica for Windows, v. 6.0**. Tulsa-US: Statsoft Inc., 2007.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R.C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331- 339, 2004.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonita. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302-1310, 2012.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R.H. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell wall constituents. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington,v. 50, p. 50-55, 1967.

VAN SOEST, P. J.; WINE, R.H. Determination of lignina and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington,v. 51, p.780-785, 1968.

VÁZQUEZ-OVANDO, A.; ROSADO-RUBIO, G.; CHEL-GUERREIRO, L.; BETANCUR-ANCONA, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **Food Science and Technology**, v. 42, p. 168-173, 2009.

Capítulo 5

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO FIBROSO DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA MODIFICADO POR EXTRUSÃO REATIVA NA PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS

Resumo

Neste trabalho, o Resíduo Fibroso de Pseudocaule de Bananeira (RFPB) cultivar Nanica (*Musa cavendishii*) modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino e em meio ácido e sem tratamento químico, com e sem lavagem em água, foi empregado na produção de embalagens biodegradáveis (bandejas) à base de amido de mandioca. As bandejas foram produzidas por termoformagem empregando-se termoprensa hidráulica (140 °C por 10 min) utilizando formulações com amido de mandioca com 5 kg/100 kg sólidos totais de RFPB modificado. A influência do RFPB modificado nas bandejas foi avaliada nas pelas seguintes análises: espessura, densidade, cristalinidade, cor, microscopia eletrônica de varredura, capacidade de absorção de água, isotermas de sorção de água, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), propriedades mecânicas e térmicas das bandejas e análise de ressonância magnética nuclear. A utilização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) modificado na produção de bandejas biodegradáveis de amido é uma alternativa viável pois agrega valor ao resíduo, apresenta afinidade com a matriz de amido, proporcionando bandejas mais claras, menos densas e de melhor processabilidade sem alterar suas propriedades mecânicas. Somente o processo de extrusão sem a adição de reagentes químicos no RFPB não se mostrou eficiente no controle da absorção de umidade pelas bandejas formadas por eles. Porém os processos de extrusão em peróxido alcalino e em meio ácido realizado no RFPB, proporcionou a formação de bandejas com menor capacidade de absorção de água, principalmente o tratamento em peróxido alcalino sem lavagem (BF-XA). Bandejas com RFPB modificado com o processo de extrusão proporcionou uma grande fração de substâncias solúveis em água fazendo com que o material tivesse uma maior sorção. Já as bandejas formuladas com RFPB modificado e lavado havia solubilizado estas substâncias e apresentaram menor capacidade de sorção. A presença da fibra altera as propriedades térmicas das bandejas sendo que o RFPB “in natura” e modificado por extrusão diminui a temperatura de degradação das bandejas com relação às bandejas formuladas somente com amido. Porém quando se incorporou às bandejas o RFPB modificado e lavado, a temperatura de degradação destas bandejas aumentou.

Palavras-chave: Amido, Termoformagem, Resíduo agroindustrial, Propriedades mecânicas.

1 Introdução

A presença de embalagens plásticas no meio ambiente tem representado uma preocupação crescente da sociedade em função do seu alto volume, conseqüente descarte e lenta degradação. Nas últimas décadas fibras de plantas tem sido cada vez mais utilizadas como agentes de reforço para termoplásticos, devido ao baixo custo, baixa densidade, sua biodegradabilidade e pelas boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito (BENÍTEZ *et al.*, 2013; BONELLI *et al.* 2005; RAO; RAO; PRASAD, 2010)

A utilização das fibras de plantas para tal finalidade além de possibilitar uma redução da poluição ambiental, possibilita também a utilização de recursos naturais disponíveis além da criação de novos empregos e proporcionando uma melhoria na qualidade de vida das comunidades produtoras (BONELLI *et al.* 2005; LOPES *et al.*, 2010).

O Brasil destaca-se pela disponibilidade de recursos naturais renováveis, que podem ser utilizados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Entre eles estão o bagaço de cana-de-açúcar, fibras do coco, farelo de soja dentre outros (MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013). A utilização de resíduos da cultura da banana torna-se interessante pela grande quantidade de volume gerado após a colheita dos frutos (200 t /ha/ano de restos de cultura). No Brasil, grande parte desses resíduos permanece nos bananais como cobertura morta no solo, porém favorecem o desenvolvimento de organismos biodeterioradores e de animais peçonhentos (SOFFNER, 2001).

Fibras de cana-de-açúcar, aveia, celulose, fibra de milho entre outras já foram utilizadas em compósitos de amido. Vercelheze *et al.* (2012) desenvolveram bandejas biodegradáveis a partir das misturas de amido de mandioca e fibras de cana-de-açúcar. A adição de fibras melhorou as propriedades mecânicas das bandejas, conferindo certa estabilidade entre as atividades de água (a_w) de 0,45 e 0,75. Em compósitos biodegradáveis produzidos com amido de mandioca, fibras do bagaço de cana e álcool polivinílico (PVA), obtidos por extrusão, a adição da fibra em níveis baixos melhorou a resistência à água, mas não suas propriedades mecânicas (MALI *et al.*, 2010).

Debiagi *et al.* (2010) estudaram compósitos biodegradáveis expandidos produzidos por extrusão, a partir da mistura de amido de mandioca, glicerol (plastificante) e fibra de aveia e cana-de-açúcar. A adição das fibras não afetou significativamente a expansão dos compósitos, a densidade e o índice de absorção de água, porém diminuiu o índice de solubilidade de água dos materiais, o que é uma vantagem, favorecendo a utilização das fibras no reforço dos compósitos. De acordo com Mello e Mali (2014) a incorporação de bagaço de malte na produção de bandejas de amido, resultaram na diminuição da higroscopicidade e aumento na resistência máxima a tração quando utilizaram concentrações de 10% m/m do bagaço.

Um tratamento físico ou químico da fibra torna-se necessário antes da mesma ser utilizada como reforço, pela retirada de substâncias não fibrosas tais como pectina, ceras, lignina e outras substâncias solúveis em água (BENÍTEZ *et al.*, 2013). Um processo de extrusão reativa no RFPB, foi avaliada no Capítulo 4 e mostrou-se efetiva na redução de tais substâncias.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira modificado por extrusão em meio ácido, peróxido alcalino e sem reagente químico, com e sem lavagem sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de bandejas biodegradáveis termoformadas à base de amido de mandioca.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Neste trabalho, foram utilizados RFPB (cultivar Nanica - *Musa cavendishii*) coletado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Cornélio Procópio – Paraná; e o processo de obtenção está descrito no Capítulo 2. Foram utilizados o RFPB “in natura” e RFPB modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino, em meio ácido e sem tratamento químico, com e sem lavagem em água, conforme descrito no Capítulo 4. O amido de mandioca utilizado foi da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí-PR) (umidade b.s: $12,75 \pm 0,52$ g/100 g). Como

plastificante foi empregado glicerol adquirido da Quimidrol (Joinville-SC), goma guar adquirida da Biotec (Curitiba-PR) e estearato de magnésio adquirido da La Fórmula (Londrina-PR). Os demais reagentes utilizados nas análises apresentavam grau de pureza analítico.

2.2 Métodos

2.2.1 *Fabricação das bandejas*

As bandejas foram obtidas por processo de termoformagem a partir de suspensões contendo amido, RFPB “in natura”, modificado e aditivos. De acordo com os dados obtidos no Capítulo 3, concentrações de resíduo fibroso entre 10 e 15 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais não apresentaram resultados promissores. Desta forma, optamos por utilizar a menor concentração de fibra, a de 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais. Para cada formulação foi adicionada a quantidade de água necessária para produzir suspensões com boa espalhabilidade no molde, segundo a Tabela 1.

Para o preparo das formulações foram utilizados os seguintes aditivos: estearato de magnésio (0,49 kg/100 kg de sólidos totais) como agente desmoldante e goma guar (0,99 kg/100 kg de sólidos totais) como agente de estabilização (LAWTON; SHORGREN; TIEFENBACKER, 2004). Para o preparo das suspensões, os materiais sólidos e a água foram misturados com agitador mecânico (Fisatom, Brasil) por 5 min a 1500 rpm. Após este período foi adicionado o glicerol (9,85 kg/100 kg de sólidos totais) e a suspensão foi agitada por mais 5 min, até completa homogeneização. Para cada bandeja foram utilizadas as quantidades de massa (Tabela 1) adequadas a cada formulação, que foram centralizadas sobre um molde (87 x 75 x 23 mm) revestido de Teflon[®], acoplado a uma guia metálica para escape de ar de 1 mm. A parte superior do molde foi colocada sobre a suspensão, que foi prensada numa termoprensa hidráulica de laboratório (JOMAQ, Brasil), com controle proporcional integral derivativo (PID) de temperatura. A temperatura para a produção das bandejas foi de 140 °C durante 10 min e pressão de 10 MPa (condições determinadas em testes preliminares).

Tabela 1 – Formulações das bandejas

| Formulação | Amido (kg) | RFPB (kg) | Água (kg) | Quantidade de Massa na forma (g) |
|--|-----------------------|----------------------|----------------------|---|
| BA *(amido) | 100 | 0 | 100 | 20g |
| BC *(amido + RFPB “in natura”) | 95 | 5 | 100 | 24g |
| BC-X *(amido + RFPB extrudado) | 95 | 5 | 110 | 24g |
| BC-X1 *(amido + RFPB extrudado e lavado) | 95 | 5 | 110 | 24g |
| BF-XA *(amido + RFPB extrudado em peróxido alcalino) | 95 | 5 | 110 | 24g |
| BF-XA1 *(amido + RFPB extrudado em peróxido alcalino e lavado) | 95 | 5 | 110 | 24g |
| BF-XB *(amido + RFPB extrudado em meio ácido) | 95 | 5 | 110 | 22g |
| BF-XB1 *(amido + RFPB extrudado em meio ácido e lavado) | 95 | 5 | 110 | 22g |

* Características dos componentes de cada formulação. RFPB modificado conforme Capítulo 4.

Durante o processo, o vapor de água foi liberado pelas laterais do molde, provocando a expansão da suspensão e o preenchimento de todo o molde. Após a saída do vapor e a solidificação do material, as bandejas formadas foram retiradas manualmente do molde e resfriadas em temperatura ambiente por cerca de 5 min e armazenadas a 25 °C e 58 % UR em estufa incubadora para B.O.D (Marconi MA 415, Brasil), até o momento das análises.

2.2.2 *Rendimento na produção*

O rendimento de produção é um indicativo da eficiência do processo para cada uma das formulações. Bandejas de cada formulação foram produzidas separadamente ao longo de um período de 6 h, e o rendimento de produção foi calculada como a percentagem de bandejas produzidas sem defeitos. Foram consideradas bandejas com defeito aquelas que não preenchem completamente o molde, ou que apresentavam alguma irregularidade como fissuras, ou falta de homogeneidade.

2.2.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

As imagens da fratura e superfície das bandejas foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. As amostras das bandejas foram fraturadas manualmente. A seguir as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (BAL-TEC SCD 050, Leica Microsystems, Alemanha) e as imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 30 kV.

2.2.4 *Cor das bandejas*

As medidas de cor das bandejas foram determinadas usando um colorímetro portátil BYK Gardner 45/0 (Alemanha). A escala CIE-Lab foi empregada para medidas de cor. 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. A variação total de cor (ΔE) foi calculada utilizando como referência as medidas de cor das bandejas controle (BC) como padrão a partir da Equação 1:

$$\Delta E = [(L^*_{amostra} - L^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{padr\tilde{a}o})^2]^{0,5}$$

(Equação 1)

2.2.5 Espessura das bandejas

A espessura das bandejas foi determinada utilizando-se um micrômetro digital (Digimess, Brasil). A espessura final foi calculada pela média aritmética de 5 medidas aleatórias sobre a área de uma bandeja. Foram realizadas medidas em todas as bandejas produzidas e o resultado final foi a média destes resultados. Para a determinação da espessura da camada externa das estruturas sanduíche visualizadas nas imagens do MEV (fratura – Figura 1) foram determinadas as medidas da espessura total das imagens menos a espessura da camada interna usando o *software* Adobe Illustrator CS6, 2014 (EUA). O resultado foi a média aritmética de 6 medidas aleatórias.

2.2.6 Densidade das bandejas

A densidade das bandejas foi calculada determinando a massa (balança analítica) e a espessura (micrômetro digital, Digimess, Brasil) de sete bandejas de 25 mm x 80 mm (largura x comprimento) de cada formulação (SHOGREN *et al.*, 1998).

2.2.7 Capacidade de absorção de água

Amostras das bandejas de 20 x 20 mm foram pesadas e embebidas em 100 mL de água destilada durante 1, 5, 10, 20 e 30 min a temperatura ambiente. Após a remoção do excesso de água usando papel toalha, as amostras foram pesadas novamente. A quantidade de água absorvida foi calculada como a diferença de massa e expressa como massa de água absorvida por unidade de massa da amostra original (ABNT NBR NM ISO 535, 1999). Foram apresentados os valores médios de cinco determinações para cada formulação.

2.2.8 Difração de raios-X

A cristalinidade das bandejas foi investigada por difração de raios-X. A análise foi realizada com um difratômetro (PANalytical X'Pert-PRO MPD, Holanda). As amostras pulverizadas foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035,

Brasil) a 60 °C por 12 h e depois foram mantidas em dessecadores contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. As condições de análise foram: voltagem de 40 kV; corrente de 40 mA; faixa de varredura 2θ de 0 a 60°; passo de 0,1° e velocidade de 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

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

Foram realizadas análises de espectroscopia por FT-IR das bandejas, utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). As amostras pulverizadas foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por sete dias. Após esse período, as amostras pulverizadas e secas foram incorporadas ao KBr (200 mg KBr/mg amostra) e submetidas a alta pressão para a produção das pastilhas. O experimento foi conduzido em aparelho Shimadzu IRPrestige-21 (Japão) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os resultados foram integrados pelo software “Shimadzu IR Solutions 1,60 SU2”.

2.2.10 Isotermas de sorção de água

Para a determinação das isotermas de sorção foi utilizado 400-800 mg de amostra previamente desidratada por 2 semanas em dessecador contendo CaCl_2 anidro. As isotermas foram geradas pelo método de Ponto de Orvalho Dinâmico (*Dynamic Dewpoint Isotherm*) através de um gerador de isoterma (AquaSorp, Decagon Devices Inc., EUA). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a atividade de água, que variou de 0,1 a 0,85, a 25 °C. Os dados experimentais de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Equação 2) e os parâmetros do modelo foram calculados pelo software SorpTrac Decagon.

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Equação 2})$$

onde **X** é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), **a_w** a atividade de água, **X_m** umidade na monocamada do material adsorvente, **C** a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e **k** é a constante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

2.2.11 Propriedades mecânicas

Para a análise das propriedades mecânicas das bandejas foi utilizado um texturômetro (modelo TA.XT.plus, Stable Micro Systems, Inglaterra) de acordo com a metodologia proposta por Salgado *et al.* (2008) e Schmidt e Laurindo (2010) e em conformidade com a norma ASTM D828-97. Antes da realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram condicionados em dessecadores por sete dias a 25 °C, sob diferentes umidades relativas (UR) (UR= 33, 58 e 90 %) (ROCKLAND, 1960). Para o ensaio de tração foram utilizados sete corpos de prova (80 x 25 mm) de cada formulação, que foram fixados nas garras de tração do equipamento a uma distância de 35 mm e velocidade de 2 mm/s. Os valores de resistência máxima a tração (RMT), alongação e Módulo de Young foram calculados a partir das curvas de tensão *versus* deformação. Foram tomados os valores médios de sete determinações para cada formulação.

2.2.12 Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar o comportamento térmico das bandejas, as amostras foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após esse período as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, utilizando o equipamento Thermogravimetric Analyzer TGA-50 (Shimadzu, Japão) com detector TA-60WS versão 2.21 (Shimadzu, Japão) acoplado. As condições de análise foram as seguintes: temperatura ambiente até 700 °C, com taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL/min. Os resultados foram obtidos pelo programa TA-60WS (Shimadzu, Japão).

2.2.13 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

As amostras das bandejas foram pulverizadas e colocadas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, e depois foram mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por uma semana. Após este período as amostras foram submetidas a análise a 303 K, utilizando o espectrômetro Advance 400 (Brucker, Alemanha), operando a 100 MHz para carbono (^{13}C), usando as técnicas de polarização cruzada (CP) no ângulo mágico (MAS) e de dissociação dipolar de prótons (DD). A calibração foi realizada indiretamente por comparação com padrões de amido que por sua vez foram calibrados utilizando o sinal carbonila de α -glicina em 176,03 ppm segundo Heux *et al.* (2000) e Faria-Tisher *et al.* (2015). A força de campo de 64 kHz correspondendo a 90 °, pulso de 4 μs , foram usadas para a transferência da polarização cruzada no spin-lock correspondido. A velocidade de rotação foi de 10.000 Hz, o tempo de contato de 2 ms, o tempo de aquisição de 35 ms, a amplitude da varredura foi de 29.400 Hz e o tempo de relaxação de 2s. Foram realizadas 1024 varreduras para cada espectro. Os espectros foram analisados usando o software ACD/NMR Processor Academic Editor: Processor Windows.

2.2.14 Análise estatística

Para comparação entre as formulações de bandejas foram realizadas análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias (Tukey, $p \leq 0,05$) utilizando o software “Statistica 6.0” (STATSOFT, 2007).

3 Resultados e Discussão

3.1 Processo de produção de bandejas e rendimento da produção

Todas as formulações utilizadas na produção das bandejas resultaram em boas suspensões, e todas as bandejas produzidas com o resíduo modificado tiveram facilidade de se soltar da forma, mas houve grande diferença entre as amostras em relação à manuseabilidade das bandejas. Durante o corte para preparo dos corpos de prova para as análises observou-se que as amostras BF-XA se mostraram resistentes, bem como as bandejas BC. Já as bandejas dos tratamentos BC-X e BF-XB foram as mais frágeis e quebradiças durante o corte.

As bandejas analisadas nesta etapa do trabalho apresentaram também uma estrutura tipo sanduíche com superfície externa mais densa e pequenos poros, e a parte interna menos densa e com poros maiores (Figura 1), normalmente encontrada em bandejas de amido e fibras obtidas por termoformagem (CINELLI *et al.*, 2006; IVANO, 2013; VERCELHEZE *et al.*, 2012; MATSUDA *et al.*, 2013). Os poros da camada interna das bandejas com o resíduo modificado foram maiores que nas bandejas de amido e RFPB “in natura”, com exceção das bandejas BF-XB1.

Devido à baixa concentração do resíduo adicionado às bandejas houve uma boa formação de espuma, evitando-se aglomeração das fibras, o que segundo Lawton, Shorgren e Tiefenbacker (2004) resulta em áreas mais frágeis nas bandejas.

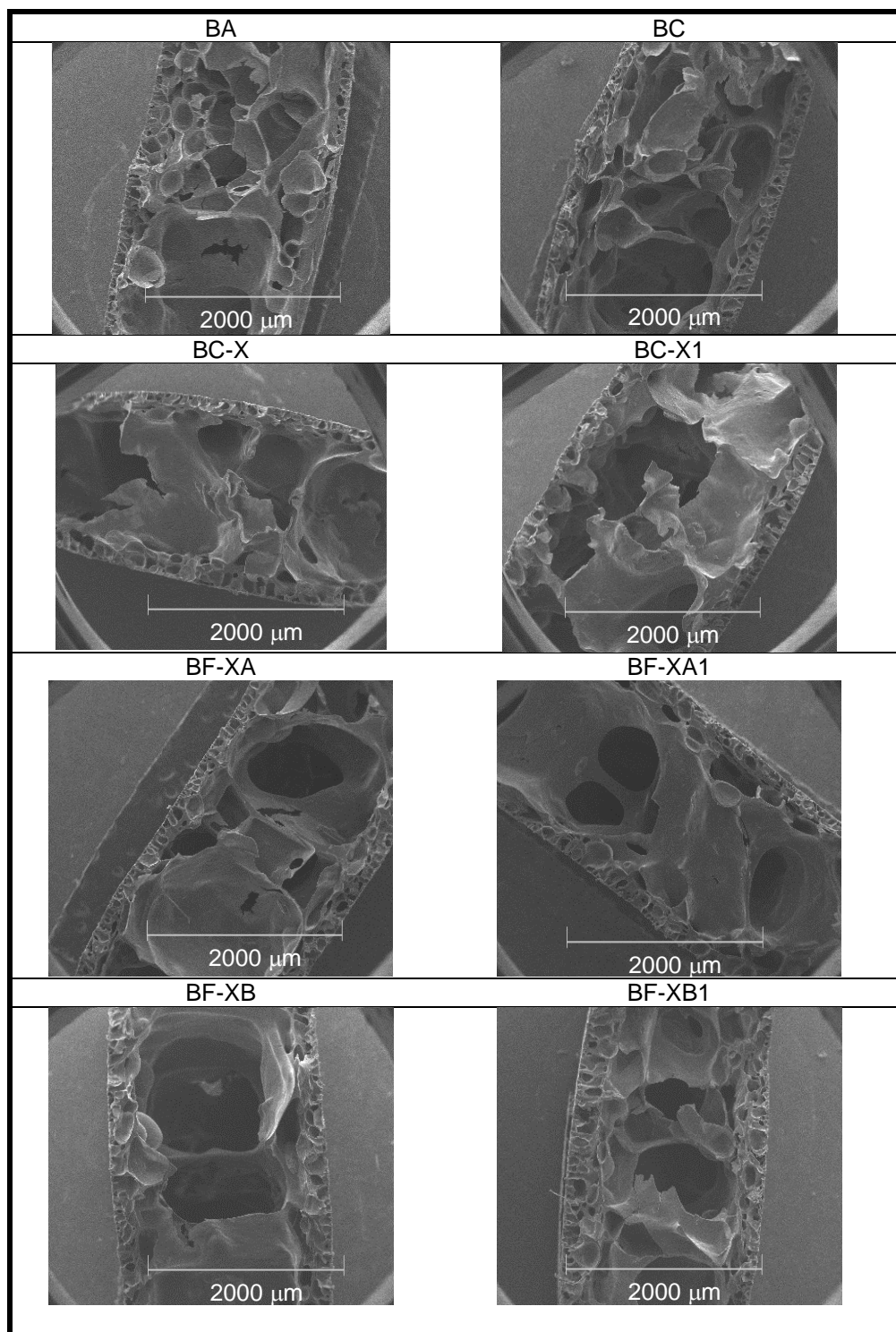


Figura 1 – Micrografias das seções transversais das bandejas (50x)

Com relação à superfície das bandejas, observa-se pelas imagens de microscopia (Figura 2) que as amostras apresentaram uma superfície homogênea em todos os tratamentos tanto na parte superior quanto na inferior. Não se observou, nestas condições de trabalho, a presença de grânulos de amido que não

foram gelatinizados como no Capítulo 3, porque neste experimento utilizou-se um molde menor para a produção das bandejas, o que nos permitiu colocar a massa de uma só vez no molde, impedido a secagem do material sem que tenha ocorrido a gelatinização de todo amido.

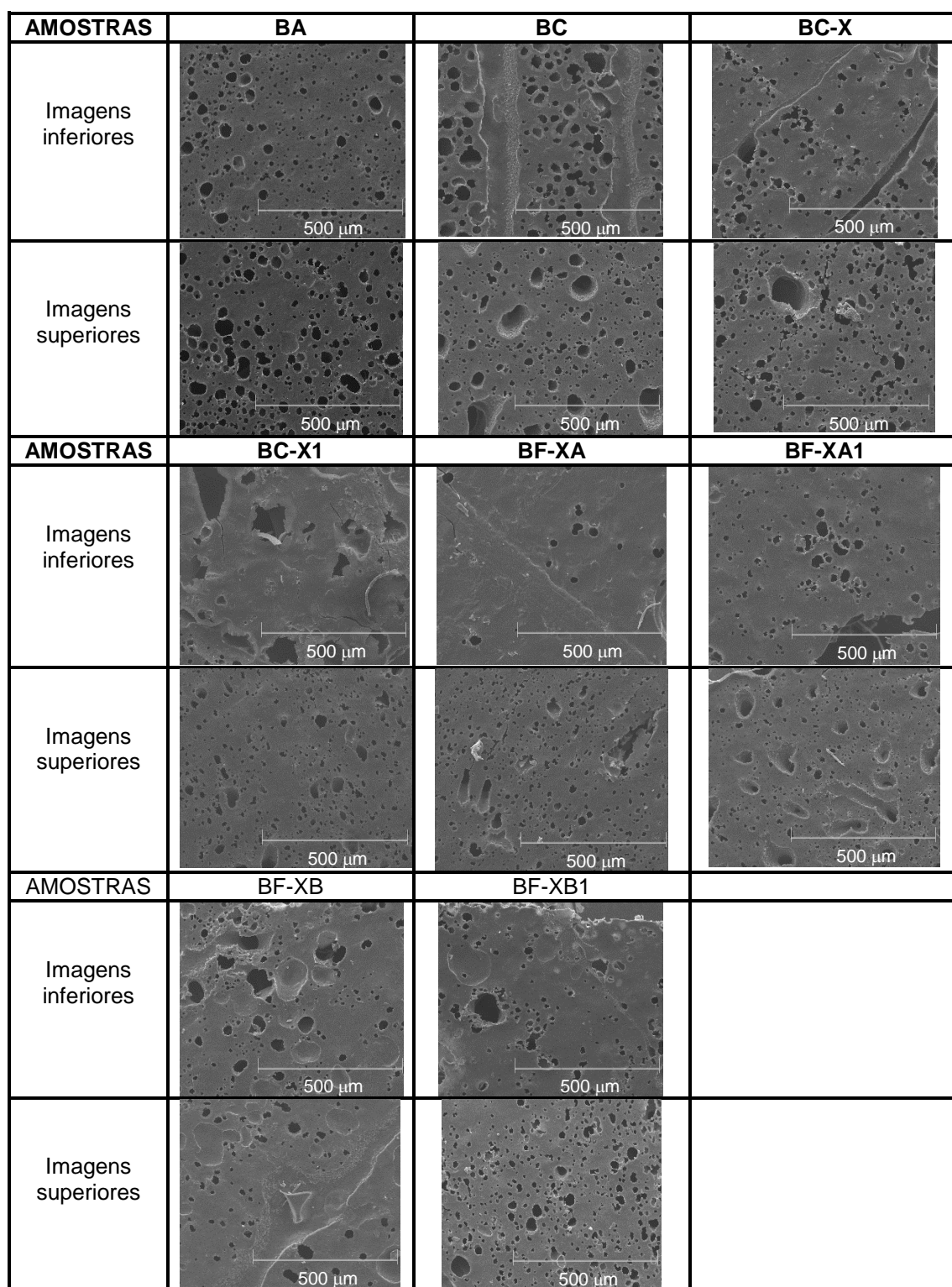


Figura 2 – Imagens de MEV da superfície das bandejas (200x)

Com relação ao rendimento de produção, todas as formulações contendo o RFPB modificado, com exceção das amostras BC-X1 (rendimento de produção = 70%), BC-X (rendimento de produção = 80%) e BF-XB1 (rendimento de produção = 90%), apresentaram 100% de rendimento.

3.2 Cor das bandejas

As bandejas de amido apresentaram maior luminosidade ($L^*=71,21$) (Tabela 2) e esta luminosidade foi menor para bandejas com a adição do RFPB. Segundo Mello e Mali (2014) a adição de fibras a uma matriz diminui a sua luminosidade. As bandejas que apresentaram a menor luminosidade foram as do tratamento BC-X, produzidas com o resíduo fibroso extrudado sem reagentes e sem lavagem.

Com relação ao parâmetro a^* , as bandejas com RFPB também apresentaram uma tendência para a cor vermelha, quando comparadas à bandeja de amido, sendo o maior valor encontrado para bandejas com RFPB “in natura” (BC).

Tabela 2 – Parâmetros de cor das bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado

| Amostras | Parâmetros de cor das amostras | | | |
|----------|--------------------------------|------------------------|-------------------------|------------|
| | L^* | a^* | b^* | ΔE |
| BC | 55,71±3,00 ^{c,d} | 6,90±0,5 ^a | 18,04±1,02 ^a | - |
| BC-X | 51,46±3,17 ^e | 6,29±0,55 ^b | 14,09±1,18 ^c | 6,97±2,96 |
| BC-X1 | 55,27±3,61 ^d | 5,29±0,36 ^c | 11,57±1,08 ^e | 8,16±2,18 |
| BF-XA | 59,76±2,31 ^b | 6,08±0,54 ^b | 16,51±0,91 ^b | 5,65±3,25 |
| BF-XA1 | 60,17±3,27 ^b | 5,08±0,62 ^c | 14,66±1,27 ^c | 7,11±3,49 |
| BF-XB | 57,48±3,34 ^c | 4,51±0,38 ^d | 12,55±1,04 ^d | 7,66±2,65 |
| BF-XB1 | 60,01±3,42 ^b | 4,14±0,38 ^e | 10,54±1,03 ^f | 10,12±2,41 |
| BA | 71,21±4,53 ^a | 2,74±0,6 ^f | 7,75±1,71 ^g | 19,27±4,75 |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

Observa-se com relação ao parâmetro b^* , que as bandejas com o RFPB, também apresentaram forte tendência para a cor amarela, que acabou diminuindo para todas as bandejas que utilizamos RFPB modificado. De acordo com Mello e Mali (2014), estas características podem acontecer devido às reações de caramelização e de Maillard, que ocorrem devido aos carboidratos e proteínas encontrados no RFPB após tratamento térmico. Na Figura 3 estão apresentadas as imagens das bandejas formuladas.

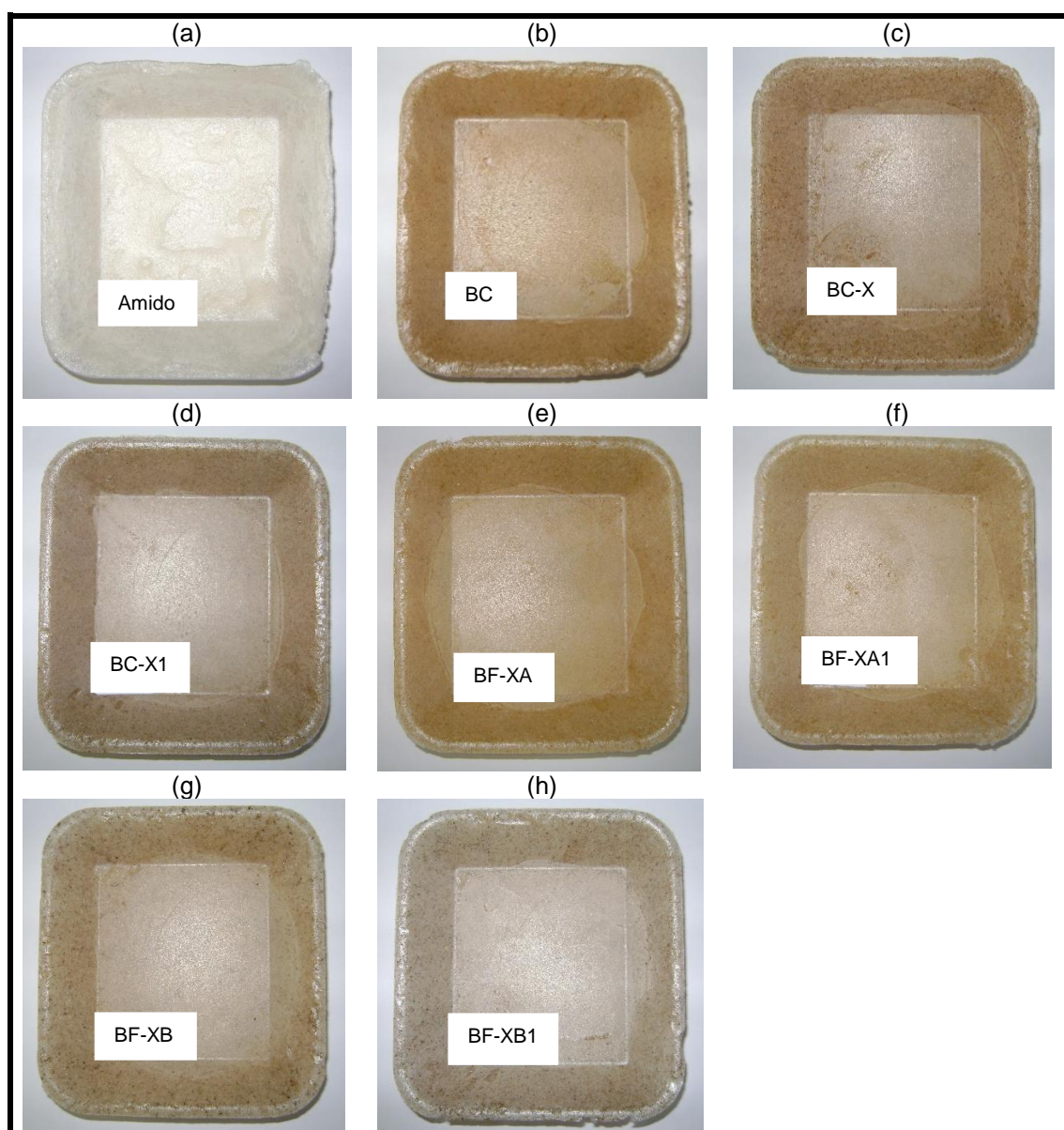


Figura 3 – Bandeja de amido de mandioca (a). Bandeja de amido de mandioca e RFPB “in natura” (b). Bandejas de amido de mandioca e RFPB modificado (c, d, e, f, g, h)

Observa-se que os tratamentos de extrusão realizados no RFPB com ou sem reagentes e sendo lavados ou não (Capítulo 4) propiciaram formulações de bandejas bem mais claras do que as bandejas do RFPB “in natura” (Tabela 2 e Figura 3. Observando a variabilidade dos parâmetros de cor apresentados na Tabela 2, o ΔE das bandejas contendo RFPB modificado, a que apresentou maior variabilidade foi a BF-XB1.

3.3 Espessura e densidade das bandejas

As bandejas não apresentaram a mesma espessura em toda a sua extensão e as espessuras médias variaram de 2,92 a 3,16 mm (Tabela 3).

Tabela 3 - Medidas de espessura e densidade das bandejas

| Amostras | Espessura total (mm) | Espessura camada externa (mm) | Densidade (g/cm ³) |
|----------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| BA | 2,92±0,36 ^d | 0,11±0,02 ^b | 0,24±0,03 ^{b,c} |
| BC | 3,03±0,11 ^{b,c} | 0,12±0,01 ^b | 0,26±0,02 ^{a,b} |
| BC-X | 2,95±0,30 ^{c,d} | 0,12±0,02 ^b | 0,25±0,03 ^{a,b} |
| BC-X1 | 3,08±0,20 ^{a,b} | 0,13±0,01 ^{a,b} | 0,24±0,01 ^{b,c} |
| BF-XA | 2,94±0,24 ^{c,d} | 0,13±0,01 ^{a,b} | 0,25±0,02 ^{a,b} |
| BF-XA1 | 2,95±0,17 ^{c,d} | 0,16±0,04 ^a | 0,27±0,02 ^a |
| BF-XB | 3,16±0,16 ^a | 0,14±0,02 ^{a,b} | 0,23±0,01 ^c |
| BF-XB1 | 2,93±0,26 ^d | 0,13±0,01 ^{a,b} | 0,26±0,02 ^{a,b} |

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey)

Os maiores valores de espessura total foram obtidos pelas bandejas BF-XB e BC-X1 (3,16 e 3,08 mm respectivamente). As espessuras das bandejas obtidas neste trabalho foram maiores do que as encontradas no Capítulo 3 (2,39 a 2,56 mm) e na literatura, por Vercelheze *et al.* (2012) que encontraram, para bandejas de amido de mandioca e fibra de cana-de-açúcar, valores entre $2,34 \pm 0,05$ a $2,37 \pm 0,06$ mm quando utilizaram 10 a 20% de fibra, respectivamente, e Salgado *et al.*

(2008), em bandejas de amido e celulose, tiveram espessuras que variaram de $1,61 \pm 0,06$ a $1,69 \pm 0,14$ mm.

As espessuras da camada externa das bandejas foram apresentadas na Tabela 3 e variaram de 0,11 a 0,16 mm, mas não apresentaram diferenças significativas entre si, porém foram menores que as do RFPB05 do Capítulo 3 ($0,22 \pm 0,03$ mm).

As densidades das bandejas variaram de 0,23 a $0,27 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 3), apresentando densidades menores que as observadas para as bandejas produzidas com o resíduo “in natura” (Capítulo 3 - $0,34$ a $0,39 \text{ g/cm}^3$), e também para valores relatados na literatura para bandejas de amido + bagaço de malte ($0,42$ a $0,46 \text{ g/cm}^3$) (IVANO, 2013) e bandejas de amido + celulose $0,48$ a $0,52$ (SALGADO *et al.*, 2008). Mas ainda bem superiores as de poliestireno expandido ($0,07 \text{ g/cm}^3$) (SHEY *et al.*, 2006). As bandejas das amostras BA, BC-X1 e BF-XB apresentaram as menores densidades, talvez por apresentarem maior porosidade como observado nas imagens de MEV (Figura 1).

3.4 Capacidade de absorção de água das bandejas

Na Figura 4, estão expressos os resultados de absorção de água das bandejas de amido e RFBP “in natura” e modificado.

No tempo de 1 min, as bandejas que absorveram mais água foram as dos tratamentos BC-X, BF-XB. As demais bandejas absorveram menos água e não apresentaram diferenças entre si. No tempo de 5 min as bandejas que mais absorveram água foram as BC-X, BC-X1, BF-XB, BF-XB1, não se diferenciando entre si.

No tempo de 10 min as bandejas que menos absorveram água foram as dos tratamentos BA, BC, BF-XA, BF-XA1, BF-XB1, não se diferenciando entre si. No tempo de 20 minutos as bandejas que mais absorveram água foram as dos tratamentos BC-X, BC-X1 e BF-XB, não diferindo entre si. No tempo de 30 minutos as bandejas que menos absorveram água foram as dos tratamentos BA, BC, BF-XA.

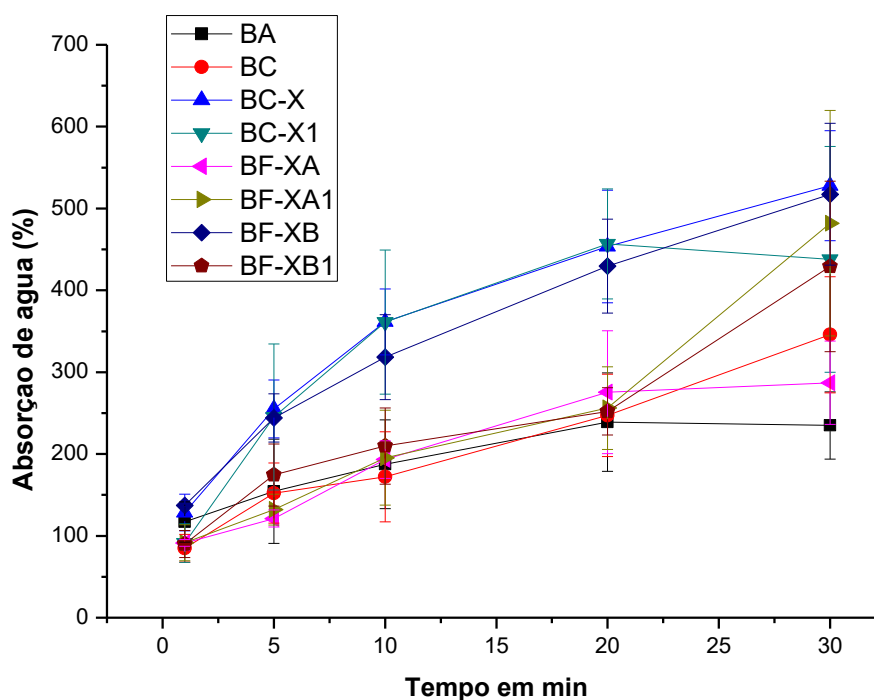


Figura 4 – Porcentagem de absorção de água de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado

As bandejas BC, BA, BF-XA, BF-XB1, BF-XA1, apresentaram um comportamento similar quanto à capacidade de absorção de água, até o tempo de 20 min. Em 30 min o tratamento BA e BF-XA apresentaram os menores valores de absorção de água, formando um patamar entre os tempos de 20 e 30 min. Os tratamentos BC, BF-XB1, BF-XA1, aumentaram a sua porcentagem de absorção de água no tempo de 30 min. Os tratamentos BC-X, BC-X1, BF-XB, apresentaram um comportamento similar durante todos os tempos, aumentando a sua capacidade de absorver água conforme se aumentava o tempo de contato. Somente o tratamento BC-X1, que em 30 min absorveu menos água que em 20 min. Somente o processo de extrusão sem adição de reagentes químicos no RFPB não se mostrou eficiente no controle da absorção de umidade pelas bandejas formadas por eles. O tratamento de extrusão em peróxido alcalino realizado no RFPB proporcionou a formação de bandejas (BF-XA) com menor capacidade de absorção de água.

Segundo o trabalho de Clímaco, Becker e Balzer (2009) fibras de bananeira tratadas com NaOH quando adicionadas a matriz de polipropileno (PP) diminuiram a capacidade de absorção de água dos compósitos. Angrizani *et al.* (2006)

observaram que fibras de sisal com tratamento alcalino ou tratamento com água destilada (fibra lavada) removem lignina e outros componentes da fibra, diminuindo a interação da fibra com a água através de seus grupos hidroxila.

3.5 Difração de raios-X

Na Figura 5, estão apresentados os padrões de difração de raios-X de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado.

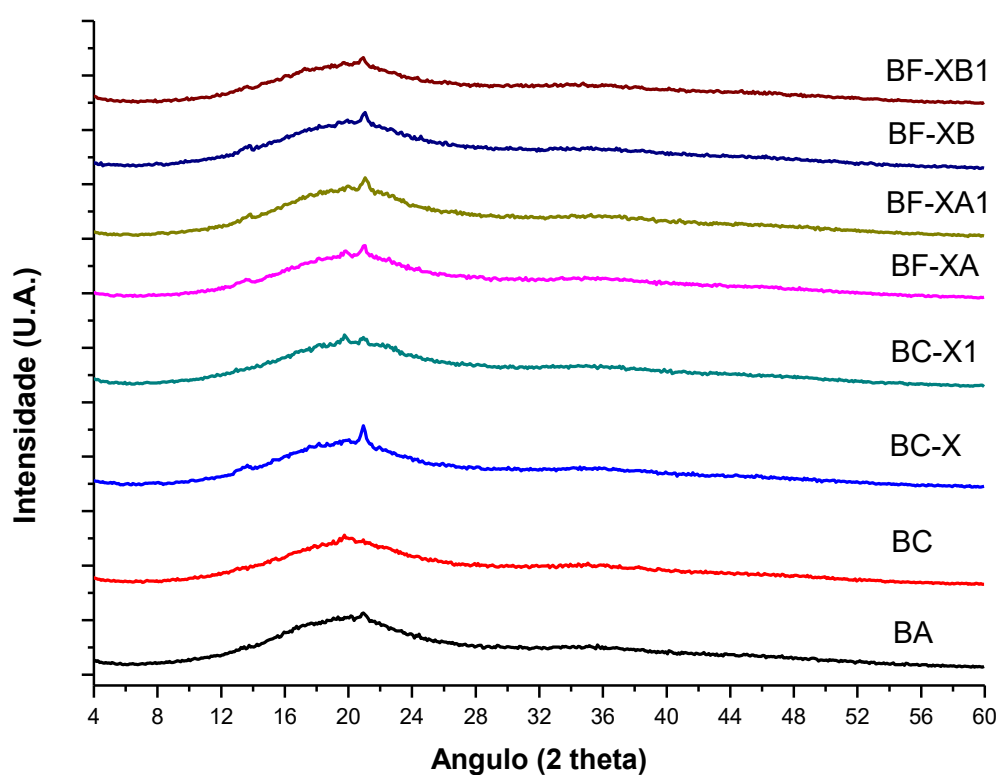


Figura 5 – Padrões de difração de raios-X de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado

Os picos de absorção de raios-X encontrados para o amido “in natura” em 20 nos ângulos de: 15,3°; 17,3°; 18,3°, 22° e 23,5° como também observado no Capítulo 3 desaparecem nas bandejas, devido à gelatinização do amido durante o processamento das mesmas, provocando desestruturação das suas regiões cristalinas (Figura 5).

Não foram observados também os picos de difração de (2θ) nos ângulos de: $14,3^\circ$ a $17,1^\circ$, $29,23^\circ$ e $40,7^\circ$ do RFPB. Somente apareceu um pico remanescente a 22° que é característico da presença de celulose (ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; MULINARI *et al.*, 2009) que podem ser decorrentes da cristalinidade residual da celulose presente no mesmo, também observado por Vercelheze *et al.* (2012). Outros picos acabaram desaparecendo pois através dos tratamentos (extrusão, aquecimento) realizados tanto na fibra quanto no amido acabaram possivelmente transformaram os materiais existentes em substâncias mais amorfas ou foram solubilizados pelo processo de lavagem.

3.6 Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para identificar possíveis interações entre o amido, o RFPB “in natura” e modificado e demais componentes da formulação das bandejas produzidas, foram realizadas análises de FT-IR. Na Figura 6 estão apresentadas as principais bandas encontradas nos espectros das amostras analisadas.

Além da celulose, o RFPB contém hemicelulose e lignina, que apresentam em suas estruturas o grupo funcional hidroxila, também presente no amido. Este grupamento pode ser observado pela banda de absorção intensa na região de 3650 a 3000 cm^{-1} referente a vibração axial, característica das hidroxilas (O-H) neste comprimento de onda (ALBINANTE *et al.*, 2012). Esta banda ficou mais evidente em bandejas com a presença da fibra pela participação dos componentes dela.

As bandejas apresentaram bandas em torno de 1664 - 1618 cm^{-1} associados à dobra angular do O–H nas moléculas de água, sugerindo a interação da água com os componentes das formulações (amido, fibra e glicerol). Estas bandas também foram observadas por Ivano (2013) e Vercelheze *et al.* (2012), assim como as bandas referentes ao estiramento C–H, H–C–H e C–O–H, em torno de 2900 cm^{-1} , e bandas referentes ao estiramento C–O, em torno de 1035 cm^{-1} , observadas neste trabalho. A banda a 1650 cm^{-1} , pode estar associada tanto à flexão angular da molécula de água, como também ao alongamento do $\text{C}\equiv\text{C}$ do anel aromático da lignina (SUN *et al.*, 2004).

Entre 1500 – 1450 cm^{-1} os espectros mostram bandas correspondentes à formação do grupo aromático (C-C) associados à lignina. A banda em 1731 cm^{-1}

é atribuída aos modos de vibração dos grupamentos C=O e C-O encontrados na hemicelulose (OLIVEIRA, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 2009), quase imperceptível nestes espectros.

A presença de lignina é confirmada pelos sinais característicos de anel aromático em 2900-2918 cm^{-1} referente à elongação assimétrica do grupo alifático CH ligado ao anel (ALBINANTE *et al.*, 2012)

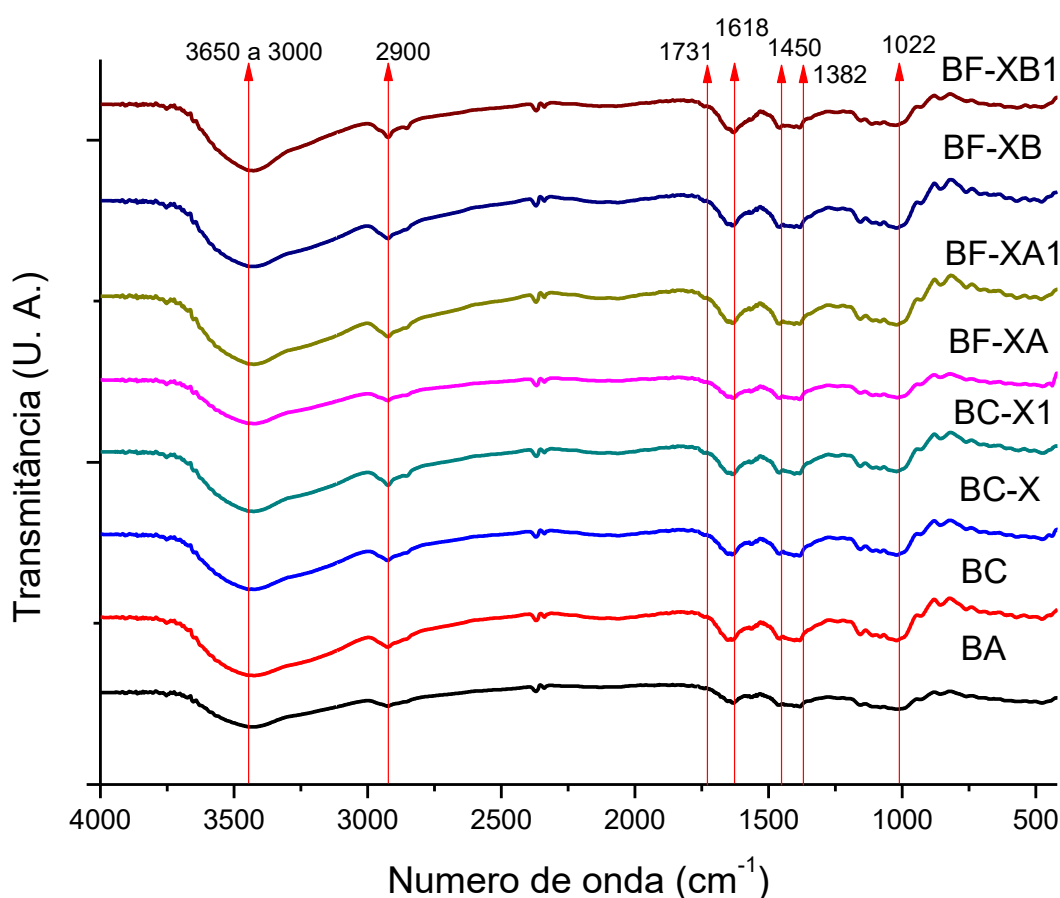


Figura 6 – Espectros FT-IR das bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado

De acordo com Mulinari *et al.* (2009) bandas referentes ao C–O da molécula de celulose e C–OH, fora do plano de flexão da celulose apresentam bandas entre 1384-1382 cm^{-1} e 669-613 cm^{-1} que não foram observados nas bandejas com presença de fibra.

Os espectros das bandejas (Figura 6) também apresentaram uma banda larga de absorção correspondente ao estiramento O–H, em torno de 3448-3413 cm^{-1}

¹, o qual pode indicar a ocorrência de interações do tipo ligações de hidrogênio entre os componentes das bandejas durante o processamento. Segundo Festucci-Buselli, Otoni e Joshi (2007) as estruturas da celulose I e II podem realizar interações de hidrogênio inter-cadeia e intra-cadeia.

Segundo Elanthikkal *et al.* (2010), a banda a 1731 cm^{-1} é atribuída ao grupo acetil e grupos éster urônicos da hemicelulose ou às ligações éster dos grupos carboxílicos dos ácidos ferúlico e p-cumárico da lignina e/ou hemicelulose. A banda em 1425 cm^{-1} é devida a flexão $-\text{CH}_2-$. As bandas na região de $1200 - 950\text{ cm}^{-1}$ são devido ao estiramento $-\text{C}-\text{O}-$. A vibração da ligação $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ da piranose está relacionada a uma banda proeminente em 1022 cm^{-1} . A banda na fibra é atribuída a estrutura da celulose e representa a deformação glicosídica $-\text{C}_1-\text{H}$, com a contribuição da vibração do anel de flexão $-\text{O}-\text{H}$. Estas são características de ligações β -glicosídicas entre unidades β -glucose na celulose.

3.7 Isotermas de sorção

Os dados experimentais do conteúdo de umidade em função da atividade de água das amostras foram ajustados pelo modelo matemático de GAB (Figura 7) e os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que houve uma boa correlação a partir dos valores dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,98$), comprovando que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais.

As isotermas apresentaram forma sigmoide, sendo classificadas como tipo II (Figura 7). As isotermas de sorção das bandejas produzidas apresentaram padrões semelhantes e a capacidade de sorção de água pelas bandejas aumentou, principalmente em a_w acima de 0,70. Isto comprova a alta sensibilidade das bandejas produzidas ao contato com a água, fato este observado em bandejas de amido e material celulósico (IVANO, 2013; VERCELHEZE *et al.*, 2012). De acordo com Berkun *et al.* (2008), as curvas de sorção de materiais celulósicos mostram uma baixa umidade sob atividades de água reduzidas e um aumento exponencial quando se eleva a atividade de água.

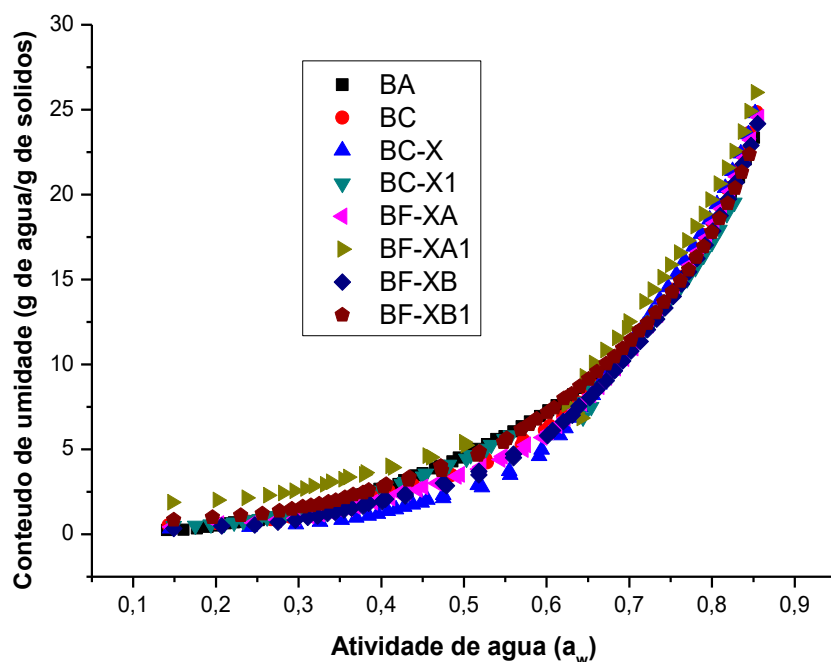


Figura 7 – Curvas de isotermas de sorção de bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 4, as bandejas BC-X apresentaram o maior valor de monocamada (6,51 g H₂O/100 g matéria seca) e as bandejas BC-X1 apresentaram o menor valor (3,89 g H₂O/100 g matéria seca). Bandejas nas quais foram utilizados RFPB modificado e lavado apresentaram menores valores com relação à monocamada quando comparados àquelas com RFPB somente modificado, com exceção do BF-XB1 que foi maior que o BF-XB. Possivelmente o RFPB modificado com o processo de extrusão proporcionou uma grande fração de substâncias solúveis em água pela desestruturação da fibra, fazendo com que o material tivesse uma maior sorção. Já o RFPB modificado e lavado havia solubilizado estas substâncias que foram removidas do material. As substâncias restantes apresentaram menor capacidade de sorção.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo de GAB das bandejas, do RFPB “in natura” e modificado e de amido de mandioca

| Amostra | Parâmetros do Modelo de GAB | | | R ² |
|---------|-----------------------------|------|--|----------------|
| | C | K | X _m (g H ₂ O/100 g matéria seca) | |
| BA | 0,84 | 0,96 | 5,45 | 0,99 |
| BC | 1,05 | 1,01 | 4,16 | 0,99 |
| BC-X | 0,44 | 0,98 | 6,51 | 0,98 |
| BC-X1 | 1,18 | 1,02 | 3,89 | 0,99 |
| BF-XA | 0,68 | 0,98 | 5,23 | 0,99 |
| BF-XA1 | 1,84 | 1,00 | 4,37 | 0,99 |
| BF-XB | 0,94 | 1,01 | 4,16 | 0,99 |
| BF-XB1 | 0,75 | 0,94 | 6,26 | 0,99 |

X_m= umidade na monocamada do material adsorvente, **C**= constante de Guggenheim, **K**= constante de correção das propriedades das moléculas na multicamada com relação ao volume do líquido.

3.8 Propriedades mecânicas das bandejas

A resistência máxima à tração (RMT) das bandejas (Tabela 5) condicionadas a 33%, 58% e 90% UR não diferiram entre si. Em 33% UR a RMT das bandejas variaram de 5,23 MPa (BC) a 12,44 MPa (BF-XA1). Nas bandejas condicionadas a 58% UR as bandejas que apresentaram o maior valor para RMT foram a F-XA1 e a 90% UR, as bandejas BA e BC apresentaram as maiores RMT (1,96 e 1,83 MPa, respectivamente), não diferindo entre si.

Todas as bandejas apresentaram uma grande redução da resistência máxima à tração quando condicionadas a 90% UR em relação às demais umidades relativas (33 e 58%), em torno de 7 vezes, devido à alta hidrofiliabilidade destes materiais e ao efeito plastificante exercido pela água. As bandejas dos tratamentos BC-X, BC-X1, BF-XB, BF-XA1, apresentaram diferenças entre as três umidades relativas. Já as bandejas dos tratamentos BF-XA, BF-XB1, BC não apresentaram diferenças em 33 e 58% UR porém se diferiram da umidade relativa de 90%.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das bandejas

| PROPRIEDADES MECÂNICAS | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Resistência à Tração (MPa) | | | |
| AMOSTRAS | 33% UR | 58% UR | 90% UR |
| BA | 9,00±5,24 ^{a,b,A} | 4,32±2,72 ^{a,b,A,B} | 1,96±0,38 ^{a,B} |
| BC | 5,23±3,16 ^{b,A} | 5,47±1,36 ^{a,b,A} | 1,83±0,24 ^{a,B} |
| BC-X | 8,10±1,66 ^{a,b,A} | 4,83±1,72 ^{a,b,B} | 1,15±0,63 ^{b,c,C} |
| BC-X1 | 9,20±2,39 ^{a,b,A} | 5,62±2,13 ^{a,b,B} | 0,58±0,17 ^{c,C} |
| BF-XA | 7,30±2,60 ^{a,b,A} | 6,38±0,8 ^{a,A} | 0,87±0,34 ^{b,c,B} |
| BF-XA1 | 12,44±2,46 ^{a,A} | 6,40±1,51 ^{a,B} | 0,63±0,37 ^{c,C} |
| BF-XB | 6,01±1,53 ^{b,A} | 2,99±1,31 ^{b,B} | 0,63±0,18 ^{c,C} |
| BF-XB1 | 7,45±3,12 ^{a,b,A} | 5,92±1,07 ^{a,b,A} | 1,48±0,38 ^{a,b,B} |
| Alongamento (%) | | | |
| AMOSTRAS | 33% UR | 58% UR | 90% UR |
| BA | 1,27±1,07 ^{a,b,B} | 1,25±0,57 ^{b,B} | 24,60±6,34 ^{c,A} |
| BC | 1,00±1,16 ^{b,B} | 0,78±0,31 ^{b,B} | 20,12±6,08 ^{c,A} |
| BC-X | 1,24±0,58 ^{a,b,B} | 1,06±0,36 ^{b,B} | 33,94±7,79 ^{c,A} |
| BC-X1 | 1,21±0,5 ^{b,B} | 1,45±0,61 ^{b,B} | 74,57±26,94 ^{a,A} |
| BF-XA | 0,74±0,27 ^{b,B} | 1,11±0,27 ^{b,B} | 47,53±23,14 ^{a,b,c,A} |
| BF-XA1 | 2,60±1,01 ^{a,B} | 1,85±0,86 ^{a,b,B} | 42,47±20,25 ^{b,c,A} |
| BF-XB | 0,68±0,34 ^{b,B} | 1,38±0,55 ^{b,B} | 72,46±23,54 ^{a,b,A} |
| BF-XB1 | 1,39±0,68 ^{a,b,B} | 3,03±2,24 ^{a,B} | 21,02±3,30 ^{c,A} |
| Módulo de Young (MPa) | | | |
| AMOSTRAS | 33% UR | 58% UR | 90% UR |
| BA | 517,5±182,68 ^{a,b,A} | 181,68±62,22 ^{b,B} | 22,60±3,94 ^{a,B} |
| BC | 358,07±144,88 ^{b,A} | 402,99±100,61 ^{a,A} | 25,00±6,57 ^{a,B} |
| BC-X | 554,65±123,98 ^{a,b,A} | 330,29±103,35 ^{a,b,B} | 13,69±8,80 ^{a,b,C} |
| BC-X1 | 545,53±60,74 ^{a,b,A} | 344,41±99,18 ^{a,b,B} | 3,28±3,42 ^{b,C} |
| BF-XA | 550,36±102,99 ^{a,b,A} | 378,77±55,47 ^{a,B} | 6,74±4,48 ^{b,C} |
| BF-XA1 | 611,49±73,36 ^{a,A} | 370,82±60,52 ^{a,B} | 13,44±13,07 ^{a,b,C} |
| BF-XB | 482,58±64,46 ^{a,b,A} | 209,57±90,42 ^{b,B} | 5,06±4,34 ^{b,C} |
| BF-XB1 | 420,77±114,57 ^{a,b,A} | 334,11±146,69 ^{a,b,A} | 14,05±2,88 ^{a,b,B} |

^{a,b,c} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

^{A,B,C} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% pelo Teste de Tukey

O alongamento das bandejas (Tabela 5) condicionadas sob a mesma condição de umidade relativa (33, 58 ou 90%) não diferiram entre si, e o maior alongamento de cada uma das formulações foi observado a 90% UR, que variou de 23 a 47%, e que foi cerca de 55 vezes maior que os alongamentos a 33 e 58% UR, efeito que pode ser atribuído ao efeito plastificante da água. Bandejas produzidas com amido e 10% de fibra de bagaço de cana-de-açúcar (VERCELHEZE *et al.*, 2012) e condicionadas a 33 e 58% UR apresentaram 2,5 e 2,2% de alongamento, respectivamente, e bandejas com 20% de fibra apresentaram alongamento de 2,4 e 2,4%, respectivamente, ou seja, superiores aos alongamentos apresentados pelas bandejas contendo RFPB. Entretanto sob umidade relativa de 90% as bandejas contendo RFPB apresentaram alongamentos superiores aos 6,5 e 6,9% das bandejas contendo 10% e 20% de fibra de cana-de-açúcar, respectivamente.

O Módulo de Young (Tabela 5) das bandejas de todas as formulações diminuiu com o aumento da UR de condicionamento, sendo que a 90% UR observou-se os menores valores de MY, variando de 6 a 24 MPa e foi cerca de 120 vezes menor que nas URs de 33 e 58%, devido ao efeito plastificante da água e do caráter hidrofílico do material.

Embora vários trabalhos reportem uma melhora nas propriedades mecânicas com a adição de fibras em matrizes de amido (VERCELHEZE *et al.*, 2012) e até mesmo adição de fibras de bananeira em polímeros sintéticos (BALZER *et al.*, 2007; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; SHOGREN *et al.*, 1998), a adição do RFPB não melhorou as propriedades mecânicas das bandejas de amido. De acordo com Becker *et al.* (2011) a adição fibras de bananeira em compósitos de polipropileno provocou uma redução nas propriedades mecânicas, o mesmo ocorreu no estudo de compósitos de polipropileno e fibra de sisal (JOSEPH *et al.*, 1999). Mas também não houve decréscimo da RMT nas umidades relativas (33, 58 e 90%) em bandejas onde se utilizou a fibra tratada.

Embora os valores de RMT não tenham sido tão promissores nas bandejas com RFPB modificado elas apresentaram valores pelo menos 7 vezes maiores que os das bandejas comerciais de isopor (PSP – poliestireno papel) utilizadas em supermercados, que segundo Schmidt e Laurindo (2010) apresentam 1,49 MPa. Entretanto a alongação das bandejas de isopor é maior (~ 1,9%) quando comparadas às bandejas com RFPB modificado produzidas neste trabalho. Portanto

trata-se de um material que pode ser utilizado em umidades relativas abaixo de 60% e para acondicionamento de produtos secos.

3.9 Análise termogravimétrica (TGA) das bandejas

As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas são apresentadas na Figura 8. A Tabela 6 apresenta os valores dos picos de temperatura encontrados na análise de DTG, bem como seus respectivos valores de perda de massa.

De acordo com a Figura 8 e Tabela 6, todas as amostras de bandeja apresentaram uma perda de massa inicial a partir de 50 °C até 225 °C, que pode ser atribuída à degradação de compostos de baixa massa molecular presentes na fibra celulósica (umidade, terpenos, álcoois, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis) (CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 2005; ELANTHIKKAL *et al.*, 2010; GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; NEELAMANA; THOMAS; PARAMESWARANPILLAI, 2013), e também à saída de água do amido (DA RÓZ, 2004).

Com relação ao segundo pico de degradação (308 a 330 °C), pode-se observar que bandejas somente de amido de mandioca tiveram $T_{peak} = 322,11$ °C, com perda de massa de 40,60%. Tais valores foram inferiores aos obtidos nas bandejas de amido de mandioca do Capítulo 3 ($T_{peak} = 338,38$ °C e perda de massa de 60,28%). Quando o RFPB “in natura” e modificado dos tratamentos somente extrudados (BC-X, BF-XA e BF-XB) observa-se uma diminuição na T_{peak} em comparação com as bandejas de amido (BA). Mas estes valores aumentaram quando foi utilizado o RFPB modificado e lavado (BC-X1, BF-XA1, BF-XB1) provavelmente devido a saída de substâncias degradadas no processo de extrusão e solubilizadas no processo de lavagem. Tais substâncias possivelmente apresentam temperatura de degradação inferiores à temperatura de degradação do amido.

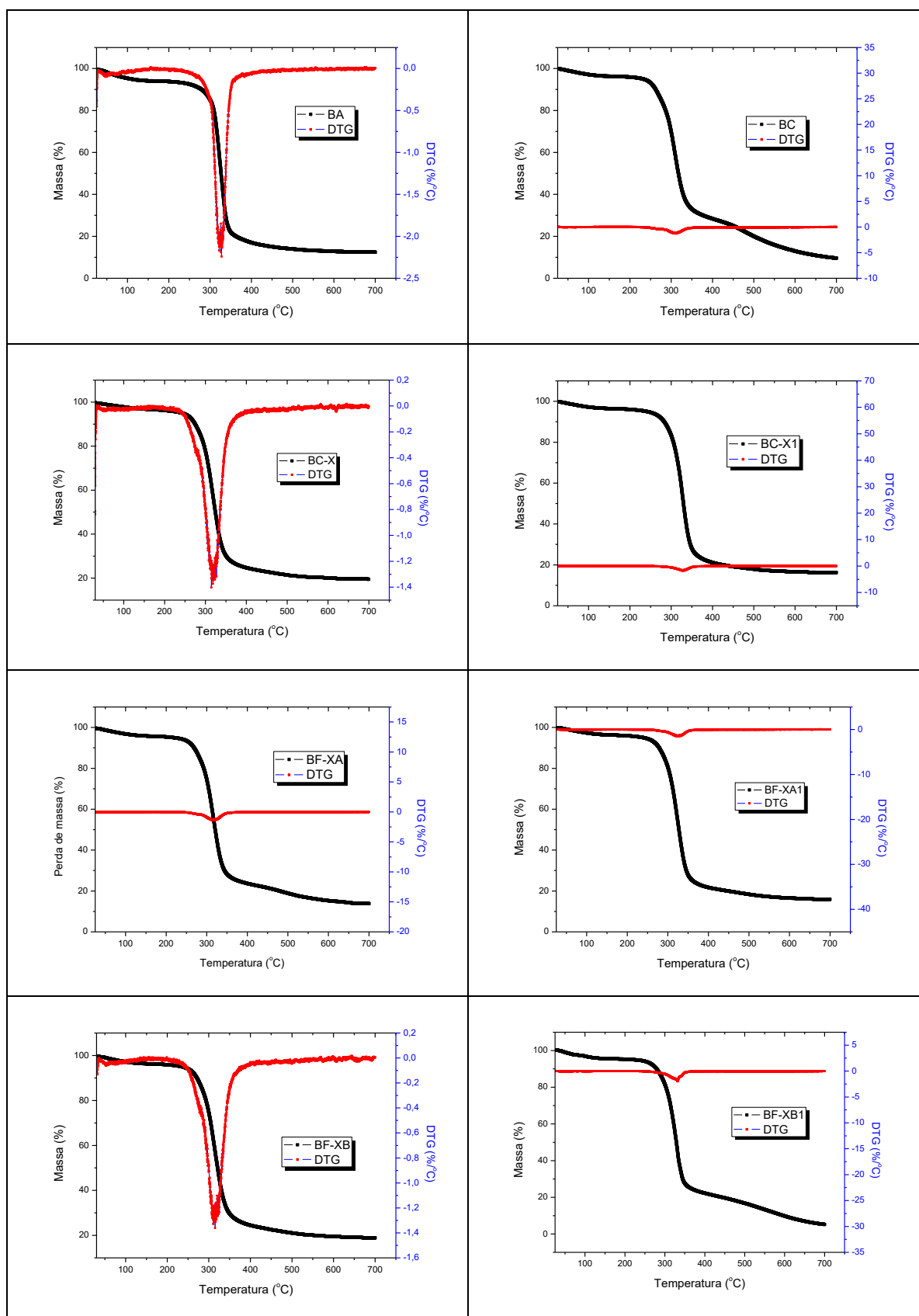


Figura 8 – Curvas de TGA e DTG das bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado

Tabela 6 – Dados obtidos das curvas de TGA e DTG das bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado

| Amostra | Temperatura máxima de degradação (T_{peak} °C) | Degradação (%) | Teor de cinzas a 700 °C (%) |
|----------------|---|-----------------------|------------------------------------|
| BA | 94,46 | 4,44 | 12,43 |
| | 322,11 | 40,60 | |
| BC | 107,25 | 2,23 | 9,59 |
| | 308,42 | 39,47 | |
| BC-X | 101,54 | 2,93 | 19,49 |
| | 317,41 | 41,12 | |
| BC-X1 | 112,89 | 3,10 | 16,22 |
| | 327,79 | 46,71 | |
| BF-XA | 120,83 | 3,75 | 13,77 |
| | 315,68 | 43,13 | |
| BF-XA1 | 109,50 | 2,96 | 15,90 |
| | 325,34 | 46,93 | |
| BF-XB | 100,59 | 2,86 | 18,90 |
| | 315,15 | 42,55 | |
| BF-XB1 | 100,39 | 3,08 | 5,21 |
| | 330,69 | 52,72 | |

Segundo Schlemmer *et al.* (2010) o amido de mandioca degradou-se em apenas uma etapa. A sua faixa de degradação ocorre entre 250 a 350 °C (MACHADO *et al.*, 2014; PELISSARI, 2009; TEIXEIRA, 2007) com picos entre 302 e 335 °C (PETRIKOSKI, 2013; SCHLEMMER *et al.*, 2010). Segundo Petrikoski (2013) tal degradação se refere à decomposição térmica da matéria orgânica, onde ocorre a eliminação de grupos hidroxílicos e a decomposição do amido. Com relação aos componentes da fibra a perda de massa compreendida entre 200 °C e 350 °C, pode ser atribuída à degradação dos componentes da fibra de bananeira, como despolimerização da hemicelulose e clivagem de ligações glicosídicas da celulose (DEEPA *et al.*, 2011).

Acima dessa faixa de temperatura, a perda de massa continuou, porém de forma menos intensa (Figura 8, Tabela 6) para todos os tratamentos. O tratamento

que apresentou o maior teor de resíduos foi o BC-X e o tratamento que apresentou o menor valor de resíduo foi o BF-XB1.

Observa-se que a presença da fibra altera as propriedades térmicas das bandejas sendo que o RFPB “in natura” e modificado por extrusão diminui a temperatura de degradação das bandejas como relação às bandejas formuladas somente com amido. Porém quando se incorporou às bandejas o RFPB modificado e lavado, a temperatura de degradação destas bandejas aumentou, devido a saída de material amorfo e solúvel em água. Sendo o BF-XB1 o tratamento que apresentou maior temperatura de degradação.

3.10 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os resultados dos experimentos de RMN ^{13}C , no estado sólido, com polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) das bandejas de amido de mandioca e RFPB “in natura” e modificado estão apresentados nas Figura 9, 10 e 11 e os principais desvios dos componentes destes materiais encontrados na literatura estão apresentados na Tabela 7.

Nos resultados dos espectros do amido de mandioca “in natura” utilizado neste trabalho, observa-se a presença de três sinais para C-1 (101,83; 103,00 e 103,88 ppm), sendo o mesmo classificado como amido do tipo polimórfico A de acordo com o Capítulo 4. Um sinal bem acentuado que pode ser observado em 72,77 ppm (referentes aos carbonos C-2, C-3, C-5), e outro a 62,49 ppm (referente ao C-6). Sinais menos intensos foram observados em 80 a 90 ppm e entre 92 a 99 ppm.

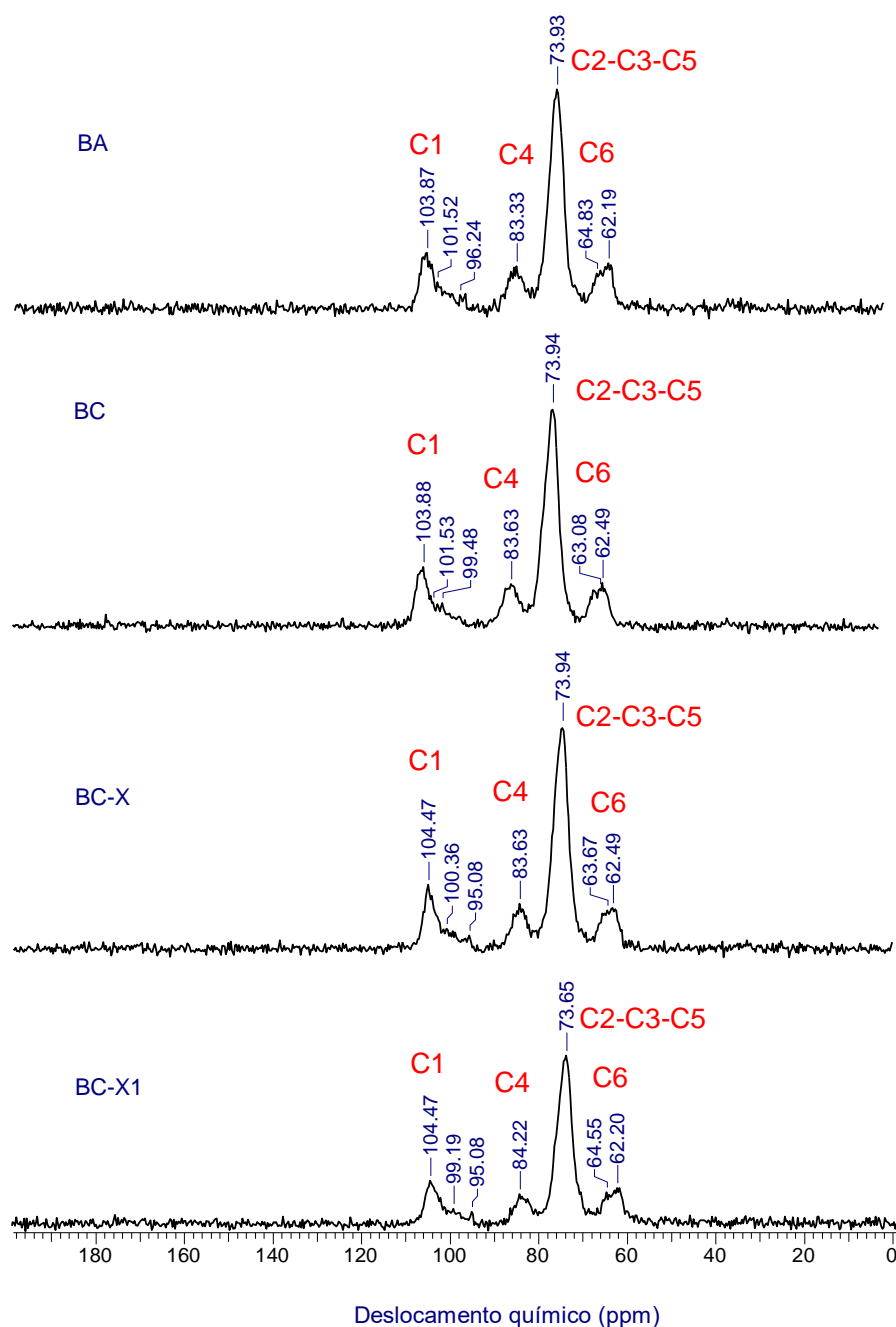


Figura 9 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, de bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado por extrusão em meio neutro

Para a bandeja de amido (BA), onde se adicionou água e glicerol durante o preparo da massa, e a mesma passou por um processo de gelatinização do amido, os três sinais no C-1 (Capítulo 1) desaparecem. Pode-se observar um sinal em 103,87 ppm, sinais próximos a 95-102 ppm, a 83,33 ppm, um sinal pronunciado a 73,93 ppm e entre 62 e 65 ppm.

Tabela 7 – Desvios químicos dos componentes: amido, celulose e hemicelulose

| Componente | Desvios químico (ppm) | | | | Referência |
|-------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------|---------|----------------------------------|
| | C1 | C2, C3 e C5 | C4 | C6 | |
| Amido de trigo | 103,5 | | 82,4 | | Morgan, Furneaux e Larsen (1995) |
| Amido de milho ceroso | 103 e 95 | | 82 | | Veregin <i>et al.</i> (1986) |
| Amido de mandioca “in natura” | 97,98 e 99 | 68 | | 58 | Schlemmer <i>et al.</i> (2010) |
| celulose | 104 | 68 a 72 | 83 e 88 | 63 e 65 | Da Silva Filho (2008) |
| celulose | 104,6 | C2-88; C3 e C5 (72 a 75) | 84 | 62 e 68 | Maheswri <i>et al.</i> (2012) |
| hemicelulose | 103 | C2 e C3 (72 a 75); C5 65 | 84 | | Maheswri <i>et al.</i> (2012) |

Segundo Schlemmer *et al.* (2010) o amido da mandioca apresenta dois sinais: em 97 e 98 ppm e um “ombro” em 99 ppm, que pode ser originário dos domínios amorfos de C-1 e um sinal em 58 ppm que atribuíram ao C-6 da molécula de glicose. O sinal de maior intensidade encontrado pelos pesquisadores em todo o espectro foi em 68 ppm, ao qual associaram aos carbonos C-2, C-3 e C-5. O sinal em 68 ppm está relacionado aos grupos CH–OH, enquanto os sinais próximos a 100 ppm são relacionados ao carbono anomérico dos grupos CH–(OR)₂. O carbono C-1 está ligado a dois átomos de oxigênio e com isso apresenta um deslocamento químico maior que C-4 que está ligado a somente um oxigênio.

As bandejas contendo RFPB “in natura” e modificado apresentaram espectros similares, porém observa-se um deslocamento nestes sinais. O sinal referente ao C-1 aparece em 103,87 e 104,47 ppm. Os maiores deslocamento encontrados para C-1 são observados quando se adiciona o RFPB. O deslocamento químico é um pouco maior quando se utilizou o RFPB modificado em todos os tratamentos realizados com relação ao RFPB “in natura”.

De acordo com Da Silva Filho (2008), o carbono da celulose que apresenta o maior deslocamento químico é o carbono 1 (C-1) em 104 ppm, por estar ligado a dois átomos de oxigênio. Em seguida encontram-se os sinais em 88 e 83 ppm, atribuídos ao C-4, que apresenta-se ligado a apenas um oxigênio, sendo este o responsável pela ligação 1,4'- β -glicosídica. Em 88 ppm encontra-se o sinal que indica uma região de maior cristalinidade e em 83 ppm de menor cristalinidade ou amorfa. O deslocamento químico na região entre 72 e 68 ppm, atribuem-se aos carbonos 2, 3 e 5, que possuem ambientes químicos equivalentes, ou seja, todos são carbonos secundários, ligados a hidroxilas e a grupos -CH. O carbono que possui o menor deslocamento químico é o C6, por ser um carbono primário ligado a uma hidroxila e ao único -CH₂ presente na celulose. Este sinal aparece em 65 ppm para regiões de maior cristalinidade e em 63 ppm para regiões de menor cristalinidade.

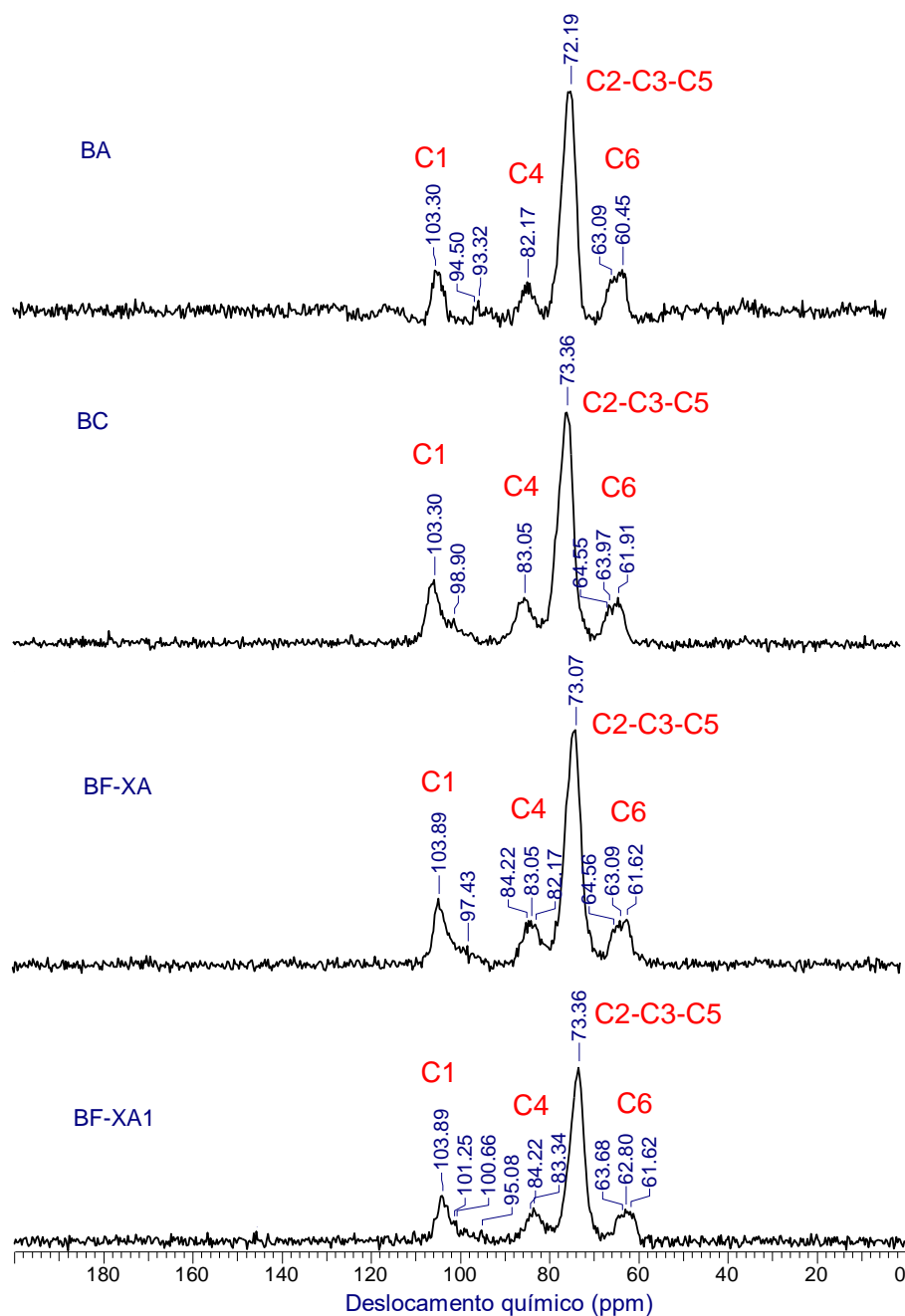


Figura 10 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, de bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em peróxido alcalino

Os espectros de todos os tratamentos são semelhantes sendo observados pequenos desvios nos sinais encontrados para o espectro do tratamento do BA, assim como diferença na intensidade destes sinais (Figuras 9, 10 e 11) que podem ser observados nos espectros das bandejas onde foi utilizada a fibra modificada e lavada. O sinal referente ao C-2, C-3 e C-5 apresenta menor intensidade nestes tratamentos.

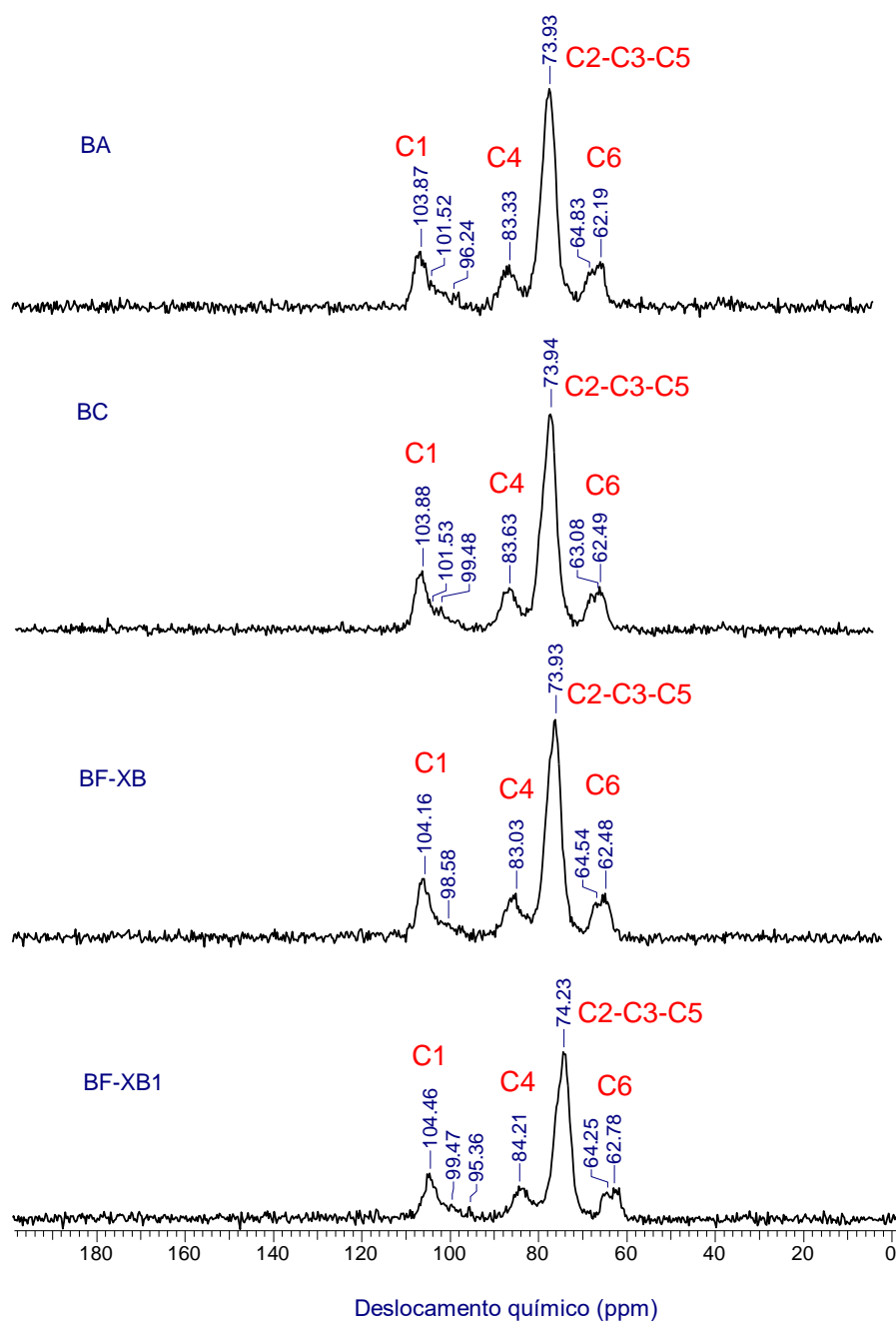


Figura 11 – Espectros de CP/MAS RMN ^{13}C , no estado sólido, de bandejas de amido de mandioca, RFPB “in natura” e modificado por extrusão reativa em meio ácido

4 Conclusão

A utilização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) modificado na produção de bandejas biodegradáveis de amido é uma alternativa viável pois agrega valor ao resíduo e melhora tanto a aparência quanto a processabilidade das bandejas, sem alterar suas propriedades mecânicas. O RFPB apresenta afinidade com a matriz de amido, originando um compósito com boa interação de seus componentes quando se utiliza baixas concentrações do resíduo (até 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais).

Os tratamentos de extrusão realizados no RFPB com ou sem reagentes e, sendo lavados ou não, propiciaram formulações de bandejas bem mais claras do que as bandejas do RFPB “in natura”, com menores densidades.

Somente o processo de extrusão sem a adição de reagentes químicos no RFPB não se mostrou eficiente no controle da absorção de umidade pelas bandejas formadas por eles. Porém os processos de extrusão em peróxido alcalino e em meio ácido realizado no RFPB proporcionou a formação de bandejas com menor capacidade de absorção de água, principalmente o tratamento em peróxido alcalino sem lavagem (BF-XA).

Bandejas com RFPB modificado com o processo de extrusão proporcionou uma grande fração de substâncias solúveis em água pela desestruturação da fibra, fazendo com que o material tivesse uma maior sorção. Já as bandejas formuladas com RFPB modificado e lavado havia solubilizado estas substâncias que foram removidas do material, apresentando menor capacidade de sorção.

Observa-se que a presença da fibra altera as propriedades térmicas das bandejas sendo que o RFPB “in natura” e modificado por extrusão diminui a temperatura de degradação das bandejas como relação às bandejas formuladas somente com amido. Porém quando se incorporou às bandejas o RFPB modificado e lavado, a temperatura de degradação destas bandejas aumentou, devido a saída de material amorfo e solúvel em água. Sendo o BF-XB1 o tratamento que apresentou maior temperatura de degradação.

5 Referências bibliográficas

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM-ISO 535** - Paper and board - Determination of water absorptiveness - Cobb method, 1999.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y.; TAVARES, M. I. B. Caracterização de fibras de bananeira e de coco por ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 460-466, 2012.

ANGRIZANI, C. A.; VIEIRA, C. A. B.; ZATTERA, A. J.; FREIRE, E.; SANTANA, R. M. C.; AMICO, S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006. p. 1-11.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of paper and paperboard using constant-rate-of-elongation apparatus (D828-97)**, 1997.

BALZER, P. S.; VICENTE, L. L.; BRIESEMEISTER, R.; BECKER, D. Estudo das propriedades mecânicas de um composto de PVC modificado com fibras de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 1-4, 2007.

BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.

BENÍTEZ, A. N.; MONZÓN, M. D.; ÂNGULO, I.; ORTEGA, Z.; HERNÁNDEZ, P. M.; MARRERO, M. D. Treatment of banana fiber for use in the reinforcement of polymeric matrices. **Measurement**, v. 46, p. 1065-1073, 2013.

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

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.

CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; DE LOS SANTOS-HERNÁNDEZ, J.M.; ANDRADE-CANTO, S.; GÓMEZ-CRUZ, R. Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. **Información Tecnológica**, v. 16, n.1, p. 83-88, 2005.

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.

CLÍMACO, A. R.; BECKER, D.; BALZER, P.S. Compósitos de polipropileno e fibra de bananeira: estudo da influência do tratamento alcalino das fibras de bananeira nas propriedades do compósito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009. Não paginado.

DA RÓZ, A. L. **Preparação e caracterização de amidos termoplásticos**. 2004. 171f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo – USP. São Carlos, 2004.

DA SILVA FILHO, E. D. **O Polissacarídeo natural celulose quimicamente modificada no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. 2008. 197 fls. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de Campinas. Campinas, 2008.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 34, n. 6, p. 1522-1529, nov./dez. 2010.

DEEPA B.; ABRAHAM, E.; CHERIAN, B. M.; BISMARCK, A.; BLAKER, J.J.; POTHAN, L. A.; LEAO, A. L.; SOUZA, S. F., KOTTAISAMY, M. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fiber obtained by steam explosion. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 1988–1997, 2011.

ELANTHIKKAL, S.; GOPALAKRISHNAPANICKER, U; VARGHESE, S.; GUTHRIE, J. T. Cellulose microfibrils produced from banana plant wastes: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 852-859, 2010.

FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISHER, C. A.; HEUX, L.; LE DENMAT, S.; PICART, C.; SIERAKOWSKI, M.; PUTAUX, J. Preparation of cellulose II and III₁ films by allomorphic conversion of bacterial cellulose I pellicles. **Materials Science and Engineering C**, v. 51, p. 167-173, 2015.

FESTUCCI-BUSELLI, R. A.; OTONI, W. C.; JOSHI, C. P. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 19, n.1, p.1-13, 2007.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, p. 407-415, 2009.

HEUX, L.; BRUGNEROTTO, J.; DESBRIERES, J.; VERSALI, M. L.; RINAUDO M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, v. 1, p. 746-751, 2000.

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejaria**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 59, p.1625-1640, 1999.

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

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 783-788, 2010.

MACHADO, B. A. S., REIS, J. H. O.; SILVA, J. B.; CRUZ, L. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1275-1282, 2014.

MALI, S.; DEBIAGI, 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.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 680-685, mar. 2013.

MATSUDA, D. K. M.; VERCELHEZE, A. N.S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705-711, 2013.

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

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.

NEELAMANA, I. K.; THOMAS, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Characteristics of banana fibers and banana fiber reinforced phenol formaldehyde composites- macroscale to nanoscale. **Journal of Applied Polymer Science**, v.130, n. 2, p. 1239-1246, 2013.

OLIVEIRA, A. L. P. **Extração e caracterização de constituintes da bananeira ‘Dwarf Cavendish’**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.

PELISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos – Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina, 2009.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, PR, 2013.

RAO, K. M. M; RAO, K. M.; PRASAD, A. V. R. Fabrication and testing of natural fibre composites: vakka, sisal, bamboo and banana. **Materials and Design**, v. 31, p. 508-513, 2010.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 4°C. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 32, p.1375-1376, 1960.

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.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, n. 1, p. 6-13, 2010

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, p. 185-192, 2010.

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

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

SOFFNER, M. L. A. P. **Produção da polpa celulósica a partir do engajo de bananeira**. 2001. 56 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Ciência e Tecnologia das Madeiras) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, Piracicaba, 2001.

STATSOFT. **Statistica for Windows, v. 6.0**. Tulsa-US: Statsoft Inc., 2007.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. 201 f. Tese (Doutorado em Química – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2007.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302-1310, 2012.

CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo demonstrou a potencialidade do RFPB devido ao seu teor de celulose, para aplicação como reforço de embalagens biodegradáveis de amido, com o intuito de melhorar suas propriedades mecânicas. Além disso, o RFPB apresenta valor elevado de fibra alimentar insolúvel (44%), que juntamente com as suas boas propriedades funcionais, torna este resíduo atrativo por atender as necessidades nutricionais de alimentos saudáveis à base de fibras que visam melhorar o funcionamento do intestino e que podem levar à diminuição do colesterol e glicemia. O resíduo poderia também ter possíveis aplicações em produtos de panificação e cárneos que necessitem de hidratação, viscosidade e conservação do frescor. Porém mais estudos deverão ser realizados para verificar se o RFPB é um ingrediente seguro para o ser humano.

A utilização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) “in natura” na produção de bandejas biodegradáveis de amido é uma alternativa viável pois agrega valor ao resíduo e melhora tanto a aparência quanto a processabilidade das bandejas, além de diminuir a densidade das mesmas em relação àquelas produzidas com 100% de amido, sem alterar as propriedades mecânicas. O RFPB apresenta afinidade com a matriz de amido, originando um compósito com boa interação de seus componentes quando se utiliza baixas concentrações do resíduo (até 5 kg de RFPB/100 kg de sólidos totais). Devido a sua alta capacidade de absorção de água, as bandejas podem ser utilizadas como embalagem apenas para produtos secos.

As modificações realizadas no RFPB pelo processo de extrusão de uma maneira geral provocaram melhorias no material, diminuindo os teores de lignina e hemicelulose e celulose, enquanto que as amostras extrudadas e lavadas (C-X1, F-XA1 e F-XB1) apresentaram aumento significativo nos seus teores de lignina, hemicelulose e celulose quando comparadas às amostras não lavadas correspondentes. Tais modificações acabaram aumentando a sua densidade aparente e diminuindo os valores de capacidade de absorção de água além de aumentar sua cristalinidade.

Todos os tratamentos apresentaram um valor de monocamada inferior ao RFPB com exceção da amostra F-XA que apresentou o maior valor de

monocamada, superior ao RFPB e também alteraram as propriedades térmicas, aumentando sua temperatura de degradação, exceto F-XA.

A utilização do resíduo fibroso do pseudocaule de bananeira (RFPB) modificado na produção de bandejas biodegradáveis de amido apresentou-se ainda mais viável pois além das vantagens citadas anteriormente nas bandejas de RFPB “in natura” e o amido de mandioca, os tratamentos de extrusão realizados no RFPB, com ou sem reagentes, e sendo lavados ou não, propiciaram formulações de bandejas bem mais claras do que as bandejas do RFPB “in natura”, com menores densidades.

Somente o processo de extrusão sem a adição de reagentes químicos no RFPB não se mostrou eficiente no controle da absorção de umidade pelas bandejas formadas por eles. Os processos de extrusão em peróxido alcalino e em meio ácido realizado no RFPB proporcionou a formação de bandejas com menor capacidade de absorção de água, principalmente o tratamento em peróxido alcalino sem lavagem (BF-XA).

Bandejas com RFPB modificado com o processo de extrusão apresentaram uma maior sorção. Já as bandejas formuladas com RFPB modificado e lavado apresentaram menores capacidade de sorção.

Observa-se que a presença da fibra altera as propriedades térmicas das bandejas sendo que o RFPB “in natura” e modificado por extrusão diminui a temperatura de degradação das bandejas como relação às bandejas formuladas somente com amido. Porém quando se incorporou às bandejas o RFPB modificado e lavado, a temperatura de degradação destas bandejas aumentou.

Consideramos ainda um desafio a busca por tratamentos físico ou químico de resíduos fibrosos bem como a sua incorporação em matrizes de amido na produção de embalagens biodegradáveis, por ambos materiais serem muito hidrofílicos. Novos trabalhos poderão ser realizados neste sentido buscando tratamentos que consumam pouca energia e gerem pouco efluente. A utilização de outros resíduos agroindústrias também.

ANEXO 1 – Determinação de lignina, celulose e hemicelulose

Para determinação dos constituintes da parede celular (celulose, hemicelulose, lignina) foi utilizado o método de Van Soest (1965), com algumas modificações.

Amostras (~ 0,7 g) do RFPB foram colocadas em saquinhos de TNT (polipropileno), e fechados em seladora. Na sequência os saquinhos contendo as amostras foram colocados em recipientes com solução de detergente neutro que solubiliza proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina e outros compostos solúveis em água, da fração denominada de parede celular que é insolúvel em detergente neutro, ou Fibra em Detergente Neutro (FDN), que contém celulose, hemicelulose, lignina e proteína lignificada.

Os recipientes contendo as amostras foram então autoclavados por uma hora a 105 °C. Depois os saquinhos foram lavados por diversas vezes até não espumar mais. No último enxágue usou-se álcool. As amostras foram colocadas para escorrer e evaporar todo o álcool e então foram colocadas em estufa de circulação forçada “over night” a 60 °C ± 5. Depois as amostras foram transferidas para a estufa, a 105 °C, onde permaneceram por uma hora, depois foram retiradas e colocadas em dessecador para resfriar e então foram pesadas. O resultado da pesagem foi utilizado para o cálculo da porcentagem do FDN.

$$FDN = \frac{[(P_{saq} + pFDN) - P_{saq}]}{P_{amostra}} \times 100 \quad \times \text{ teor de massa seca}$$

Onde:

P_{saq} = peso do saquinho

$pFDN$ = peso da fração insolúvel em detergente neutro

$P_{amostra}$ = peso da amostra

Os mesmos saquinhos foram então colocados em recipientes com solução de detergente ácido, para solubilizar a hemicelulose e grande parte da proteína insolúvel, obtendo-se um resíduo insolúvel no detergente ácido, denominado Fibra em Detergente Ácido (FDA), o qual contém lignina e celulose. O procedimento da obtenção do FDA é o mesmo utilizado pelo FDN. O resultado da pesagem desta etapa foi utilizado para o cálculo da porcentagem em FDA.

$$FDA = \frac{[(P_{saq} + pFDA) - P_{saq}]}{P_{amostra}} \times 100 \quad \times \text{ teor de massa seca}$$

Onde:

P_{saq} = peso do saquinho

$pFDA$ = peso da fração insolúvel em detergente ácido

$P_{amostra}$ = peso da amostra

Depois da determinação do FDA, os saquinhos foram colocados em solução de ácido sulfúrico a 72% (m/m), onde a lignina é solubilizada, completando-se o fracionamento dos constituintes da parede celular. As amostras permaneceram na solução por 3 h, mexendo-se de 30 em 30 min. Depois as amostras foram lavadas até que água ficar clara. As amostras foram colocadas para escorrer e então foram colocadas em estufa de circulação forçada "over night" a 60 °C ± 5. Depois as amostras foram transferidas para a estufa a 105 °C, por uma hora, depois foram retiradas e colocadas em dessecador para resfriar e então foram pesadas. O resultado da pesagem foi utilizado para o cálculo da porcentagem do LDA (Lignina Insolúvel em Ácido). Para a determinação das cinzas que permanecem juntamente com a celulose, os saquinhos foram colocados em cadinhos previamente tarados e pesados que foram levados ao forno mufla por 4 h a 600 °C. Depois de resfriados foram novamente pesados.

$$LDA = \left\{ \frac{[(P_{saq} + pLDA) - P_{saq}] - [(P_{cad} + cinzas) - P_{cad}]}{P_{amostra}} \right\} \times 100 \quad \text{x teor de massa seca}$$

Onde:

P_{saq} = peso do saquinho

$pLDA$ = peso da fração insolúvel em ácido sulfúrico

$P_{amostra}$ = peso da amostra

P_{cad} = peso do cadinho

Através da fórmula acima chega-se ao percentual de lignina insolúvel da amostra. O teor de hemicelulose foi calculado por (%FDN - %FDA). E o teor de celulose por (%FDA - %LDA).

Reagentes da solução FDN: água destilada, sulfato láurico de sódio, EDTA (etilenodiaminotetracetato dissódico), borato de sódio hidratado, fosfato ácido de sódio anidro, 2-metoxietanol. Todos com especificação P.A.

Reagentes da solução FDA: ácido sulfúrico 1 N, padronizado e brometo-cetil-trimetilamônio (CTAB). Todos com especificação P.A.

ANEXO 2 – Cálculos para preparo das amostras para extrusão reativa

1) Determinação da umidade e volume de água para se atingir 32% de umidade

Primeiramente determinou-se a umidade da amostra utilizando o analisador de umidade por infravermelho (Ohaus MB45, USA), em duplicata.

Ex: Umidade da amostra= 10,35% (amostra para extrusão em peróxido alcalino)

Conhecendo a umidade inicial calculou-se a umidade desejada (32%) para 250 g de RFPB, através da fórmula abaixo.

$$\text{H}_2\text{O a adicionar} = \left[\left(\frac{100 - 10,35}{100 - 32\%} \right) - 1 \right] \times 250 = 79,6 \text{ mL de H}_2\text{O}$$

2) Amostra para extrusão em peróxido alcalino

Mediu-se o pH da amostra utilizando 10 g de amostra adicionados a 100 mL de água. A mistura foi agitada e em seguida deixada em repouso até decantar. Em seguida foi medido o pH do sobrenadante. A seguir foi adicionada a solução de NaOH (2 M) até se atingir o pH 11. Utilizou-se “x” mL de NaOH. Para 32% “x” mL de NaOH + “y” mL de água= 79,6 mL.

pH=5,72 → foi adicionado 2,4 mL de NaOH 2M

Se,

$$\begin{array}{l} 2,4 \text{ mL} \longrightarrow 10 \text{ g de amostra} \\ x \text{ mL} \longrightarrow 250 \text{ g de amostra} \\ x \text{ mL} = 60 \text{ mL} \end{array}$$

Foram então adicionados 60 mL de solução alcalina na amostra. Do total de 79,6 mL – 60 mL de solução NaOH= 19,6 mL de água foram acrescentados à amostra e homogeneizada.

A amostra foi então acondicionada em saco de polietileno e guardada em geladeira por 24 h. Depois de 24 h a amostra foi retirada da geladeira e permaneceu

por 1 h em temperatura ambiente e então adicionou-se o peróxido de hidrogênio de acordo com os cálculos apresentados na sequência. A amostra foi extrudada de acordo com metodologia do Capítulo 4, item 2.2.1

Cálculo para volume de Peróxido de Hidrogênio 200 v (b.s) – 7%

250 g de amostra – 10,35% umidade (ou 25,87 g de H₂O) = 224,13 g de RFPB seca

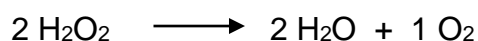
$$\begin{array}{rcl}
 224,13 \text{ g} & \longrightarrow & 100\% \\
 X \text{ g} & \longrightarrow & 7\% \\
 x \text{ g} = 15,6891 \text{ g} & &
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{rcl}
 50 \text{ g H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & 100 \text{ mL solução} \\
 15,69 \text{ g H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & x \text{ mL} \\
 x \text{ mL} = 31,38 \text{ mL de H}_2\text{O}_2 & &
 \end{array}$$

Cálculo da concentração do H₂O₂ 200 V

Nas CNTP

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol de gás} & \longrightarrow & 22,4 \text{ L} \\
 x \text{ mol} & \longrightarrow & 200 \text{ L}
 \end{array}$$

x mol = 8,92 mol de gás (no nosso caso O₂) pela reação:



Então:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol de O}_2 & \longrightarrow & 8,92 \text{ mL de O}_2 \\
 2 \text{ mol de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & 17,85 \text{ mol de H}_2\text{O}_2
 \end{array}$$

Se:

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ mol de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & 34 \text{ g} \\
 17,85 \text{ mol de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & y \text{ g} \\
 y \text{ g} = 606,9 \text{ g de H}_2\text{O}_2 & &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
 606,9 \text{ g} & & 1.000 \text{ mL de solução} \\
 z \text{ g} & & 100 \text{ mL (para descobrir a porcentagem)} \\
 z \text{ g} = 60,69 \text{ g de H}_2\text{O}_2 & & \text{(o resto é só água)}
 \end{array}$$

60,69 g é a quantidade máxima de peróxido, porém em laboratório, os cálculos são realizados sobre a concentração mínima (50 g), devido a perdas de concentração de O₂ devido ao armazenamento, etc.

3) Amostra para extrusão em meio ácido

Foi determinada a umidade e calculado o volume de água a ser adicionado conforme item 1 deste anexo. Parte da água foi utilizada para solubilizar o ácido cítrico (12,5 g em 250 g de amostra) e o restante foi utilizado para enxague do recipiente e adicionada à amostra e homogeneizada.

A amostra foi então acondicionada em saco de polietileno e guardada em geladeira por 24 h. Depois de 24 h a amostra foi retirada da geladeira e permaneceu 1 h em temperatura ambiente e a seguir foi extrudada de acordo com metodologia do Capítulo 4, item 2.2.1.

4) Amostra para extrusão neutra

Foi determinada a umidade e calculado o volume de água a ser adicionado conforme item 1 deste anexo. A água foi adicionada à amostra (250 g) e homogeneizada. A amostra foi acondicionada em saco de polietileno e guardada em geladeira por 24 h. Depois de 24 h a amostra foi retirada da geladeira e permanecer 1 h em temperatura ambiente e a seguir foi extrudada de acordo com metodologia do Capítulo 4, item 2.2.1