



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LÉA RITA PESTANA FERREIRA MELLO IVANO

**BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA E RESÍDUO FIBROSO DA INDÚSTRIA
CERVEJEIRA**

Londrina
2013

LÉA RITA PESTANA FERREIRA MELLO IVANO

**BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO DE
MANDIOCA E RESÍDUO FIBROSO DA INDÚSTRIA
CERVEJEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Biotecnologia do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira

Londrina
2013

**Catologação na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

I93b Ivano, Léa Rita Pestana Ferreira Mello.
Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso
da indústria cervejeira / Léa Rita Pestana Ferreira Mello Ivano. –
Londrina, 2013.
121 f. : il.

Orientador: Suzana Mali de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de
Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia, 2013.
Inclui bibliografia.

1. Amido de mandioca – Embalagens – Teses. 2. Polímeros –
Biodegração – Teses. 3. Plásticos nas embalagens – Teses. 4. Malte –
Teses. I. Oliveira, Suzana Mali de. II. Universidade Estadual de Londrina.
Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia
III. Título.

CDU 664.004.3

LÉA RITA PESTANA FERREIRA MELLO IVANO

**BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS A BASE DE AMIDO DE MANDIOCA
E RESÍDUO FIBROSO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Biotecnologia do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia da Universidade Estadual de Londrina como requisito para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Suzana Mali de Oliveira

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra Suzana Mali de Oliveira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dra Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 22 de maio de 2013.

*Aos meus pais,
Adalberto e Elidia, por todo amor
e confiança, meus grandes exemplos.*

*Aos meus amores,
Cristiano e Lívia, luz da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por esta oportunidade de vida e amor incondicional.

À minha orientadora, Professora Suzana Mali de Oliveira, por esta grande oportunidade de aprendizado, pela confiança e a amizade. Querida Suzana, você foi um anjo que Deus enviou para me ajudar a atravessar os momentos mais difíceis da minha vida, sem você eu não teria continuado, muito obrigada!

Ao meu esposo Cristiano, por compartilhar de todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Adalberto e Elídia, meus irmãos Leandro e Leon e minha querida irmã Leani, pelo apoio e incentivo.

Aos docentes do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia pelo carinho, paciência pelos ensinamentos durante todo o curso.

Aos funcionários do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia (CCE/UEL): Sérgio, Sandra e Elda. E em especial ao Nelson Janeiro, sempre gentil, paciente e pronto a ajudar, um exemplo de generosidade.

Aos colegas da turma de mestrado, pela amizade, auxílio e solidariedade em todos os momentos que precisei.

Aos estagiários Vitor, Walkíria, Jéssica e Renata, pela amizade, disponibilidade e comprometimento com o trabalho.

À todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Á Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada!

*Ninguém é suficientemente perfeito,
que não possa aprender com o outro
e, ninguém é totalmente destituído de
valores que não possa ensinar algo
ao seu irmão.*

São Francisco de Assis

IVANO, Léa Rita Pestana Ferreira Mello. **Bandejas biodegradáveis a base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejeira**. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

RESUMO

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas de fontes renováveis é uma alternativa ao uso dos plásticos convencionais derivados de petróleo e vem contribuir com a preservação ambiental de forma sustentável. O amido de mandioca é uma matéria-prima promissora para este fim, pois apresenta baixo custo, abundância, origem renovável e biodegradabilidade. No entanto, a produção de embalagens compostas exclusivamente de amido resulta em materiais de natureza quebradiça e higroscópica, com propriedades inferiores aos plásticos convencionais, sendo necessário o emprego de aditivos e plastificantes para melhorar suas propriedades físico-químicas. A utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas é interessante, pois diminuem a rigidez e melhoram a biodegradabilidade do material. O objetivo geral deste trabalho foi produzir bandejas biodegradáveis a partir de amido de mandioca e do resíduo fibroso da indústria cervejeira (bagaço de malte) e caracterizá-las quanto a sua microestrutura, capacidade de sorção de água e propriedades físicas e mecânicas. Para obtenção das bandejas foi empregado o processo de termoformagem com uso de uma termoprensa operada com temperaturas entre 150 e 160 °C, por 7 min e pressão de 100 bar. Foram elaboradas formulações de bandejas de amido de mandioca com concentrações de 5 a 20% (p/p) do bagaço de malte. As bandejas produzidas apresentaram espessuras entre 2,16 e 2,24 mm, densidade entre 0,415 e 0,460 g/cm³ e aspecto de cor amarelado. As micrografias (MEV) da fratura e da superfície das bandejas indicaram que houve uma boa distribuição das fibras do bagaço de malte por toda a matriz polimérica, evidenciando a homogeneidade do material e também uma boa expansão. Nas análises de FT-IR pode-se verificar que os componentes presentes nas bandejas produzidas apresentaram interações, principalmente ligações de hidrogênio, assim como, interações amido-amido enfraquecidas, indicando que os componentes empregados interagiram durante o processamento das bandejas. A adição do bagaço de malte influenciou a resistência máxima à tração (RMT) das amostras, tornando o material mais resistente. A RMT ficou estável nas amostras armazenadas sob umidade relativa (UR) de 33 e 58%, apresentando decréscimo apenas na UR de 90% devido ao efeito plastificante da água. Observou-se pelas isotermas de sorção das bandejas que o aumento da umidade de equilíbrio das amostras foi mais acentuado sob UR acima de 75%. A adição do bagaço de malte também aumentou a capacidade de absorção de água das bandejas. Estes resultados mostraram que o resíduo fibroso da indústria cervejeira apresenta elevado potencial para ser utilizado como reforço em bandejas a base de amido.

Palavras-chave: Biodegradabilidade. Bagaço de malte. Fibras lignocelulósicas. Novos materiais.

IVANO, Léa Rita Pestana Ferreira Mello. **Biodegradable trays based on cassava starch and fibrous residue from brewing industry**: 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

ABSTRACT

The development of biodegradable packaging obtained from renewable sources is an alternative to the use of conventional plastics derived from petroleum and is a contribution to environmental conservation in a sustainable manner. Cassava starch is a promising raw material for this purpose, because it has low cost, abundant, made of renewable source and biodegradable. However, materials produced exclusively from starch have some problems, including poor mechanical properties and hydrophilicity, being necessary to use plasticizers and additives to improve its physicochemical properties. The use of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymers matrix are interesting because it reduces the rigidity and improve the biodegradability of the material. The aim of this study was to produce biodegradable trays from cassava starch and fibrous residue from the brewing industry (malt bagasse) and characterize them according to their microstructure, water sorption capacity and physical and mechanical properties. To obtain the trays was employed the baking process using a hydraulic press at 150 - 160 ° C for 7 min and a pressure of 100 bar. Formulations were prepared with variations of 5 to 20% (w/w) of malt bagasse. Trays produced had thicknesses between 2.16 and 2.24 mm, density between 0.415 and 0.460 g/cm³ and yellowish aspect. The micrographs (SEM) of fracture and surfaces of samples indicated that there was a good distribution of the spent grains fibers throughout the polymer matrix, indicating the homogeneity of the material and also good expansion. In the analyzes of FT-IR can be seen that the components present in the trays showed interactions, particularly hydrogen bonds, as well as weakness of starch-starch interactions, indicating the occurrence of interactions between the materials employed to produce the trays. The addition malt bagasse influenced the tensile strength of samples, making the material more resistant. The tensile strength values were stable in samples stored at a relative humidity (RH) of 33 and 58%, showing a decrease in 90% RH due to the plasticizing effect of water. The sorption isotherms showed that the increase in equilibrium moisture content of the samples was more pronounced under RH above 75%. Addition of malt bagasse also increased the water absorption capacity of the trays. These results showed that the fibrous residue from the brewing industry has a high potential to be used as reinforcement of trays made of starch.

Key words: Biodegradability. Malt bagasse. Lignocellulosic fibers. New materials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Consumo aparente nacional (CAN) de EPS no Brasil	17
Figura 2 - Principais origens de obtenção dos polímeros biodegradáveis	18
Figura 3 - Características estruturais do amido: (a) amilose; (b) amilopectina. .	19
Figura 4 - Esquema das regiões amorfas e cristalinas de um grânulo de amido.....	21
Figura 5 - Diagrama de difração de raios X em grânulos de amido	22
Figura 6 - Micrografias eletrônicas de varredura do amido granular e do amido termoplástico.....	24
Figura 7 - Estrutura de uma fibra vegetal	26
Figura 8 - Estrutura e imagem da celulose.	27
Figura 9 - Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e <i>p</i> -hidroxifenila (H).....	28
Figura 10 - Principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina ...	29
Figura 11 - Fluxograma do processo de fabricação de cerveja	32
Figura 12 - Processo de termoformagem para a produção de bandejas de amido.....	34
Figura 13 - Princípio da termo-expansão	35
Figura 14 - Imagens do bagaço de malte	36
Figura 15 - Esquema do processo de obtenção das bandejas	43
Figura 16 - Processo de produção de bandejas	45
Figura 17 - Bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte	59
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das bandejas produzidas	64
Figura 19 - Difratogramas do amido de mandioca, bagaço de malte e bandejas produzidas.....	66
Figura 20 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas	68
Figura 21 - Isotermas de sorção do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas	69
Figura 22 - Cinética de adsorção de umidade do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas	72
Figura 23 - Capacidade de absorção de água das bandejas de amido de mandioca e fibras do bagaço de malte	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tempo de degradação de materiais quando descartados em lixões	15
Tabela 2 - Conteúdo de amilose e amilopectina de alguns amidos naturais.....	20
Tabela 3 - Composição das formulações utilizada na produção das bandejas.....	44
Tabela 4 - Umidade relativa de equilíbrio das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isothermas de absorção	49
Tabela 5 - Composição centesimal do bagaço de malte	52
Tabela 6 - Composição das fibras insolúveis do bagaço de malte.....	53
Tabela 7 - Minerais presentes no bagaço de malte.....	53
Tabela 8 - Características físico-químicas do bagaço de malte	54
Tabela 9 - Caracterização funcional do bagaço de malte.....	54
Tabela 10 - Resultado do teste de estabilidade das formulações.....	57
Tabela 11 - Espessura e densidade das bandejas	60
Tabela 12 - Parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* e ΔE) do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas	62
Tabela 13 - Parâmetros de GAB para as amostras de amido de mandioca, bagaço de malte e das bandejas produzidas	70
Tabela 14 - Resistência máxima à tração e alongamento das bandejas de amido de mandioca e fibras do bagaço de malte	77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1	EMBALAGENS PLÁSTICAS.....	15
3.2	O POLIESTIRENO EXPANDIDO.....	16
3.3	MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS USADOS EM EMBALAGENS	17
3.4	EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO.....	18
3.5	PLASTIFICANTES EMPREGADOS PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS DE AMIDO ...	24
3.6	USO DAS FIBRAS NATURAIS COMO REFORÇO DE EMBALAGENS DE AMIDO	25
3.7	RESÍDUO FIBROSO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA	30
3.8	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE EMBALAGENS – TERMOFORMAGEM	34
4	MATERIAL E MÉTODOS	36
.1	MATERIAL.....	36
4.2	MÉTODOS.....	37
4.2.1	Propriedades Químicas do Bagaço de Malte	37
4.2.1.1	Composição centesimal.....	37
4.2.1.2	Determinação do teor de minerais.....	37
4.2.1.3	Determinação do teor de celulose	38
4.2.1.4	Determinação de lignina insolúvel	39
4.2.2	Caracterização Físico-química do Bagaço de Malte	40
4.2.2.1	Densidade	40
4.2.2.2	pH.....	40
4.2.2.3	Sólidos solúveis (°Brix).....	40
4.2.2.4	Açúcares redutores.	41
4.2.3	Propriedades Funcionais do Bagaço de Malte.	41
4.2.3.1	Capacidade de absorção de água (CAA)	41
4.2.3.2	Capacidade de absorção de óleo (CAO).....	42

4.2.3.3	Volume de intumescimento.	42
4.2.3.4	Capacidade de emulsificação.....	42
4.2.3.5	Atividade emulsificante	42
4.2.4	Produção das Bandejas	43
4.2.4.1	Formulações e obtenção das espumas	43
4.2.5	Caracterização das Bandejas.....	46
4.2.5.1	Teste de estabilidade das formulações.	46
4.2.5.2	Espessura.....	46
4.2.5.3	Densidade	46

4.2.5.4	Parâmetros de Cor	46
4.2.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.5.6	Difração de raios-X.....	47
4.2.5.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	47
4.2.5.8	Isotermas de sorção de umidade	48
4.2.5.9	Cinética de sorção de umidade	49
4.2.5.10	Capacidade de absorção de água (CAA).....	50
4.2.5.11	Propriedades mecânicas.....	50
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO BAGAÇO DE MALTE.....	52
5.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE MALTE.....	54
5.3	PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO BAGAÇO DE MALTE.....	56
5.4	PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS BANDEJAS.....	56
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS	57
5.5.1	Avaliação da Estabilidade das Formulações	57
5.5.2	Espessura e Densidade.....	60
5.5.3	Propriedades de Cor.....	61
5.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
5.5.5	Difração de Raios-X... ..	65
5.5.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ..	67
5.5.7	Isotermas de Sorção de Umidade	69
5.5.8	Cinética de Sorção de Umidade.....	71
5.5.9	Capacidade de Absorção de Água	74
5.5.10	Propriedades Mecânicas.....	75
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	78
6.1	CONCLUSÕES	78
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80
	ANEXOS	93

1 INTRODUÇÃO

Criadas inicialmente para conter e transportar água e alimentos, as primeiras embalagens se constituíam de elementos encontrados na natureza, como chifres ocos, crânios de animais e grandes conchas. A primeira matéria-prima usada em maior escala para a produção de embalagens foi o vidro, seguido pelo uso de metais, papel e papelão. Com a Revolução Industrial, as embalagens dos produtos à granel deram origem à embalagem individual. No pós-Segunda Guerra Mundial surge um novo material para embalagens, o plástico, seguido pela descoberta do poliestireno expandido, em 1949, tornando-se o principal material utilizado em embalagens no formato de bandejas para acondicionar produtos alimentícios (ABRE, 2011).

Os plásticos derivados de petróleo são materiais de fonte não renovável e em geral não biodegradável, criam problemas ambientais produzindo enormes quantidades de resíduos pós-consumo. Quando incinerados ou queimados, emitem várias substâncias tóxicas, que podem ter efeito carcinogênico, como as dioxinas (ROCHA, 2000).

A reciclagem de embalagens plásticas tem sido uma preocupação mundial, diante do crescente volume de utilização e proporcional dano ao meio ambiente. No entanto, a maior limitação para a reciclagem é a coleta seletiva dos resíduos gerados, devido à grande diversidade de plásticos empregados, criando uma dificuldade na separação e reaproveitamento dos mesmos (PLASTIVIDA, 2011).

Desta forma, os materiais biodegradáveis são uma alternativa aos materiais sintéticos. Quando deixados no meio ambiente, são degradados em compostos mais simples, sendo metabolizados por microrganismos como bactérias, fungos e leveduras (GOULD et al., 1990). A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (SALAME, 1986).

Dentre as matérias-primas biodegradáveis e de origem renováveis mais utilizadas para a obtenção de embalagens biodegradáveis pode-se destacar o amido, devido ao seu baixo custo, fácil decomposição e abundância (MALI et al.,

2004; ALVES et al., 2007). No entanto, materiais compostos de amido puro apresentam alta hidroflicidade e baixa flexibilidade. Assim, necessitam de tratamentos como a adição de fibras e/ou de aditivos para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas (CARR et al., 2006; SALGADO et al., 2008; MULLER et al., 2009; SCHIMDT; LAURINDO, 2010; MALI et al., 2010) .

A utilização de fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas a base de amido vem sendo o foco de muitos pesquisadores, por estas apresentarem vantagens como o baixo custo, a aparência natural, decréscimo da rigidez e melhora na biodegradabilidade do material, dentre outras (SATYANARAYANA et al., 2009). Sendo o Brasil um grande gerador de resíduos agroindustriais ricos em proteínas e fibras, como o bagaço de malte, a utilização adequada destes resíduos pode amenizar os problemas ambientais e gerar produtos com relevantes aplicações na indústria (MUSSATTO et al., 2006; ASCHERI et al., 2007). Neste sentido, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de matéria-prima para outros produtos vem contribuir com o meio ambiente e promover a sustentabilidade (SILVA et al., 2009).

Com base no exposto, a proposta do presente trabalho foi produzir e caracterizar bandejas biodegradáveis utilizando amido de mandioca e bagaço de malte como matérias-primas, colaborando assim, para o desenvolvimento de materiais poliméricos obtidos de fontes renováveis como alternativa ao uso dos plásticos convencionais e contribuindo para a redução do impacto ambiental gerado com a eliminação de resíduos plásticos não biodegradáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver embalagem biodegradável (tipo espuma) no formato de bandeja, por processo de termoformagem, utilizando como matérias-primas o amido de mandioca e o bagaço de malte, com a adição de glicerol como plastificante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bagaço de malte quanto a sua composição centesimal, propriedades físico-químicas e funcionais;
- Desenvolver formulações para a produção de bandejas a base de amido de mandioca com diferentes concentrações de bagaço de malte;
- Verificar o efeito da adição do bagaço de malte sobre as propriedades físicas, mecânicas, microestrutura e a estabilidade às condições ambientais das bandejas produzidas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS

As embalagens plásticas convencionais têm sido largamente utilizadas no mundo todo. Plásticos são materiais compostos a base de polímeros que apresentam a capacidade de serem moldados por calor ou pressão. Os plásticos derivados de petróleo possuem alta resistência, baixa densidade e baixo custo. Obtidos de fontes não renováveis, apresentam elevado peso molecular e propriedades hidrofóbicas, possuem alta estabilidade química e exigem vários anos para se degradar (GLENN; ORTIS, 2001), causando problemas ambientais e produzindo enorme quantidade de resíduos, o que representa cerca de 20% do volume do lixo urbano (PLASTIVIDA, 2011). Na tabela 1 apresenta-se o tempo de degradação de alguns materiais utilizados como embalagens quando descartados em lixões.

Tabela1 - Tempo de degradação de materiais quando descartados em lixões.

Material	Tempo de degradação
Aço (latas)	10 anos
Alumínio	200 a 500 anos
Isopor	Indeterminado
Madeira	6 meses
Madeira pintada	13 anos
Papel	1 a 6 meses
Plásticos	450 anos
Plásticos (PET)	100 anos
Longa Vida	100 anos
Vidro	Indeterminado

Fonte: Magalhães (2007).

Diante do crescente volume de utilização e proporcional dano ao meio ambiente, a reciclagem de embalagens plásticas tem sido uma preocupação mundial. Em 2010, foram reciclados no Brasil 19,4% dos plásticos pós-consumo, ou

seja, 953 mil toneladas. A média da União Européia neste mesmo ano foi de 21% (ABRE, 2011; PLASTIVIDA, 2011). No entanto, a maior limitação para a reciclagem é a coleta seletiva dos resíduos gerados, devido à grande diversidade de resinas plásticas empregadas, que cria dificuldades na separação e reaproveitamento das mesmas (PLASTIVIDA, 2012). Existe ainda a dificuldade de se usar embalagens recicladas para alimentos por ser restrito o uso de plásticos reciclados pós-consumo para contato direto com alimentos e bebidas (GARCIA, 1998).

Os principais polímeros sintéticos empregados para a produção de embalagens são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC). No acondicionamento de alimentos destaca-se o polietileno, polipropileno, polivinilideno (PVDC), poliéster, poliamida (Nylon) e o celofane que foi um dos primeiros materiais biodegradáveis a base de celulose a ser comercializado (THARANATHAN, 2003; ZHANG et al., 2005).

3.2 O POLIESTIRENO EXPANDIDO

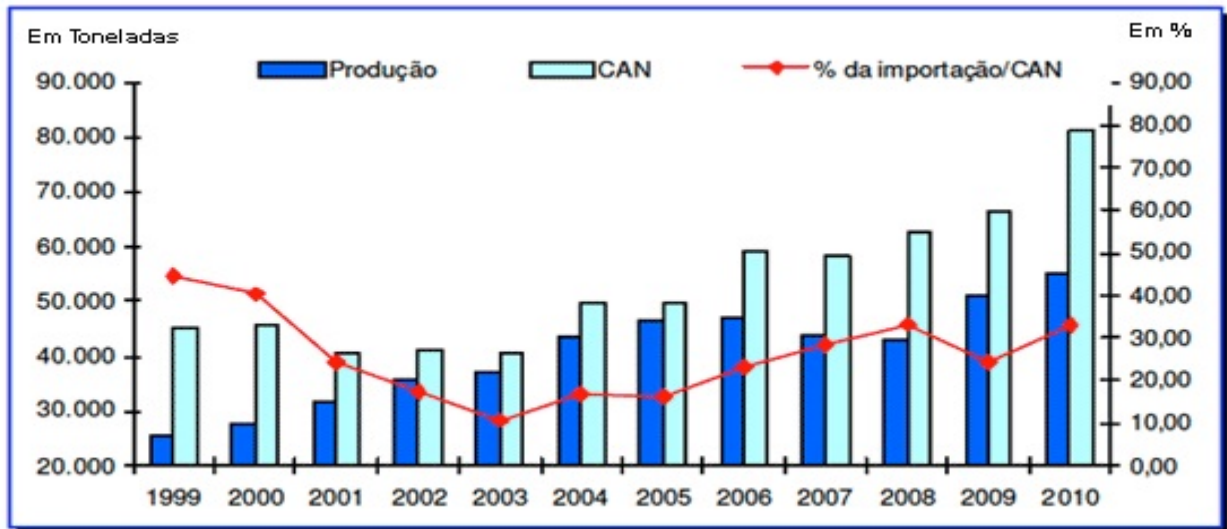
O poliestireno expandido é o principal material utilizado em embalagens no formato de bandejas para acondicionar produtos alimentícios. Apresenta inúmeras aplicações em embalagens industriais, artigos de consumo (caixas térmicas, pranchas, porta-gelo etc.), na agricultura como aeração de solo, drenagem e produção de mudas e em placas de isolamento na construção civil (ABRAPEX, 2011).

O consumo de poliestireno expandido (Isopor®) destaca-se no mercado de embalagens devido à sua versatilidade, durabilidade e capacidade de isolamento térmico. EPS é a sigla internacional do poliestireno expandido de acordo com a Norma DIN ISO-1043/78. O EPS é um plástico celular rígido, de fonte não renovável e não biodegradável, resultante da polimerização do estireno em água, apresentando-se como um material plástico na forma de espuma com microcélulas fechadas, composto basicamente de 2% de poliestireno e 98% de vazios contendo ar (ABRAPEX, 2011).

O Brasil produziu cerca de 66,7 mil toneladas de EPS em 2009 (ABIQUIM, 2010), dos quais cerca de 18 mil toneladas foram empregadas para a produção de embalagens (ABRAPEX, 2011). A Figura 1 mostra que de 1990 a 2010,

o consumo nacional de EPS (CAN – Consumo nacional aparente) cresceu cerca de 80%.

Figura 1 - Consumo aparente nacional (CAN) de EPS no Brasil.



Fonte: ABIQUIM (2011).

Além das dificuldades de reciclagem, o EPS ocupa um espaço maior na natureza quando depositado em lixões, ou até mesmo no meio ambiente, devido à sua baixa densidade e elevado volume (MALI et al., 2010). Em busca de soluções para esta questão ambiental, a utilização de embalagens biodegradáveis é uma alternativa para a substituição, mesmo que parcial, dos polímeros sintéticos convencionais.

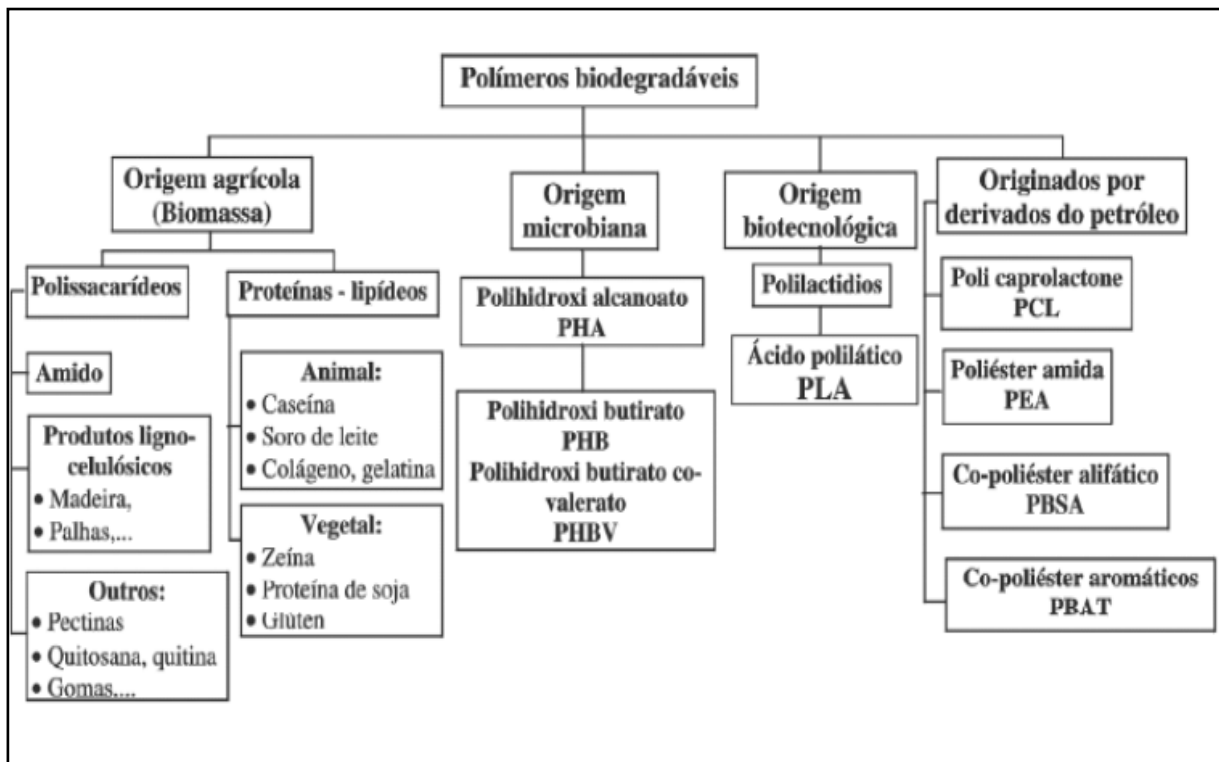
3.3 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS USADOS EM EMBALAGENS

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais cuja degradação é feita por microrganismos. São originários de diversas fontes e a sua tecnologia envolve diferentes áreas do conhecimento e possibilita o emprego de novos materiais termoplásticos e compósitos naturais no processo de produção de embalagens com as mais diferentes aplicações (CEREDA, 2003).

De forma geral, os polímeros biodegradáveis são classificados em quatro grupos, (Figura 2) de acordo com sua origem biológica e tecnológica: (1) polímeros agrícolas: materiais de origem agrícola como amido e derivados de celulose; (2) polímeros microbianos: obtidos a partir da fermentação de substratos

de origem agrícola, como por exemplo, os polihidroxicanoatos (PHA) e o polihidroxibutirato (PHB); (3) produtos biotecnológicos: polímeros que envolvem a produção biotecnológica/fermentativa do monômero, porém, é necessário um processo de síntese ou polimerização convencional, como por exemplo, o ácido polilático (PLA); (4) derivados da indústria petroquímica como os policaprolactonas (PCL), poliésteraminas (PEA), copoliésteres alifáticos como o polibutileno succinato adipato (PBSA) e os copoliésteres aromáticos como o polibutileno adipato tereftalato (PBAT) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Figura 2 - Principais origens de obtenção dos polímeros biodegradáveis.



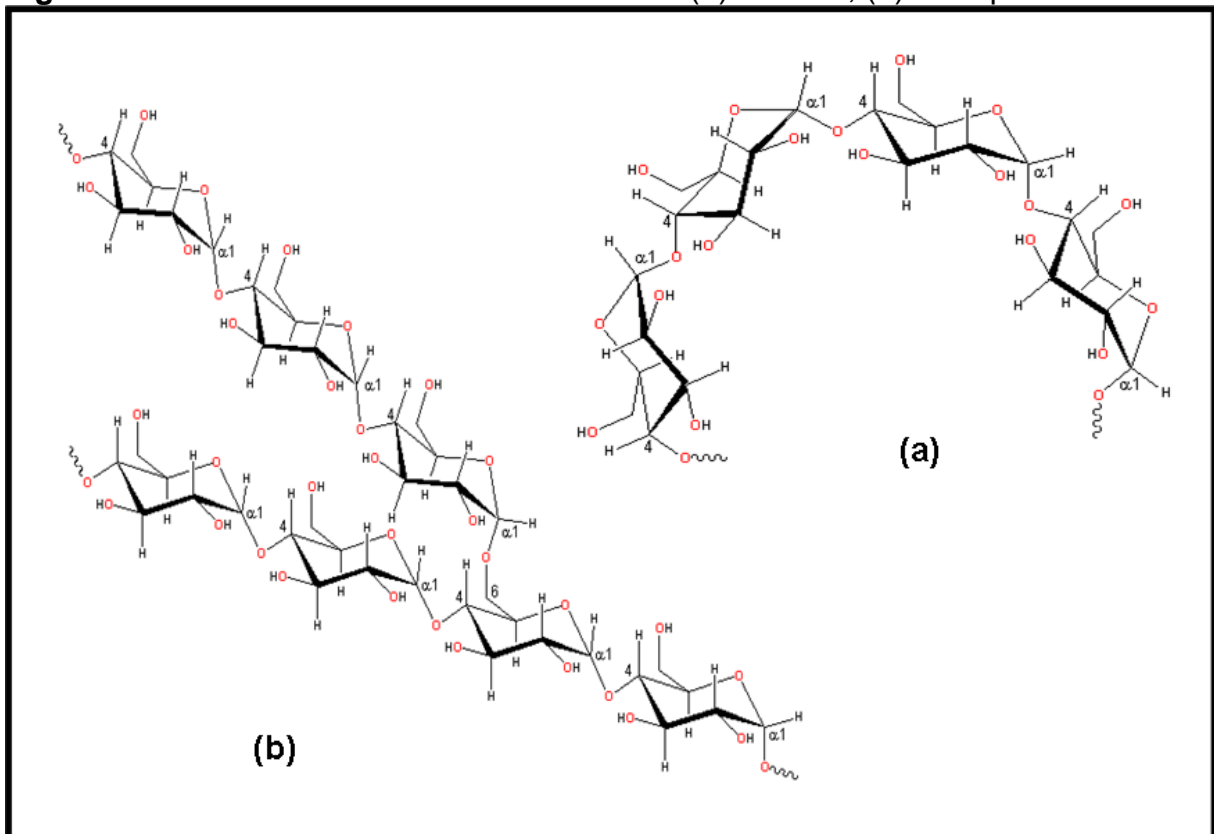
Fonte: Adaptado de Averous e Boquillon (2004).

3.4 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO

O amido é um polissacarídeo de reserva vegetal formado apenas por unidades glicosídicas. Apresenta-se na forma de grânulos composto por amilose e amilopectina, dois tipos de polímeros com estruturas e funções diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose unidas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente

ramificado, com 10 a 500 mil unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6), localizadas a cada 25 a 30 unidades de glicose (VAN SOEST, HULLEMAN e VLIEGENTHART, 1996). Na Figura 3 estão representadas as estruturas da amilose e amilopectina.

Figura 3 - Características estruturais do amido: (a) amilose; (b) amilopectina.



Fonte: Adaptado de Bobbio e Bobbio (1995).

As principais fontes comerciais de amido são o milho, a batata, o arroz, o trigo e a mandioca (ELLIS et al., 1998). Os grânulos de amido variam no tamanho e formato, próprios de cada espécie vegetal, são semicristalinos e os graus de cristalinidade podem variar entre 20 e 45% (ZOBEL, 1988). Variações na proporção amilose:amilopectina (Tabela 2), no conteúdo de água e em suas estruturas e propriedades, podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes (CEREDA et al., 2002).

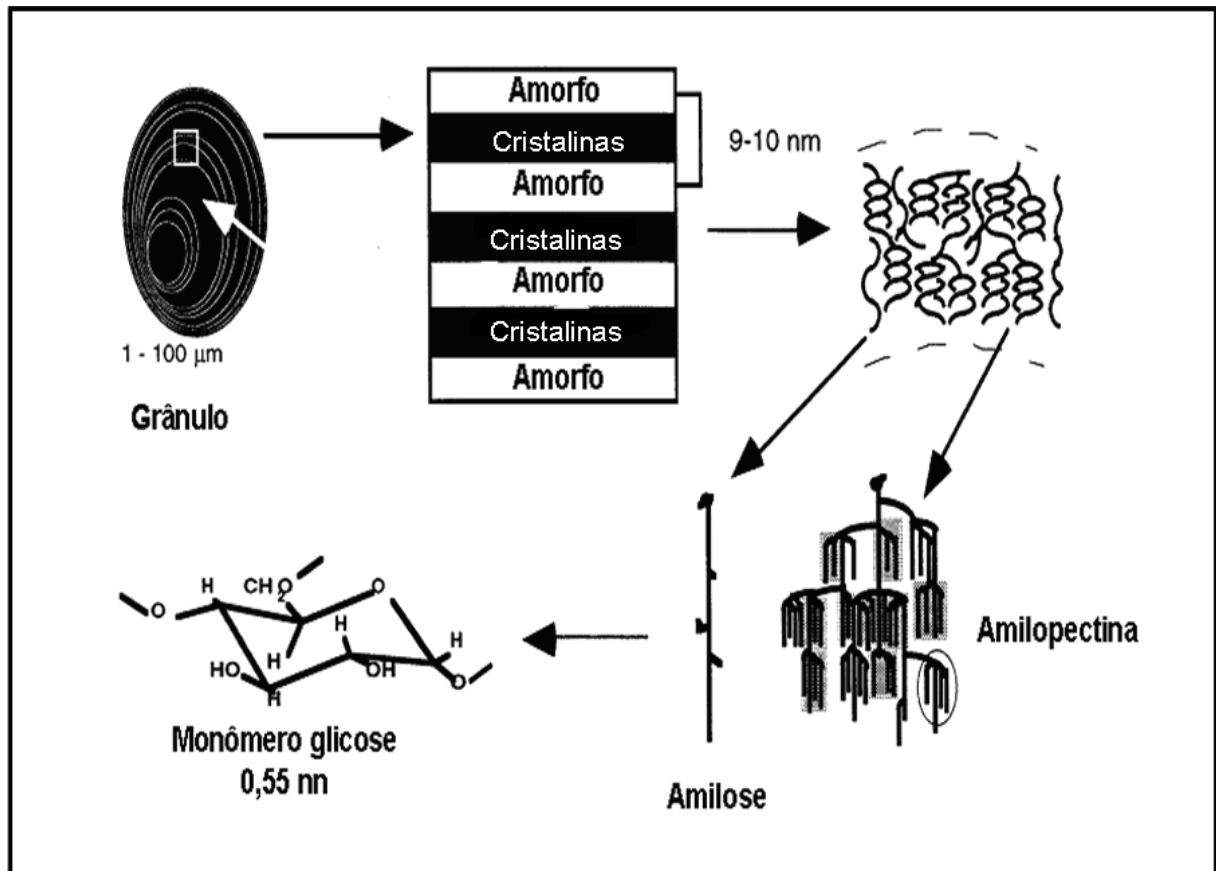
Tabela 2 - Conteúdo de amilose e amilopectina de alguns amidos naturais.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina(%)
Milho	25	75
Batata	23	77
Arroz	15 – 25	85 – 75
Trigo	20	80
Mandioca	16 – 20	84 - 80

Fonte: Garcia (1999).

A amilose e as regiões ramificadas da amilopectina formam a região amorfa dos grânulos, enquanto que as frações lineares da amilopectina formam a região cristalina do grânulo, mais resistente ao ataque químico e enzimático por apresentar mais organização estrutural (VAN SOEST; HULLEMAN; VLIEGENTHART, 1996). Na Figura 4 está ilustrado o esquema dos diferentes níveis estruturais dos grânulos de amido.

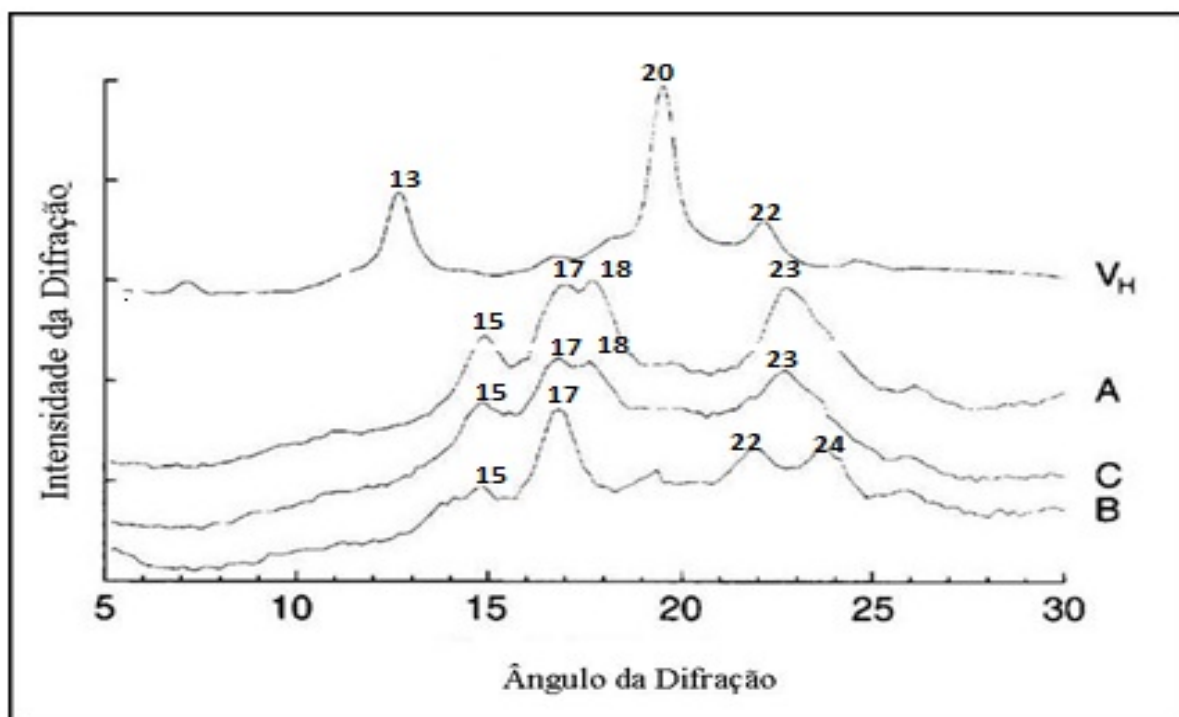
Figura 4 – Esquema das regiões amorfas e cristalinas de um grânulo de amido.



Fonte: Buléon et al. (1998).

As regiões cristalinas dos grânulos de amido proporcionam padrões específicos de difração de raios X, definidos com base nos espaços interplanares e na intensidade relativa das linhas de difração, que variam de acordo com a fonte botânica do grânulo (Figura 5). O padrão A é característico de amido de cereais, o padrão B de amido de tubérculos, o padrão C, intermediário entre A e B, característico de amido de leguminosas e o padrão V é característico da amilose complexada com ácidos graxos e monoglicerídeos. A forma V é detectada em amido gelatinizado, sendo raramente encontrado em grânulos de amido nativo (BULÉON et al., 1998, VAN SOEST ; VLIEGENTHART, 1997).

Figura 5 - Diagramas de difração de raios X dos padrões A, B, C e V_H em grânulos de amido.



Fonte: Adaptado de Van Soest, Hulleman e Vliegenthart (1996); Van Soest e Vliegenthart (1997).

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria e na maioria dos solventes orgânicos. O aquecimento de suspensões de amido em água provoca a destruição da cristalinidade e da ordem molecular do grânulo através do rompimento das ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias de amilose e amilopectina, ocorrendo a expansão e hidratação da estrutura granular e formação de soluções ou pastas viscoelásticas. Este fenômeno é denominado de gelatinização.

Quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos seus grânulos é conhecido como fusão e exige temperaturas bem maiores (90 a 180°C) para acontecer que a gelatinização (BOBBIO e BOBBIO, 1995). O amido de mandioca nativo hidratado (acima de 60% de umidade) tem uma faixa de temperatura de gelatinização entre 58 e 70°C (CIACCO, 1992).

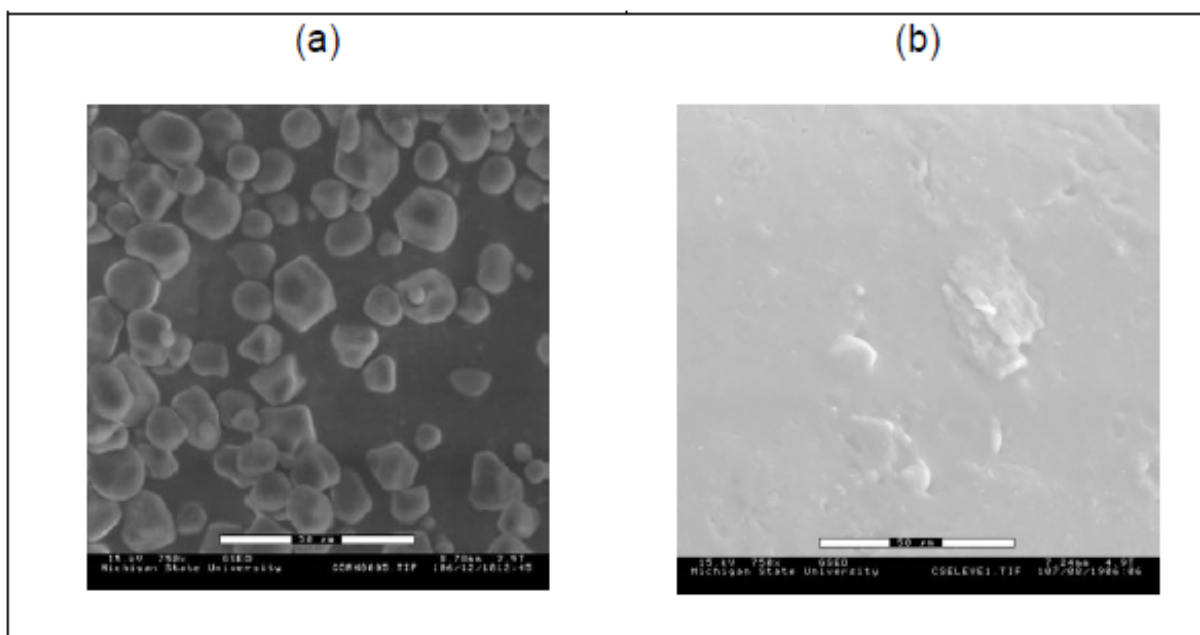
Após a gelatinização, as moléculas de amido podem se reassociar através de ligações de hidrogênio, favorecendo a formação de uma estrutura mais ordenada que pode formar uma estrutura novamente cristalina; este conjunto de transformações é denominado de recristalização ou retrogradação (ZOBEL, 1964; VAN SOEST et al., 1996).

Dentre os principais países produtores de mandioca, o Brasil ocupa o terceiro lugar na produção mundial, com 26,6 milhões de toneladas, precedido apenas pela Nigéria (45 milhões de toneladas) e a Tailândia (30,1 milhões de toneladas) (ABAM, 2011). A produção de amido de mandioca no Brasil em 2011 foi de aproximadamente 519 mil toneladas, concentrando-se no Estado do Paraná, que responde em média por 71% da produção desta fécula no país (CEPEA, 2012).

O amido de mandioca, também conhecido como fécula de mandioca ou polvilho doce, vem sendo bastante estudado por pesquisadores brasileiros para a produção de embalagens biodegradáveis (VICENTINI; CEREDA, 1997; VICENTINI; CASTRO; CEREDA, 1999; HENRIQUE; CEREDA, 1999; OLIVEIRA; CEREDA, 2003; MALI et al., 2004; 2005; 2006; 2010b; ALVES et al., 2007; SHIMAZU et al., 2007, SAKANAKA, 2007; ALVES, 2007; CARR, 2007; MULLER et al., 2008; 2009; DEBIAGI et al., 2011; VERCELHEZE et al., 2012).

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica microscopicamente homogênea e essencialmente amorfa (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; SOUZA; ANDRADE, 2000; LIU, 2005), e esta transformação pode se dar na presença de água (gelatinização) e/ou sob baixas umidades e temperaturas mais elevadas (fusão), resultando na total desorganização do grânulo. O produto amorfo obtido é denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado (HULLEMAM, 1999). A Figura 6 apresenta as micrografias de amido granular (a) e amido termoplástico(b).

Figura 6 - Micrografias eletrônicas de varredura: a) amido em forma granular e b) amido termoplástico.



Fonte: Alves (2007).

Embora o amido seja um material versátil para a produção de diferentes tipos de embalagens, e com muitas vantagens, resulta em materiais de natureza quebradiça e higroscópica, com propriedades inferiores aos plásticos convencionais (AVEROUS; FRINGANT; MORO, 2001). Por esse motivo, é de grande importância o aumento da resistência mecânica e da resistência à umidade dos compostos de amido termoplástico através do emprego de plastificantes e de misturas com amidos modificados, polímeros sintéticos, fibras vegetais, nanoargilas, dentre outros aditivos, o que tem sido relatado por diversos autores (AVÉROUS, 2004; LAWTON; SHOGREM; TIEFERNBACHER, 2004; MALI et al., 2004, 2005, 2006, 2010; ALVES et al., 2007; SAKANAKA 2007; SALGADO 2008; AZEVEDO, 2009; SATYANARAYANA, 2009, VERCELHEZE et al., 2012; MATSUDA et al. 2013).

3.5 PLASTIFICANTES EMPREGADOS PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS DE AMIDO

A adição de plastificantes é indispensável no processo de produção de embalagens de amido, sendo utilizados com o objetivo de aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade do biopolímero. Os plastificantes são

substâncias não voláteis, com alto ponto de ebulição e de baixo peso molecular, como a água ou os polióis (glicerol, sorbitol e polietilenoglicol), que têm a habilidade de ocupar posições entre as cadeias dos polímeros, aumentando a distância entre elas, passando a ser parte integrante de sistemas poliméricos e, assim, aumentando a flexibilidade dos polímeros puros (BILIADERIS, 1992; GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Os plastificantes reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças. Reduzem a temperatura de transição vítrea (T_g), favorecendo a transição do material do estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez, para um estado borrachento ou gomoso, de maior mobilidade molecular e consequentemente maior flexibilidade (BILIADERIS, 1992; GONTARD et al., 1993).

A redução na (T_g) implica em uma diminuição na resistência ao calor do material e um aumento em sua resistência ao impacto em baixas temperaturas e afeta todas as propriedades mecânicas e físicas, sem alterar a natureza química das macromoléculas. Quanto menor a molécula do plastificante, maior sua inserção na matriz polimérica e maiores seus efeitos (SHOGREN et al., 1998a).

O glicerol é um composto orgânico, hidrofílico, de baixo peso molecular (92 g/mol) e ponto de ebulição de 290°C (ORLIAC et al., 2003), é o plastificante mais utilizado em embalagens de amido, comprovadamente compatível com o amido e outros polímeros hidrofílicos (MALI et al., 2004a, 2005, 2006).

3.6 USO DAS FIBRAS NATURAIS COMO REFORÇO DE EMBALAGENS DE AMIDO

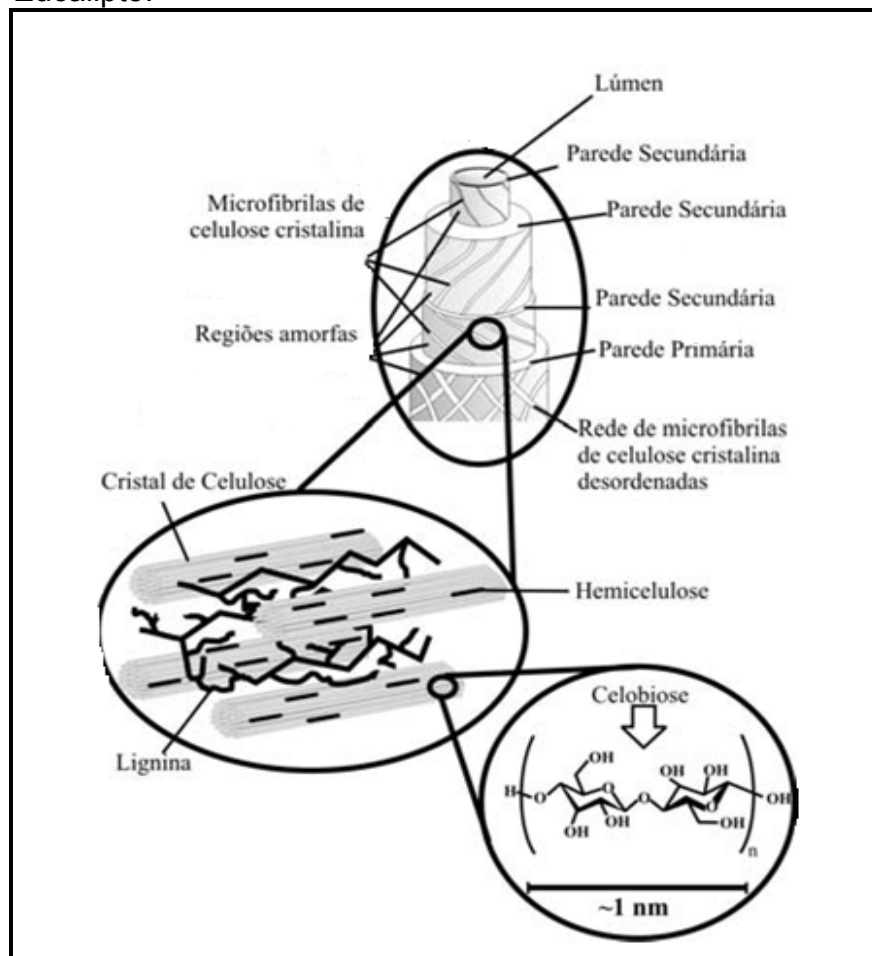
As fibras naturais de origem vegetal em substituição às fibras sintéticas como reforço de compósitos poliméricos tem sido o foco de várias pesquisas nos últimos anos, por serem biodegradáveis, atóxicas, de fonte renovável e apresentarem baixo custo, contribuindo com os atuais esforços de proteção ao meio ambiente (SATYANARAYANA, 2010).

Em 2009, a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) declarou este ano como o ano internacional das fibras naturais, visando conscientizar e estimular a utilização de fibras naturais, encorajando políticas

governamentais de incentivo ao setor e às ações empresariais sustentáveis, para a exploração destas matérias-primas (SILVA et al., 2009).

As fibras vegetais são carboidratos complexos, designadas como materiais lignocelulósicos, que são compostos principalmente por celulose, hemicelulose, lignina (insolúveis em água) e pectina (solúveis em água), e uma pequena quantidade de ceras e ácidos graxos. Algumas fibras ocorrem espontaneamente na natureza, outras são cultivadas como atividade agrícola, como exemplos têm-se o linho, o cânhamo, a juta, o ramie e o sisal, que é a principal fibra dura produzida no mundo, representando cerca de 70% da produção comercial deste todas as fibras desse tipo e, ainda, há aquelas que são resíduos gerados, principalmente pela agroindústria (SILVA et al., 2009). A organização estrutural mais comum de uma fibra vegetal está representada na Figura 7.

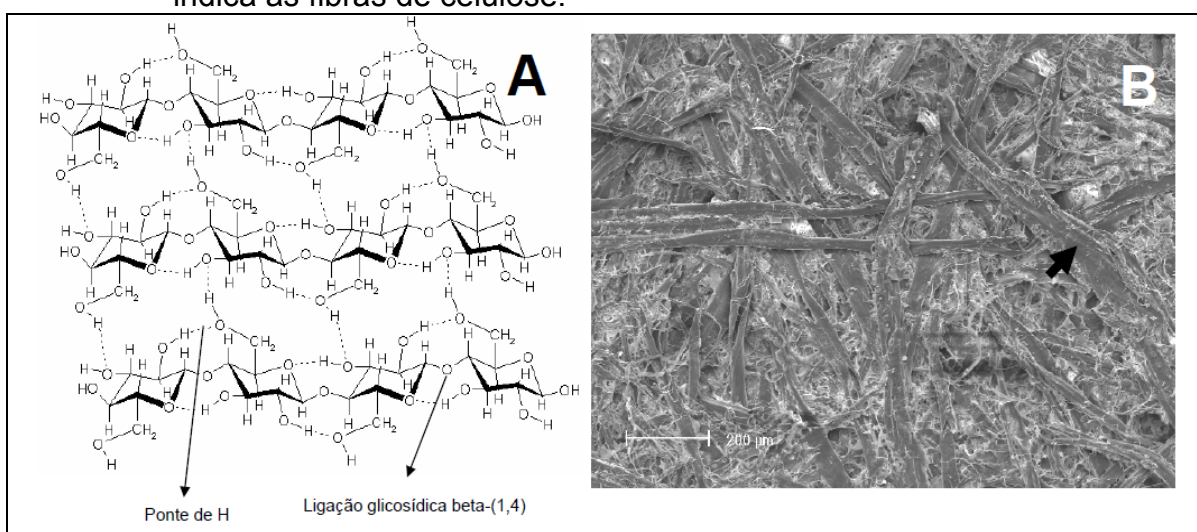
Figura 7 - Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de Eucalipto.



Fonte: Silva et al. (2009).

A celulose é o principal componente estrutural dos vegetais encontrado na parede celular das plantas. É um homopolissacarídeo formado por cadeias lineares e não-ramificadas de D-glicose unidas por ligações β -1,4 glicosídicas. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose conhecida como celobiose. Apresenta elevados graus de polimerização, que são variáveis entre as diferentes fontes de fibras, mas em média na parede celular primária apresenta valores de 2.000 a 6.000, e na parede secundária apresenta graus de polimerização maiores que 10.000. Possui seis grupamentos hidroxila que estabelecem ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que contribuem para a formação de áreas de cristalinidade, conferindo insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos (NELSON; COX, 2006; SILVA et al., 2009; GIRIO et al., 2010). A estrutura e fibras da celulose estão representadas na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura da celulose e imagem da celulose. (A) Cadeias antiparalelas mostrando as ligações de hidrogênio e ligações glicosídicas. (B) Micrografia de varredura da superfície de uma folha de papel, a seta indica as fibras de celulose.



Fonte: Lisboa e Buckeridge (2005).

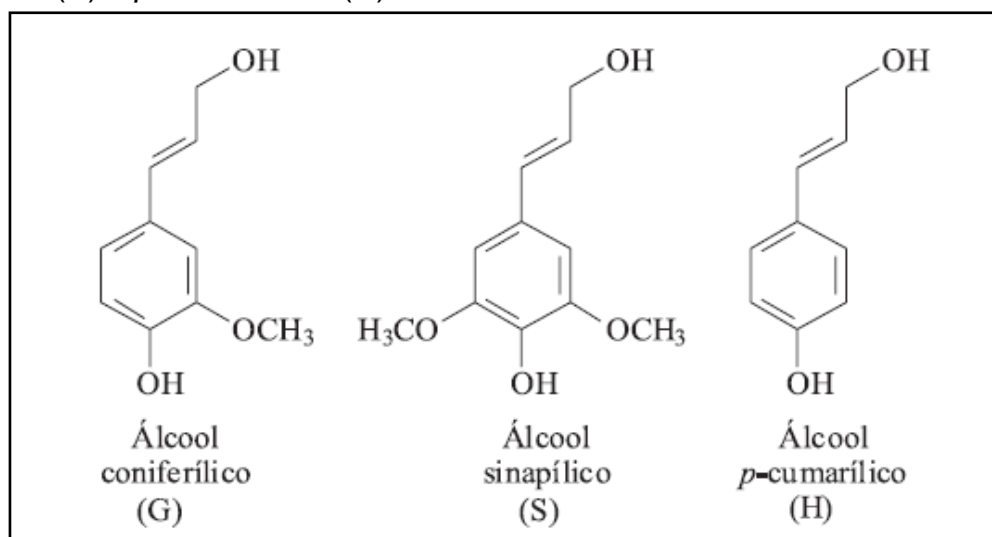
As hemiceluloses são uma classe heterogênea de polímeros ramificados que ocorrem nas paredes celulares de células vegetais, normalmente ligados às microfibrilas de celulose. Consistem de vários monossacarídeos polimerizados, incluindo pentoses (xilose e arabinose) e hexoses (galactose, glucose e manose), ligados por ligações glicosídicas β -1,4, ácidos urônicos e galacturônicos. Outros açúcares como a ramnose e a fucose também podem estar presentes em pequenas quantidades (GIRIO et al., 2010). A hemicelulose é bastante hidrofílica,

com natureza altamente amorfa e grau de polimerização variando entre menos de 100 a no máximo 200 (SILVA et al., 2009).

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição dos materiais lignocelulósicos, atuando como um cimento entre as fibrilas de celulose e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (SILVA et al., 2009).

É uma macromolécula altamente ramificada, não cristalina, de caráter hidrofóbico, sendo considerado 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. Estes compostos são formados pela polimerização dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, representados na Figura 9.

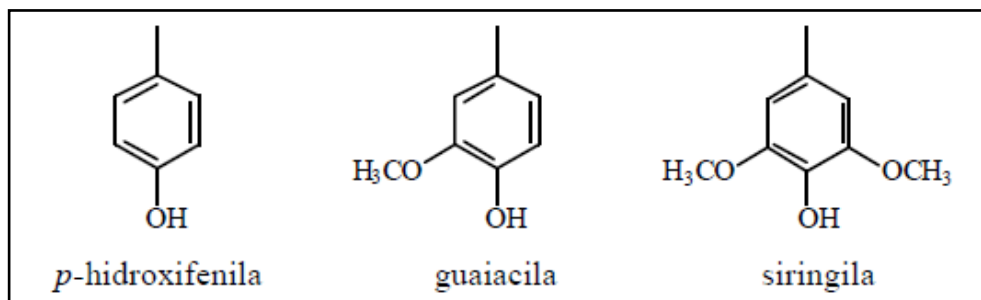
Figura 9 - Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H).



Fonte: Barbosa, Maltha e Silva (2008).

No geral, as moléculas de lignina são classificadas de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H) (Figura 10), que são as principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina (SANTOS; 2001; SILVA et al., 2009).

Figura 10 - Principais unidades aromáticas presentes na estrutura da lignina.



Fonte: Santos (2001).

A lignina é um material de baixa densidade e abrasividade, com características interessantes para o uso como carga em substituição a cargas inorgânicas. Com certos polímeros, em formulações adequadas, a lignina pode formar compósitos parcial ou até completamente biodegradáveis. Além disso, em virtude de sua natureza fenólica, espera-se que a lignina aumente a resistência de materiais poliméricos em relação à oxidação, irradiação e exposição a temperaturas elevadas (SILVA et al., 2009).

A introdução de fibras vegetais em matrizes poliméricas leva à formação de compósitos, que são definidos como materiais compostos por dois ou mais componentes, consistindo de duas ou mais fases (ALVES, 2007), que apresentam propriedades diferentes das obtidas a partir dos mesmos componentes puros, ou ainda, materiais compostos de duas fases em que uma fase está dispersa na outra (SILVA et al., 2009).

Compósitos de amido resultantes da adição de fibras vegetais são chamados de "biocompósitos" e são considerados totalmente biodegradáveis (SATYANARAYANA, 2010). Durante a biodegradação, a presença das fibras induz a degradação rápida do compósito devido à ação de microrganismos sobre os componentes lignocelulósicos (CHIELLINI et al., 2009).

O objetivo da adição de fibras em polímeros biodegradáveis é aumentar a resistência à umidade e a flexibilidade dos materiais, assim como diminuir os custos. Vários trabalhos demonstram que o emprego de fibras vegetais melhoram as propriedades físicas e mecânicas das embalagens à base de amido (CARR et al., 2006; MULLER, 2009; SALGADO et al., 2008; MALI et al., 2010). Este comportamento é atribuído ao caráter reforçador das fibras de celulose, devido à

similaridade estrutural com o amido, o que permite uma forte adesão entre a matriz polimérica e a fibra (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001).

Muitos autores relatam que as propriedades mecânicas de espumas de amido foram melhoradas pela adição de diferentes tipos de fibras, tais como madeira macia, juta, aspen e fibras de linho (GLENN et al, 2001;. LAWTON et al, 2004;. SHOGREN et al, 2002;. SOYKEABKAEW et al., 2004) ou fibras de bagaço de cana (MALI et al., 2010; VERCELHEZE et al., 2012).

Bénézet et al. (2011) estudaram o efeito da adição de fibras naturais sobre as propriedades físicas, mecânicas e microestrutura de espumas produzidas a base de amido de batata. Obtiveram melhores índices de expansão com o emprego das fibras de trigo e algodão, e redução significativa na absorção de água. Observaram uma diminuição na densidade do amido expandido, devido a um efeito de nucleação da fibra, o que proporciona superfícies para o crescimento celular, aumentando o número de células.

O Brasil destaca-se pela disponibilidade de alguns recursos naturais renováveis, que podem ser usados como matriz e materiais de reforço no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis. Eles incluem os amidos (mandioca, milho, batata, trigo, soja), as resinas naturais (caju), a borracha natural, as fibras de banana, coco, curauá, bagaço de cana-de-açúcar, sisal, algodão (SATYANARAYANA et al., 2009), entre outros, como por exemplo o resíduo fibroso da indústria cervejeira, ou bagaço de malte, que ainda é pouco estudado para este fim. A utilização adequada destes resíduos ajuda a minimizar problemas ambientais e energéticos, além disso, pode gerar produtos com relevantes aplicações na indústria (PELIZER et al., 2007).

3.7 RESÍDUO FIBROSO DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA

O principal resíduo da indústria cervejeira é o bagaço de malte, que por sua vez é um produto da malteação da cevada, uma gramínea cerealífera (cereal de inverno) que ocupa a quinta posição em ordem de importância econômica no mundo. O grão é utilizado na industrialização de bebidas (cerveja e destilados), na composição de farinhas ou flocos para panificação, na produção de medicamentos e na formulação de produtos dietéticos, sucedâneos de café é ainda empregada como forragem verde e na fabricação de rações (AGRONLINE, 2011). O

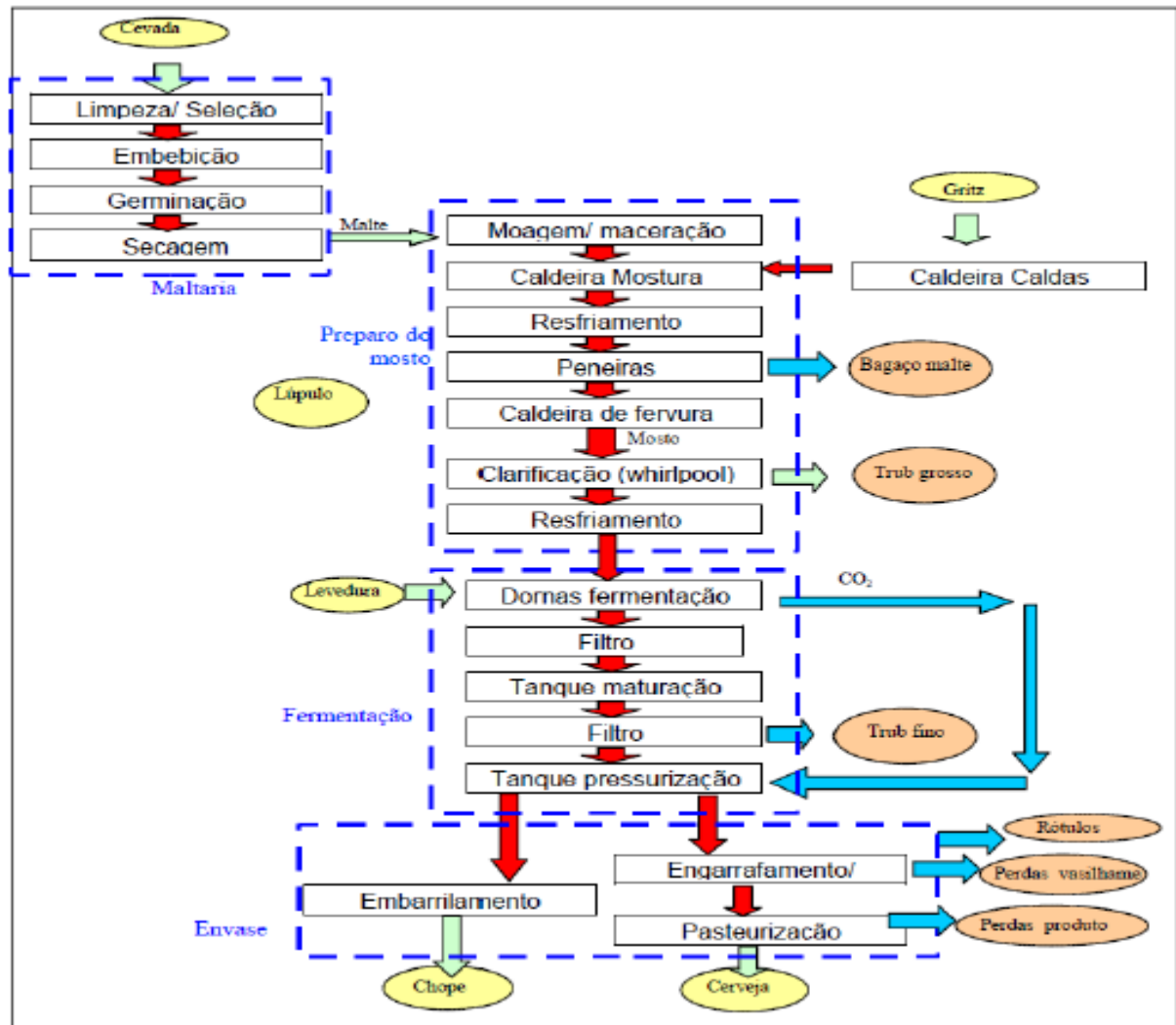
principal destino do resíduo de cervejaria é a alimentação animal (PORTILHO, 2010).

A produção brasileira de cevada está concentrada na Região Sul, em especial o Rio Grande do Sul, que contribui com 70% da produção nacional do cereal, seguido do estado do Paraná, que produz aproximadamente 27%, com registros de cultivo também nos estados de Goiás, de Minas Gerais e de São Paulo. Atualmente, a cevada é cultivada em mais de 140 mil hectares, e a produção é de aproximadamente 380 mil toneladas, destinadas as três maltarias em atividade no país, instaladas no Rio Grande do Sul, no Paraná e em São Paulo, sendo a maior delas instalada no Paraná (EMBRAPA TRIGO, 2012)

No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, e o país produz apenas 30% da demanda da sua indústria cervejeira (EMBRAPA, 2011). Malte é o produto resultante da germinação e posterior dessecação do grão de cevada (*Hordeum sativum*) ou de outros cereais. O produto é designado simplesmente "malte" quando obtido da cevada; quando obtido de outro cereal, será designado pela palavra "malte" seguido do nome do cereal de origem. Ex.: "malte de milho" (ANVISA, 1978). No ano passado, foram produzidas 250 mil toneladas de malte (AGRONLINE, 2011).

O resíduo de cervejaria é obtido no início do processo de fabricação da cerveja, que se inicia na mosturação, que consiste na moagem do malte e adição de água para expor o endosperma e promover hidrólise enzimática do amido em açúcares, que serão consumidos pela levedura durante o processo de fermentação. Após a moagem, o malte é cozido com água, num processo denominado de brassagem. Em seguida ocorre a filtração do mosto, para separar as cascas do malte e dos adjuntos, o material que sobra na peneira de filtração constitui o resíduo de cervejaria ou bagaço de malte (DRAGONE et al., 2002; LINKO et al., 1998). O fluxograma do processo de fabricação de cerveja e geração do bagaço de malte está representado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do processo de fabricação de cerveja.



Fonte: Santos e Ribeiro (2005).

Segundo Fadel (1999), o resíduo de cervejaria chega a um rendimento de 25% da matéria-prima utilizada na fabricação da cerveja, ou seja, para cada 100 Kg de grãos de cevada são gerados 25 kg de matéria seca de mosto ou, de acordo com Portilho (2010), com 100 kg de malte, se produz 120 a 130 kg de bagaço de malte com 80% de umidade.

A quantidade gerada de resíduo úmido de cervejaria é aproximadamente 30% superior à quantidade de cevada utilizada durante o processo inicial da produção de cerveja, o que caracteriza o setor cervejeiro como um grande gerador de resíduos e, mesmo em cervejarias onde o resíduo úmido passa por processos de secagem, estudos mostram que estes processos também

apresentam alta capacidade poluente, o que explicita a necessidade de uma destinação adequada para este resíduo (BROCHIER; CARVALHO, 2009).

O bagaço de malte representa 85% do total dos subprodutos gerados pela indústria cervejeira. É considerado um material lignocelulósico, contendo aproximadamente 17% de celulose, 28% de hemicelulose, principalmente arabinoxilanos, e 28% de lignina (MUSSATO et al., 2006). De acordo com Garrote (1999), a hemicelulose do bagaço de malte é constituída de xilose (15%), arabinose (8%), galactose (1%), ácidos urônicos (2%) e grupos acetil (0,2%).

A composição química do bagaço de malte varia de acordo com a variedade da cevada, época da colheita, condições de moagem do malte e a qualidade e tipo de adjuntos (milho, arroz, trigo e sorgo) adicionados no processo de fermentação (SANTOS et al., 2003). Constitui material rico em proteínas insolúveis e fibras, provenientes dos resíduos da parede celular da casca da cevada, e que representam cerca de 25 e 65% de sua composição, respectivamente (VIEIRA; BRAZ, 2009).

Santos et al. (2003) encontraram além da fibra bruta, 24,2% de proteína, 3,9% de lipídios e 3,4% de cinzas em bagaço de malte seco em estufa. A presença de amido é insignificante e resíduos de lúpulo também podem ser encontrados, se este for introduzido no processo de brassagem durante a produção de cerveja. Minerais, vitaminas e aminoácidos também são encontrados no bagaço de malte (MUSSATO et al., 2006).

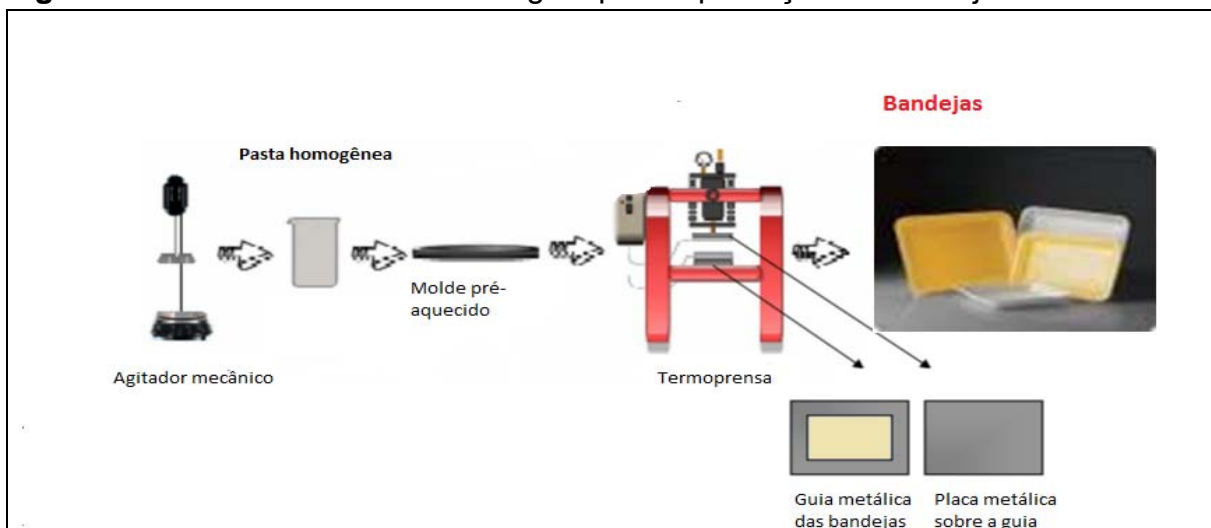
Além da composição química, as fibras extraídas de grãos e sementes podem ser caracterizadas quanto às suas propriedades funcionais, que podem direcionar estes materiais para as mais diferentes aplicações na indústria, por ter um importante papel no preparo, processamento ou estocagem dos produtos. (SEIBEL, BELÉIA, 2009; VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009). O conhecimento destas propriedades, tais como capacidade de absorção de água, capacidade de absorção de óleo, volume de intumescimento e capacidade emulsificante, pode ser importante para a aplicação destes materiais e dos produtos obtidos após a sua incorporação (ROBERTSON et al., 2000; SEIBEL, BELÉIA, 2009).

3.8 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE EMBALAGENS - TERMOFORMAGEM

Embalagens biodegradáveis a base de amido de mandioca podem ser produzidas por vários processos, tais como a extrusão por sopro, injeção, laminação e termoformagem (HOFMANN et al., 1999).

Para que ocorra a formação de espumas de amido por termoformagem são necessárias condições específicas de processo, como a temperatura acima da gelatinização do amido e de ebulição da água, e um aumento de pressão dentro de um sistema fechado (SOGREN et al., 1998). O processo de termoformagem para a obtenção de embalagens de amido consiste basicamente de duas etapas: o preparo de uma suspensão homogênea de amido de mandioca, seguida da termoprensagem desta suspensão dentro de um molde fechado e pré-aquecido, sob condições específicas de processo, como o tempo, pressão e temperatura (SHOGREN, 1998). A Figura 12 demonstra o processo de termoformagem.

Figura 12 - Processo de termoformagem para a produção de bandejas de amido.

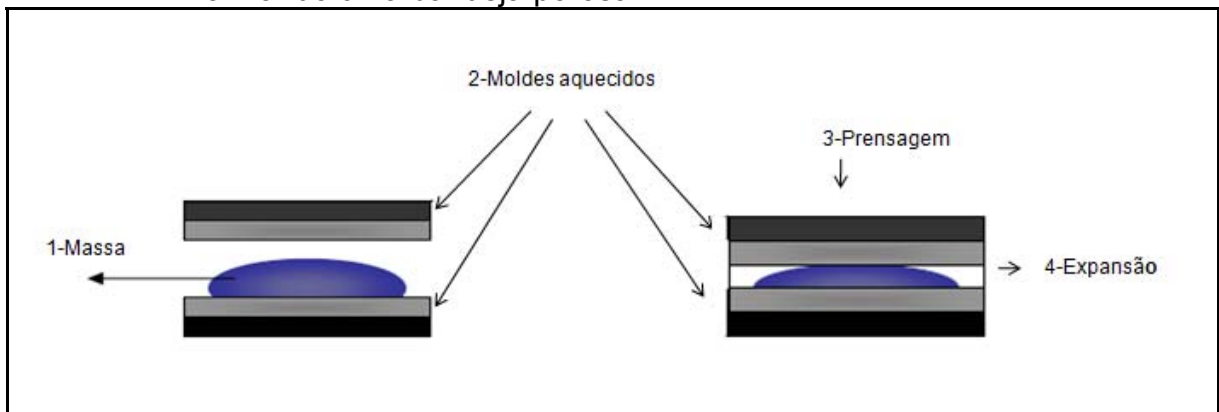


Fonte: Adaptado de Schmidt e Laurindo (2010).

Devido à presença de água na massa, com elevação da temperatura, ocorre a gelatinização dos grânulos de amido e forma-se uma pasta espessa. A eliminação de água por evaporação, e o vapor formado, provocam a expansão da massa fazendo com que toda a área do molde seja preenchida. Com isto ocorre uma ligeira pressão no interior do molde, aumentando a temperatura interna da massa e, assim, a saída de vapor é acelerada. Depois de determinado

tempo a espuma de amido seca gradualmente, com perda de água pelas aberturas do molde, restando 2% a 4% de água no produto final (SHOGREN et al., 1998; SOYKEABKAEW et al., 2004; SALGADO et al., 2008). A Figura 13 ilustra os princípios básicos da termo-expansão.

Figura 13 - Princípio da termo-expansão: (1) Massa (suspensão de amido, fibras e aditivos); (2) Moldes superior e inferior aquecidos; (3) Fechamento dos moldes e prensagem; (4) Expansão da massa e liberação de vapores formando uma bandeja porosa.



Fonte: Adaptado de Hofmann et al. (1999).

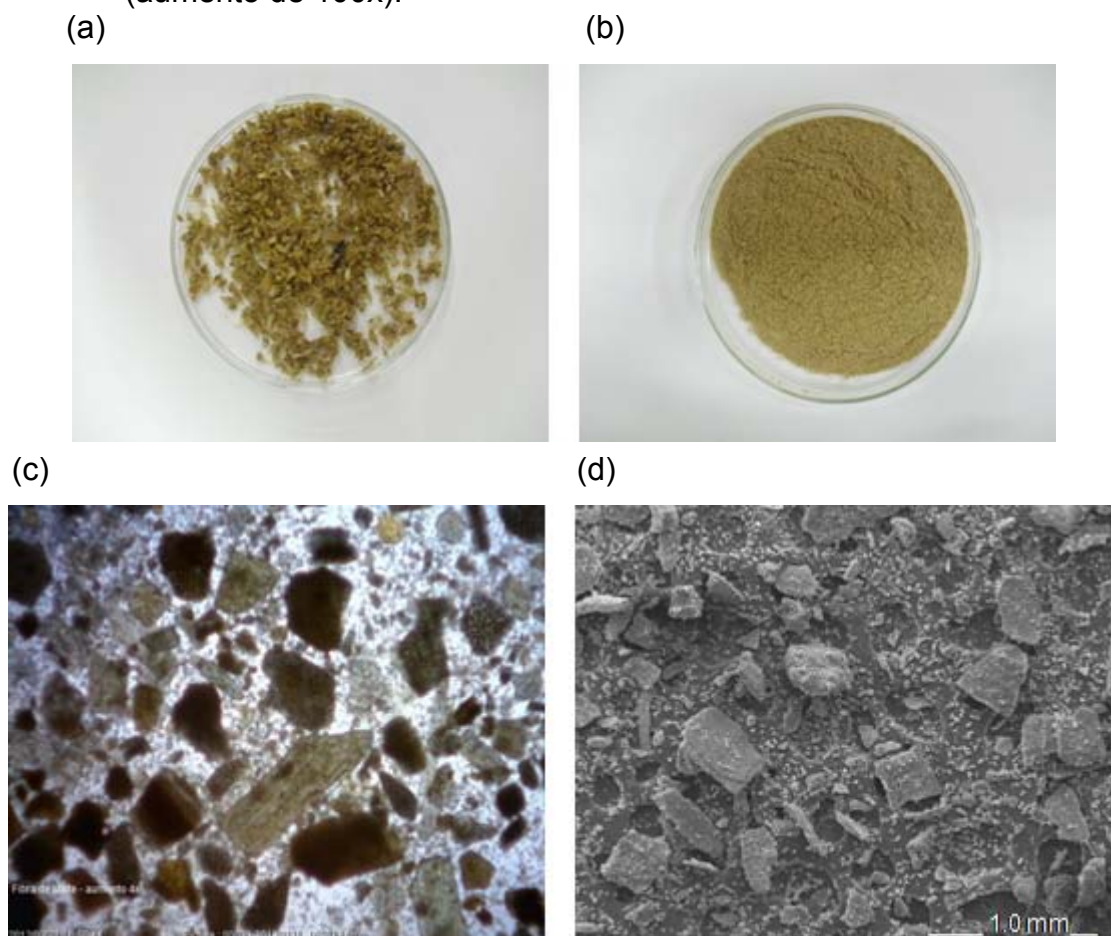
Diante do exposto acima, o resíduo fibroso da indústria cervejeira apresenta elevado potencial de utilização como reforço em compósitos de amido, é um material de descarte e sem custo, com elevados teores de fibras e proteínas, podendo ser empregado com sucesso para a produção de sistemas de embalagens biodegradáveis por termoformagem (ORLIAC et al., 2003; ROUILLY et al., 2006).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foi utilizado amido de mandioca da marca Yoki Alimentos S.A. (Paranavaí-PR) como base nas formulações das bandejas produzidas. O bagaço de malte foi fornecido pela Microcervejaria Fábrica 1 (Londrina – PR) e acondicionado em embalagens plásticas em freezer a $-15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente por 24 horas antes de serem usadas, seguida de secagem em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035) a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas e moídos em moinho de bancada (IKA-A 11 Basic Mill-São Paulo, Brasil). A Figura 14 mostra imagens do bagaço de malte *in natura* e moído.

Figura 14 – Imagens do bagaço de malte: (a) Bagaço *In natura*; (b) Bagaço seco e moído (48-80 mesh); (c) Microscopia óptica do bagaço moído (aumento de 4x); (d) Microscopia eletrônica de varredura do bagaço moído (aumento de 100x).



Para padronizar a granulometria da fibra, o resíduo seco e moído foi submetido a tamises de malhas entre 48 e 80 mesh (partículas entre 180-300 micrometros). O aditivo glicerol (Reagen – Rio de Janeiro – Brasil) foi incorporado nas bandejas produzidas. Todos os reagentes empregados tinham grau analítico P.A.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Propriedades Químicas do Bagaço de Malte

4.2.1.1 Composição centesimal

Amostras do resíduo seco com granulometria menor que 80 mesh (partículas menores de 180 micrometros) foram utilizadas para análise de composição centesimal (umidade, cinzas, lipídios, proteínas, carboidratos e fibras totais, solúveis e insolúveis) segundo métodos da AOAC (2003).

4.2.1.2 Determinação do teor de minerais

A determinação de metais aplica-se somente em solução, havendo então a necessidade de tratamento preliminar da amostra. Esse tratamento está fundamentado na digestão da amostra em meio ácido para converter os metais combinados em metais livres na solução.

Os teores de minerais foram determinados segundo a normativa AWWA-APHA-WPCI – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater- 20th Edition, e foram realizados pelo laboratório LABORSOLO (Londrina-PR). Para a digestão do resíduo, foram utilizadas 2 g da amostra do resíduo seco em estufa a 40°C, com granulometria menor que 80 mesh. Adicionou-se água deionizada até cobrir a amostra. Acrescentou-se 10 mL de ácido nítrico 1:1 e cobriu-se com vidro de relógio. O material foi levado ao bloco digestor, (90 a 95°C). e a digestão foi realizada sob supervisão, evitando-se que a solução fervesse. Deixou-se a amostra sob refluxo por 10 minutos e em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado, e deixou-se sob refluxo por mais 30 minutos (esta etapa foi repetida até a eliminação do vapor marrom do ácido) e a seguir,

acrescentou-se 5 mL de ácido clorídrico 1:1 e deixou-se refluxar por mais 15 minutos. O material é retirado do bloco digestor, resfriado em temperatura ambiente e filtrado em papel de filtro quantitativo foi coletado em balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada. As leituras dos metais foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.2.1.3 Determinação do teor de celulose

O teor de celulose foi determinado de acordo com metodologia proposta por Updegraff (1969).

A determinação quantitativa de celulose foi realizada a partir de 500 mg do bagaço de malte moído e seco por 12 h em estufa a 60 °C. A amostra foi então lavada com 10 mL de água destilada e centrifugada por 10 min (3.600 rpm). O resíduo obtido pela centrifugação foi colocado em tubo de ensaio e tratado com 10 mL de reagente nítrico-acético (1 mL adicionado inicialmente com agitação em vortex e os 9 mL restantes adicionados com nova agitação). A amostra foi colocada em um banho da água fervente por 30 minutos, com um funil no topo do tubo de ensaio para reduzir a evaporação e criar uma ação de refluxo. Em seguida, centrifugou-se o material por 5 min a 3.600 rpm, e descartou-se o sobrenadante. O resíduo foi lavado exaustivamente com alíquotas de 10 mL de água destilada, para retirada do ácido, e foi recuperado por centrifugação. Foram acrescentados 10 mL de H₂SO₄ 67% (v/v) para hidrólise, deixando a amostra em repouso por 1 hora. Após o repouso, diluiu-se o material hidrolisado para 1:100 com água destilada, e a partir daí foram realizadas mais duas etapas. Na etapa (1), colocou-se 1 mL da diluição em um tubo e adicionou-se 4mL de água destilada, deixando os tubos no banho do gelo. Na etapa (2), adicionou-se 10 mL de reagente antrona com o auxílio de uma pipeta, em banho de gelo. Colocou-se novamente um funil no topo do tubo de ensaio, que foi levado ao banho da água fervente por 16 min, resfriado em um banho de gelo por 2-3 min, e deixado em repouso em temperatura ambiente por 5-10 min. Por fim, foi feita a leitura de cada tubo em um espectrofotômetro (JENWAY-6705 UV/Vis. Spectrophotometer – MARCONI) a 620 nm.

A leitura em branco foi feita com a diluição de 1 mL de ácido sulfúrico 67% (v/v) para 100 mL de água destilada e repetindo o procedimento a partir da etapa (1).

A curva de calibração foi obtida com o preparo de uma solução estoque de celulose (100 μ g/mL) dissolvendo-se 50 mg de celulose pura previamente seca a 105 °C por 6 h em 10 mL de H₂SO₄ 67% (v/v) lentamente em balão volumétrico de 500 mL. Em seguida, diluiu-se para 500 mL com água destilada. Foram feitas análises de 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mL de solução, o que corresponde a 25, 50, 100, 150 e 200 μ g de celulose. A partir dessa etapa, repetiu-se o procedimento a partir da etapa (2) e acrescentou-se água destilada suficiente para completar 5 mL no volume final.

O reagente nítrico-acético foi preparado com 150 mL de ácido acético 80% e 15 mL de ácido nítrico concentrado. O reagente antrona foi preparado com 0,2 g de antrona em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, no dia da análise, e deixado 2 horas na geladeira antes de usar.

4.2.1.4 Determinação de lignina insolúvel

A lignina insolúvel na fração sólida foi determinada de acordo com o método Klasson modificado por Rocha et al. (1997). Para a determinação de lignina pesou-se 2 g do bagaço de malte previamente seco em estufa a 80 °C por 12 h e armazenado em dessecador contendo sílica ou cloreto de cálcio anidro. O material foi transferido para béqueres de 100 mL onde foram adicionados 10 mL de H₂SO₄ 72 % (v/v), sob vigorosa agitação, em um banho termostatizado (50 °C / 7 min). Transferiu-se as amostras quantitativamente para frascos erlenmeyers de 500 mL, adicionando-se 275 mL de água destilada. Os erlenmeyers foram fechados com papel alumínio e autoclavados por 30 min sob temperatura de 120 °C, e em seguida, foram resfriados em temperatura ambiente. Separou-se a fração sólida da fração líquida por filtração a vácuo em papel de filtro qualitativo (previamente pesado). O material retido no papel de filtro foi lavado com 1000 mL de água destilada. Após ser lavado, o material retido foi transferido juntamente com o papel filtro para pesa-filtros para secagem em estufa a 105 °C até massa constante. A percentagem de lignina insolúvel foi calculada em relação à massa de amostra seca conforme a Equação 1.

$$\%L_{Ki} = \frac{M_K - M_C}{M_A} \times 100 \quad (1)$$

Onde L_{Ki} – Lignina Klason insolúvel; M_K – massa de lignina insolúvel seca; M_C – massa de cinzas; M_A – massa da amostra seca.

4.2.2 Caracterização Físico-química do Bagaço de Malte

4.2.2.1 Densidade aparente

Para determinar a densidade utilizou-se o bagaço *in natura* e o resíduo seco com granulometria entre 48 e 80 mesh. Foi medido o volume de 25 mL da amostra em proveta de 100 mL, sem haver compactação e o material foi pesado em balança analítica. A densidade foi determinada pela Equação 2 (BRASIL, 2005). A análise foi realizada em quintuplicata.

$$\text{Densidade aparente} = \frac{\text{Massa (g)}}{\text{Volume (cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

4.2.2.2 pH

Foi preparada uma suspensão com 100 mL de água destilada e 5 g da amostra (resíduo seco). Após homogeneização a suspensão foi deixada em repouso por um período de 30 minutos, depois o pH foi medido em potenciômetro digital, previamente calibrado com as soluções padrões (BRASIL, 2005). A análise foi realizada em triplicata.

4.2.2.3 Sólidos solúveis (°Brix)

A concentração de sólidos solúveis medida em °Brix é uma medida relacionada com a quantidade de açúcares presentes na amostra. Para a determinação do teor de sólidos solúveis (°Brix) do bagaço de malte foram adicionados 19 mL de água destilada a 1 g do resíduo seco, agitou-se até perfeita homogeneização e deixou-se a suspensão em repouso por 30 minutos. Após este

período a suspensão foi filtrada com gaze e mecha de algodão, e feita a leitura em refratômetro, o resultado foi multiplicado por 20, devido à diluição (BRASIL, 2005). A análise foi realizada em triplicata.

4.2.2.4 Açúcares redutores

Pesou-se 1g da amostra e diluiu-se para 300 mL de água destilada. Agitou-se bastante e filtrou-se com gaze e algodão. Apenas a solução filtrada foi utilizada. Em um tubo de ensaio foi colocado 1 mL da amostra e 1 mL de DNS (ácido 3,5-dinitro salicílico). Colocou-se o tubo em banho-maria fervente por 5 minutos e em seguida levou-se o tubo em banho frio por 5 min. Acrescentou-se 5 mL de água destilada e agitou-se bastante. Foi feita a leitura de cada tubo em um espectrofotômetro a 540 nm. A leitura em branco foi feita da mesma maneira, substituindo-se a amostra por 1 mL de água destilada. A curva padrão foi utilizada para o cálculo do teor de açúcares redutores e, em seguida, multiplicou-se pelo fator de diluição. O valor obtido foi expresso em g de açúcares redutores/mL de solução da amostra (MILLER, 1959).

4.2.3 Propriedades Funcionais do Bagaço de Malte

4.2.3.1 Capacidade de absorção de água (CAA)

Dois gramas de amostra foram misturados com 20 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 minutos 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).

4.2.3.2 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).

4.2.3.3 Volume de intumescimento

Um grama de amostra foi misturado com 20 mL de água destilada em proveta de 25 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. O volume ocupado pela amostra na proveta foi denominado volume de intumescimento e foi expresso em mL/grama de matéria seca (ROBERTSON, et al., 2000).

4.2.3.4 Capacidade de emulsificação

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 mixer (Fisaton 715-Brasil) em velocidade máxima (2800 rpm). O ponto de inversão de fase foi registrado visualmente com a liquefação da emulsão. A capacidade emulsificante foi calculada como a quantidade de óleo emulsificado por grama de amostra (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009).

4.2.3.5 Atividade emulsificante

Um grama de amostra, 20 mL de água destilada e 20 mL de óleo de soja comercial foram emulsificados em um béquer de 100 mL com mixer (Fisaton715-Brasil) por 1 min em velocidade máxima (2800 rpm). A emulsão foi centrifugada em tubos graduados a 3600 rpm por 10 min (Centrifuga Boeco U-32, Alemanha), onde o volume da camada emulsificada e o volume total foram determinados e empregados para o cálculo da atividade emulsificante (Equação 3) (VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009).

$$\text{Atividade emulsificante} = \frac{V \text{ da camada emulsificada (mL)} \times 100}{V \text{ total no tubo (mL)}} \quad (3)$$

4.2.4 Produção das Bandejas

4.2.4.1 Formulações e obtenção das espumas

As bandejas foram obtidas pelo processo de termoformagem. As condições de processo como o tempo, a temperatura e a pressão, e também as concentrações dos componentes das formulações foram determinados em ensaios preliminares. O fluxograma do processo de obtenção de espumas está representado na Figura 15.

Figura 15 - Esquema do processo de obtenção de espumas de amido de mandioca por termoformagem.



Foram elaboradas cinco formulações, variando-se a quantidade de amido de mandioca, bagaço de malte e glicerol (Tabela 3).

A quantidade de água em cada formulação, e a quantidade de massa colocada no molde durante o processo de termoformagem são fatores importantes para a produção de bandejas completas e com melhores índices de aproveitamento. Para tanto, determinou-se a quantidade de água em cada formulação e a quantidade de massa adicionada ao molde em ensaios preliminares (Tabela 3). O estearato de magnésio (0,5 %) foi adicionado aos componentes sólidos da formulação para evitar a aderência da bandeja ao molde, a goma guar (1%) foi adicionada para aumentar a viscosidade e evitar a sedimentação da suspensão de amido. Foi adicionado glicerol como plastificante (SALGADO et al., 2008).

Tabela 3 - Composição das formulações utilizada na produção das bandejas.

Formulação	Amido (g/100 g sólidos)	Bagaço (g/100 g sólidos)	Glicerol (g/100 g sólidos)	Água (mL/100 g sólidos)	Massa (g)*
Controle	100	-	5	100	80
F5	95	5	10	120	90
F10	90	10	10	125	90
F15	85	15	10	125	90
F20	80	20	10	135	95

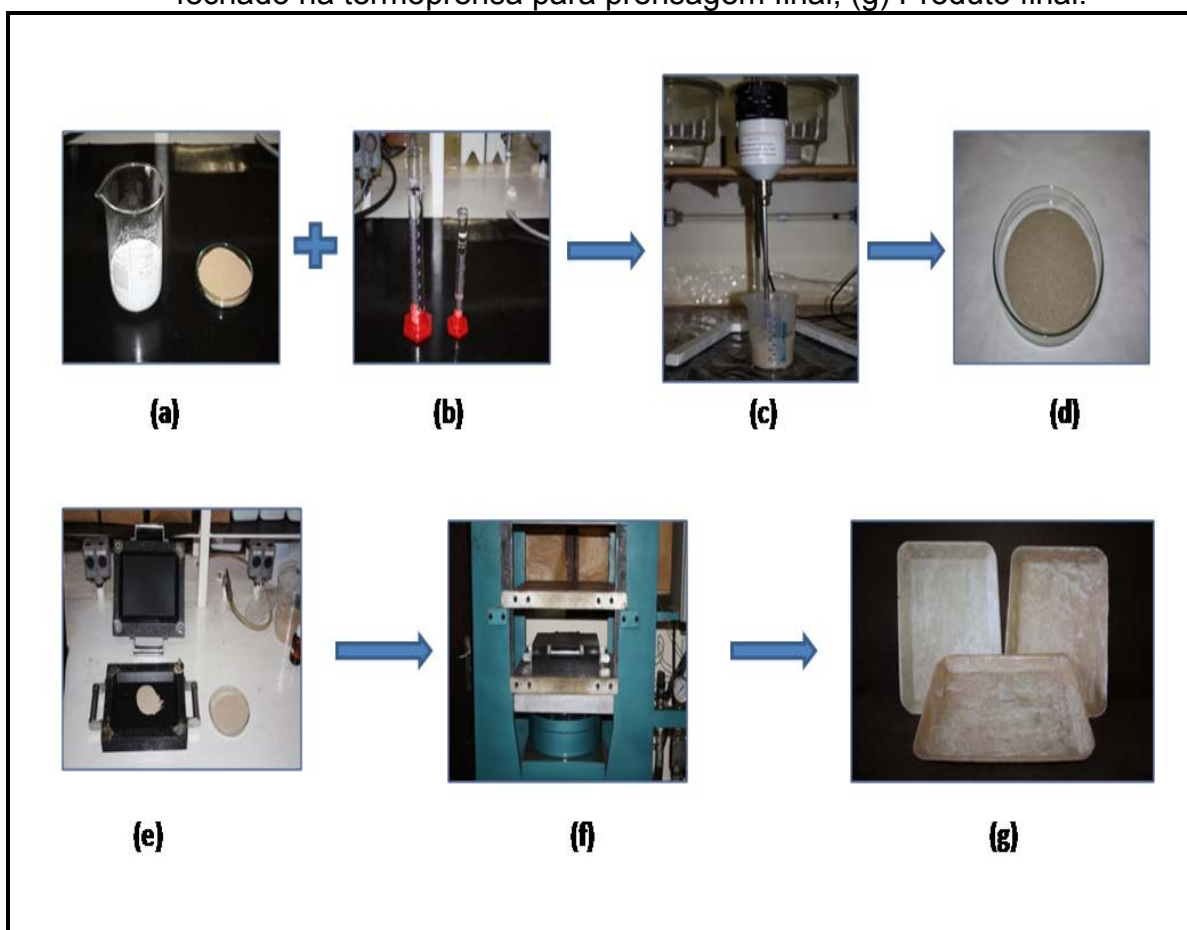
*Quantidade de massa necessária para formar uma bandeja completa.

As massas foram preparadas adicionando-se a água e, em seguida todos os sólidos, previamente pesados em balança semi-analítica, em recipiente adequado e misturados em agitador mecânico (Fisaton 715, Brasil) durante 5 minutos e em seguida foi adicionado o glicerol e misturado por mais 5 minutos, obtendo-se uma massa homogênea.

Para o processo de termoformagem foi utilizada uma termoprensa hidráulica de laboratório (JOMAQ - São Paulo - Brasil), com controle proporcional integral derivativo (PID) de temperatura e molde retangular (23 cm x 18 cm),

revestido de Teflon®. Quantidades determinadas de massa (Tabela 3) foram colocadas na parte inferior do molde pré-aquecido, com guia metálica para escape de ar de 1,0 mm e, em seguida, o molde foi fechado com a parte superior. Foram submetidos à termoformagem com temperaturas entre 150 e 160 °C, por 7 min e pressão de 100 bar. Na Figura 16 mostra-se o processo de preparo das massas de amido de mandioca e aditivos, e o processo de termoformagem empregado.

Figura 16- Processo de produção de bandejas de amido de mandioca: (a) Amido de mandioca, goma guar, estearato de magnésio e bagaço de malte; (b) Água e glicerol; (c) Homogeneização da mistura em mixer; (d) Massa de amido (e) Molde revestido de Teflon e massa de amido; (f) Molde fechado na termoprensa para prensagem final; (g) Produto final.



As bandejas formadas foram retiradas manualmente do molde, resfriadas por cerca de 5 minutos em temperatura ambiente, e então armazenadas em estufa incubadora tipo B.O.D (Marconi MA 415, Brasil) sob umidade relativa (UR) de 58 % contendo solução saturada de brometo de sódio à 25°C antes de serem caracterizadas.

4.2.5 Caracterização das Bandejas

4.2.5.1 Teste de estabilidade das formulações

O teste de porcentagem de perda foi realizado com o total de bandejas produzidas de cada formulação. A Equação 4 foi empregada para obter a porcentagem da perda na produção das bandejas (CARR, 2007, com modificações).

$$\% \text{ de perda de produção} = \frac{\text{bandejas incompletas} \times 100}{\text{bandejas totais}} \quad (4)$$

4.2.5.2 Espessura

A espessura das bandejas foi determinada utilizando-se um micrômetro manual de resolução 10 μm (Mitutoyo, Japão). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de 10 medidas aleatórias sobre a área de uma bandeja. Foram realizadas medidas em todas as bandejas produzidas e o resultado final foi uma média destes resultados.

4.2.5.3 Densidade

A densidade foi determinada através da relação entre a massa (g) da bandeja, dividida pelo seu volume (cm^3) calculado através da medida de espessura, largura e comprimento dos corpos de prova de cada formulação (2,5 x 10 cm), obtendo-se o resultado em g/cm^3 (SHOGREN et al., 1998).

4.2.5.4 Parâmetros de cor

As medidas de cor foram realizadas diretamente nas bandejas em cinco diferentes pontos de cada corpo de prova, também foram determinados os parâmetros de cor para as amostras de amido e de bagaço de malte, utilizando-se um colorímetro (Minolta® CR 400 - Japão) com iluminante D65 e ângulo de visão de 10°. Os parâmetros determinados foram: L^* (luminosidade), 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. O instrumento foi calibrado contra fundo branco e fundo. As análises foram realizadas em quintuplicata

4.2.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UEL e as imagens foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 (EUA). As amostras foram cortadas no sentido longitudinal e perpendicular, foram secas em estufa de circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 60 °C por 12 h, em seguida foram recobertas com uma fina camada de ouro para visualização da superfície. Para obter a fratura das amostras, estas foram imersas em nitrogênio líquido para evitar deformação. As imagens foram realizadas empregando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV.

4.2.5.6 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios – X (PANalytical - X'Pert PRO MPD, Holanda). Para a realização das análises, as amostras de amido, da fibra com granulometria menor que 80 mesh (partículas menores de 180 micrometros) e das bandejas trituradas, foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 50 °C por 24 horas, e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. As condições de análise foram: (I) voltagem e corrente: 40 kV e 40 mA, respectivamente; (II) faixa de varredura: 2θ de 0 a 40° (III) passo: 0,1° e (IV) velocidade 1°/min, dotado de monocromador de feixe secundário de grafite.

4.2.5.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para verificar a possível ocorrência de interação entre as moléculas das fibras do bagaço de malte e o amido, as bandejas foram avaliadas por FT-IR utilizando o método de leitura da amostra em pastilha de brometo de potássio (KBr). Amostras de amido, da fibra com granulometria menor que 80 mesh (partículas

menores de 180 micrometros) e das bandejas trituradas, foram colocadas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 50 °C por 24 horas, e mantidas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro por 1 semana. Após esse período, as amostras foram incorporadas ao KBr e submetidas a alta pressão para a produção de pastilhas. Os espectros de FTIR foram realizados em aparelho Shimadzu FTIR-8300 (Japão) com uma resolução de 4 cm⁻¹, utilizando-se uma escala de 4000 a 400 cm⁻¹. Foram tomadas 100 varreduras de cada amostra. Os resultados foram integrados por programa Shimadzu Hyper IR.

4.2.5.8 Isotermas de sorção de umidade

As isotermas de sorção foram determinadas, em triplicata, utilizando-se corpos de provas das bandejas (0,5 g) que foram pesados em pesa-filtros de alumínio, previamente pesados e tarados. As amostras foram secas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035, Brasil) a 50 °C por 24 h. Após secagem, os pesa-filtros foram colocados em dessecadores contendo CaCl₂ anidro e sílica gel, a 25 °C, por 15 dias para desidratação, tendo sido a sílica trocada a cada 5 dias. Após o período de desidratação, as amostras foram condicionadas em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 4), que varreram a faixa de atividade de água (a_w) de armazenamento entre 11 e 90%, sob temperatura de 25 °C. Os dessecadores foram vedados com a ajuda de uma cera de silicone e mantidos fechados por um período de 7 dias quando o equilíbrio de umidade nas amostras foi alcançado. A umidade de equilíbrio das amostras foi determinada através de método de secagem em estufa a 105 °C (AOAC, 2003).

Tabela 4 – Umidade relativa de equilíbrio das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isotermas de absorção.

Solução salina saturada	UR % (25 °C)
Cloreto de lítio	11
Cloreto de magnésio	33
Brometo de sódio	58
Cloreto de sódio	75
Cloreto de bário	90

Fonte: Rockland (1960).

As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade no equilíbrio *versus* a UR de armazenagem. Foi utilizado o modelo de Guggenheim - Anderson – de Boer (GAB) (BIZOT, 1984), conforme apresentado na Equação 5, para ajuste de dados.

$$X_w = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad (5)$$

Onde X_w é a umidade de equilíbrio (g água/ g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo de GAB foram determinados por regressão não-linear, usando o Software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA).

4.2.5.9 Cinética de sorção de umidade

As cinéticas de sorção de umidade das amostras foram processadas em triplicata, utilizando-se corpos de prova das bandejas cortadas em pequenos

quadrados (0,5 g) e para o amido e o bagaço, utilizou-se 0,5 g da amostra moída. Todas as amostras foram pesadas em pesa-filtros de alumínio, previamente pesados e tarados. As amostras foram secas em estufa de circulação de ar por 24 h / 50 °C. Após secagem, os pesa-filtros foram colocados em dessecadores contendo CaCl_2 anidro e sílica gel, a 25 °C, durante 7 dias, para completar a desidratação. Após o período de desidratação, os pesa-filtros com as amostras foram pesados e colocados em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 4), com as umidades relativas desejadas (33, 58 e 90% UR) sob temperatura de 25 °C, e em seguida, iniciou-se as análises com as medidas de peso das amostras a cada 2 horas (tempo 2, 4, 6, 8 e 10 h) no primeiro dia e posteriormente a este período, pesou-se em 24, 30, 36 e 48, 54 e 60 horas.

4.2.5.10 Capacidade de absorção de água (CAA)

O procedimento utilizado para a determinação da capacidade de absorção de água foi adaptado do método de Cobb, norma ABNT NBR NM ISO 535 (1999), que consiste em análise gravimétrica na qual um corpo de prova com área conhecida é pesado antes e depois de sua imersão em água, por um tempo pré – determinado. Foram utilizados 5 corpos de prova (2,5 x 2,5 cm) de cada formulação, os quais foram pesados e submersos em 100 mL de água destilada, sob temperatura ambiente por diferentes tempos (1, 5, 10, 20 e 30 min), depois o excesso de água foi retirado com papel toalha e os mesmos foram pesados para avaliar o incremento da massa. A capacidade de absorção de água foi calculada como a porcentagem de água absorvida por amostra.

4.2.5.11 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas de acordo com Salgado et al. (2008), Schmidt e Laurindo (2010) e estão em conformidade com a norma ASTM D828-97. As amostras foram condicionadas nas umidades relativas de 33, 58 e 90%, durante uma semana, sob temperatura ambiente. Para análise de resistência à tração e alongação foi utilizado um texturômetro (Brookfield Texture Pro CT3 - EUA). As bandejas foram cortadas em tiras (2,5 x 10 cm) e presas às garras de tração, com distância inicial de 80 mm e velocidade de ensaio de 2 mm/s.

Foram obtidas curvas de força *versus* distância (deformação), que foram empregadas para o cálculo da resistência máxima à tração (RMT) das amostras e da alongação das amostras.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DO BAGAÇO DE MALTE

Os resultados da composição centesimal do bagaço de malte estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Composição centesimal do bagaço de malte.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)
Umidade	5,34 ± 0,12
Cinzas	2,78 ± 0,25
Lipídios	4,44 ± 0,12
Proteína total	13,60 ± 0,90
Carboidratos totais	73,84 ± 0,12
Fibra alimentar total	63,84 ± 0,60
Fibra alimentar solúvel	2,01 ± 0,12
Fibra alimentar insolúvel	61,83 ± 0,52

Média ± desvio padrão.

Verificou-se que o resíduo apresentou elevados teores de fibra alimentar total (63,84%), sendo a maioria fibras do tipo insolúvel (61,83%), com 12,29% de celulose, 26,13% de lignina e 23,41% de hemicelulose (Tabela 6). Estes resultados estão próximos aos relatados por Mussato et al. (2006), que obtiveram aproximadamente 17% de celulose, 28% de lignina e 28% de hemicelulose, e também por Steinmacher et al. (2012), que obtiveram 11,35% de celulose, 24,05% de lignina e 28,97% de hemicelulose. Steinmacher et al. (2012) relataram teores superiores de proteínas totais (22,4%), lipídios (4,96%), cinzas (4,06%) e fibras alimentares totais (67,90%). Segundo Santos et al. (2003), esta variação na composição do bagaço de malte se deve a variedade, época de colheita e condições de malteação da cevada e também à qualidade e tipo de adjuntos adicionados no processo de fermentação, característicos de cada indústria cervejeira.

Tabela 6 – Composição das fibras insolúveis do bagaço de malte.

Componente	Conteúdo (%) (base seca)
Celulose	12,29 ± 0,14
Lignina	26,13 ± 3,15
Hemicelulose*	23,41 ± 2,30

Média ± desvio padrão. *Calculado por diferença.

Na Tabela 7 constam os teores de macrominerais (S, P, Mg, Ca e K) e microminerais (Cu, Zn, Mn e Fe) do bagaço de malte. Os resultados de todos os minerais avaliados neste trabalho foram inferiores os relatados por Seibel e Beléia (2009), em fibras de soja, e também, inferiores aos teores relatados por Naves et al. (2010) em sementes de abóbora (*Cucurbita maxima*).

Tabela 7 - Minerais presentes no bagaço de malte.

Minerais	Teor
Fósforo Total (mg.Kg ⁻¹)	1590,0
Potássio Total (mg.Kg ⁻¹)	1050,0
Cálcio Total (mg.Kg ⁻¹)	387,0
Magnésio Total (mg.Kg ⁻¹)	665,95
Enxofre Total (mg.Kg ⁻¹)	881,65
Zinco (mg.Kg ⁻¹)	19,14
Manganês Total (mg.Kg ⁻¹)	8,905
Ferro Total (mg.Kg ⁻¹)	41,74
Cobre Total (mg.Kg ⁻¹)	4,516

5.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BAGAÇO DE MALTE

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados para densidade do bagaço *in natura*, densidade do resíduo moído e seco (48-80 mesh), pH, sólidos solúveis (°Brix) e açúcares redutores.

Tabela 8 – Características físico-químicas do bagaço de malte.

Característica	Resultado*
^a Densidade aparente (g/cm ³)	0,478 ± 0,002
^b Densidade aparente (g/cm ³)	0,576 ± 0,28
pH	5,73 ± 0,04
°Brix	16,0 ± 2,0
Açúcares Redutores (%)	10,5 ± 0,52

*Média ± desvio padrão. ^aBagaço seco. ^bBagaço *in natura*.

O bagaço de malte seco apresentou °Brix de 16 e 10,5% em açúcares redutores. As densidades variaram entre 0,478 - 0,576 g/cm³ no bagaço em base seca e *in natura*, respectivamente e o pH foi de 5,73.

5.3 PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO BAGAÇO DE MALTE

As propriedades funcionais das fibras do bagaço de malte foram a capacidade de absorção de água (CAA), a capacidade de absorção de óleo (CAO), o volume de intumescimento (VI), a capacidade de emulsificação (CE) e a atividade emulsificante (AE), e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização funcional do bagaço de malte.

Análises	Resultado
CAA (g de água/g amostra seca.)	3,68 ± 0,08
CAO (g de óleo/g amostra seca)	2,46 ± 0,27
VI (mL de água/g amostra seca)	4,53 ± 0,30
CE (mL de óleo emulsificado/g de amostra seca)	59,83 ± 0,28
AE (%)	46,16 ± 0,62

Média ± desvio padrão. CAA = capacidade de absorção de água; CAO = capacidade de absorção de óleo; VI = volume de intumescimento; CE = capacidade de emulsificação; AE = atividade emulsificante.

Neste trabalho, pode-se observar que a CAA do bagaço de malte foi de $3,68 \text{ g.g}^{-1}$ e a CAO foi de $2,46 \text{ g.g}^{-1}$ (Tabela 9). As propriedades funcionais do bagaço de malte estão relacionadas aos seus principais componentes, as fibras e as proteínas (Tabela 5). As fibras apresentam como principal característica físico-química a propriedade de hidratação, possivelmente, devido à presença de componentes como a celulose e a hemicelulose, que são materiais hidrofílicos, e ainda, têm a propriedade de absorver óleo devido à presença de lignina que apresenta caráter hidrofóbico. As fibras insolúveis absorvem maior quantidade de óleo do que as fibras solúveis (LÓPEZ et al., 1996). A capacidade de hidratação das proteínas está relacionada, em parte, à quantidade de resíduos de aminoácidos carregados, sendo também dependente da conformação da sua molécula (ELLEUCH et al., 2011).

Seibel e Beléia (2009) relataram valores de CAA de $5,7 \text{ g.g}^{-1}$ para fibra alimentar de soja micronizada, Baú et al. (2012) reportaram CAA de $5,44 \text{ g.g}^{-1}$ para fibra de soja, $2,96 \text{ g.g}^{-1}$ para fibra de aveia e $4,52 \text{ g.g}^{-1}$ para fibra de trigo. O CAA do bagaço de malte foi superior ($3,68 \text{ g.g}^{-1}$) ao da casca de soja ($2,4 \text{ g.g}^{-1}$) relato por Chen et al. (1984) e também foi superior às fibras de feijão manteiga (*Phaseolus lunatus*) e feijão Jack (*Canavalia ensiformis*), com valores de 0,3 e $0,4 \text{ g.g}^{-1}$, respectivamente (BETANCUR-ANCONA et al., 2003).

Os resultados de CAA, CAO e VI do bagaço de malte encontrados neste trabalho ($3,68 \text{ g.g}^{-1}$, $2,46 \text{ g.g}^{-1}$ e $4,53 \text{ mL.g}^{-1}$) foram maiores que os relatados por Baú et al. (2012) ao trabalharem com fibra de aveia ($2,96 \text{ g.g}^{-1}$, $1,96 \text{ g.g}^{-1}$ e $3,2 \text{ mL.g}^{-1}$), resultado que pode estar relacionado com o elevado teor de proteínas (13,6%) do bagaço de malte quando comparado à fibra da aveia. A capacidade de absorção de óleo avaliada neste trabalho para o bagaço de malte foi similar ao relatado por Seibel e Beléia (2009) para fibra alimentar de soja, no entanto, a capacidade de emulsificação e a atividade emulsificante do bagaço de malte (Tabela 9) foram menores que os valores obtidos para a fibra de soja ($187,8 \text{ mL.g}^{-1}$ e 52,4%, respectivamente). Provavelmente estes resultados são decorrentes da maior quantidade de proteínas presentes na fibra alimentar de soja (28,2%) quando comparadas ao teor de proteínas do bagaço de malte, uma vez que a maioria das proteínas são fortes agentes emulsificantes (KARLESKIND; LAYE; MORR; SCHENZ, 1996).

5.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS BANDEJAS

As concentrações de cada componente das formulações (amido e bagaço de malte) foram determinadas com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (VERCELHEZE et al., 2012) e adaptadas a este trabalho em ensaios preliminares. As concentrações de bagaço de malte empregadas neste estudo variaram entre 5 e 20% (Tabela 3). O volume de água foi um fator importante para cada formulação, observou-se que quanto maior a concentração do bagaço, maior foi a quantidade de água necessária para se manter a fluidez da massa de amido (Tabela 3), estando relacionado com a capacidade de sorção de água das fibras celulósicas (SEIBEL, BELÉIA, 2009; VÁZQUEZ-OVANDO et al., 2009).

A quantidade de massa colocada no molde foi outro fator importante para a produção das bandejas, pois, como relatado por diversos autores (LAWTON et al., 1999; VERCELHEZE et al., 2012), este parâmetro interfere na qualidade do produto final. Quantidades de massa maiores que as estabelecidas neste estudo (80 g a 95 g) causaram grande formação de vapor provocando rachaduras nas bandejas e saída de massa pelas laterais do molde, gerando desperdício de material. Entretanto, quantidades de massa menores que as estabelecidas não foram suficientes para formar bandejas completas, produzindo amostras incompletas e quebradiças, semelhante ao reportado por Lawton et al. (1999).

Todas as condições do processo de termoformagem estabelecidas neste estudo foram baseadas em estudos anteriores e determinadas em ensaios preliminares. As temperaturas variaram entre 150 e 160 °C, sendo o aumento de temperatura proporcional ao aumento da concentração de bagaço nas formulações, e a pressão de 100 bar e o tempo de moldagem de 7 minutos foram suficientes para que as bandejas ficassem secas, moldadas e sem aspecto de queimado após o processamento térmico.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BANDEJAS

5.5.1 Avaliação da Estabilidade das Formulações

Na Tabela 10 está apresentado o resultado do teste de estabilidade das formulações, com o percentual de perda de produção de cada formulação das bandejas. Foram consideradas como bandejas completas aquelas que não apresentaram rachaduras, fraturas ou furos em sua estrutura, o que poderia impedir a sua utilização. As bandejas foram produzidas de forma sequencial, uma a cada 7 minutos, por um período de 6 horas de produção para que, ao final, as perdas pudessem ser avaliadas. No período de produção as formulações e os parâmetros do processo de termoformagem já haviam sido determinados e ajustados como sendo as melhores condições para a formação de uma bandeja completa. As perdas de produção das cinco formulações desenvolvidas variaram de 0 a 38 % (Tabela 10). Os melhores resultados foram obtidos para as amostras F5 e F10, com 100% de aproveitamento. As amostras Controle, F15 e F20 apresentaram perdas de produção importantes, de 25, 30 e 38%, respectivamente. Este resultado mostra que tanto a ausência quanto o excesso de fibras dificultaram a estabilidade de produção das bandejas.

Tabela 10 - Resultado do teste de estabilidade das formulações.

Formulação*	Bandejas totais	Bandejas completas	Bandejas incompletas	% de perda de produção
Controle	16	12	4	25
F5	23	23	0	0
F10	20	20	0	0
F15	20	14	6	30
F20	26	16	10	38

*Controle (amido), F5 (5 g de bagaço/ 100 g de sólidos), F10 (10 g de bagaço/ 100 g de sólidos), F15 (15 g de bagaço/ 100 g de sólidos), F20 (20 g de bagaço / 100 g de sólidos).

A consistência da massa foi um fator que influenciou bastante nos resultados. Isto ocorreu devido à quantidade de água adicionada às formulações, que afetou diretamente a fluidez do material no molde. Assim, mesmo sendo o aumento do volume de água proporcional à concentração de bagaço, as consistências nas formulações F15 e F20 foram maiores que as demais, dificultando a espalhabilidade da massa no molde, contribuindo para a perda de produção destas bandejas. As fibras aumentam a consistência da massa, sendo necessário maior volume de massa para formar uma bandeja completa.

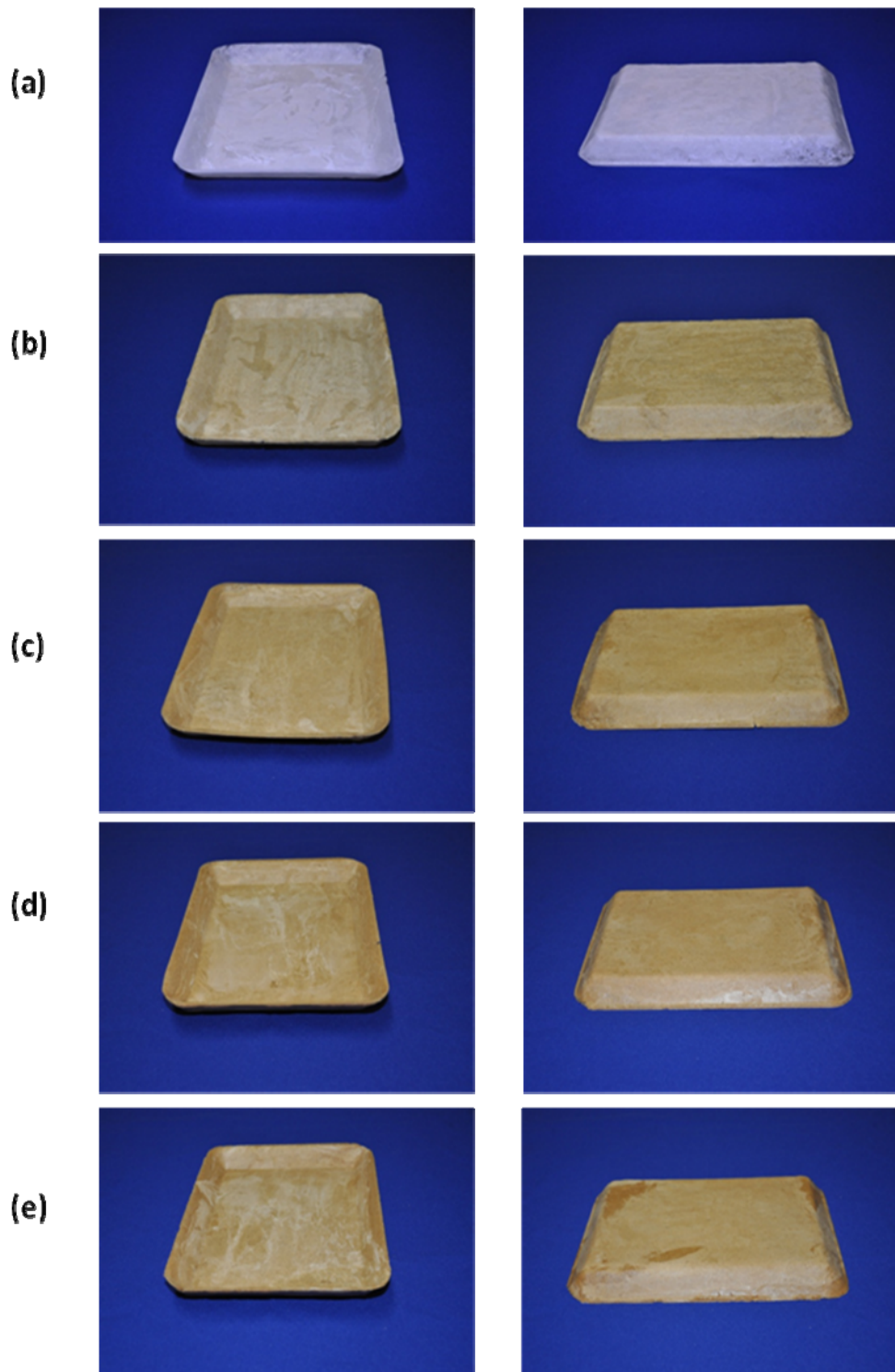
A dificuldade em se homogeneizar as formulações com altas concentrações de bagaço também pode ter contribuído para as perdas encontradas (SALGADO et al., 2008). Estes resultados são comparativos aos de Cinelli et al. (2006), que relataram que o tempo de produção e a quantidade de massa aplicada no molde para formar uma bandeja são influenciados pela concentração de fibras. Neste sentido, a obtenção de compósitos está relacionada diretamente com a interação entre a fibra e a matriz polimérica, ou seja, pela técnica de homogeneização dos materiais (ASSMANN, 2009).

No geral, as bandejas de amido de mandioca e fibras do bagaço de malte apresentaram-se contínuas (ausência de rupturas, fraturas, rachaduras e furos) e homogêneas (ausência de zonas com cores diferentes). Porém, as bandejas produzidas com 20% de bagaço (F20) apresentaram-se deficientes quanto à continuidade (furos, fraturas e rachaduras), sendo este o aspecto responsável pelos 38% de perda na produção destas bandejas.

As bandejas também foram analisadas quanto à manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de quebra), sendo flexionadas manualmente nos sentidos vertical e horizontal, e neste aspecto, todas as bandejas com adição de bagaço apresentaram resultados satisfatórios, contrapondo-se às bandejas Controle, que foram mais quebradiças e rígidas. Estes resultados foram confirmados pelos valores de alongamento das bandejas apresentados a seguir (Tabela 14), mostrando a necessidade de se introduzir aditivos a estes materiais para melhorar as suas propriedades mecânicas (SALGADO et al., 2008).

Neste trabalho, todas as bandejas apresentaram-se homogêneas quanto à cor e com bom aspecto visual, o que pode ser um indicativo de que a etapa de mistura das formulações foi satisfatória, conforme visualizado na Figura 17.

Figura 17 - Bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte: (a) Controle, (b) F5, (c) F10, (d) F15, (e) F20.



5.5.2 Espessura e Densidade

A espessura é um parâmetro utilizado como indicativo de uniformidade, homogeneidade e a reprodutibilidade das condições de processo, os quais são importantes para os ensaios de caracterização destes materiais (CUQ et al., 1996). As amostras das bandejas analisadas não apresentaram diferença significativa na espessura, que variou de 2,16 a 2,24 mm (Tabela 11).

Tabela 11 - Espessura e densidade das bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte.

Formulação*	Espessura (mm)	Densidade (g/cm³)
Controle	2,24 ± 0,05 ^a	0,460 ± 0,030 ^a
F5	2,19 ± 0,17 ^a	0,415 ± 0,031 ^a
F10	2,20 ± 0,12 ^a	0,439±0,034 ^a
F15	2,20 ± 0,190 ^a	0,424 ± 0,044 ^a
F20	2,16 ± 0,160 ^a	0,415 ± 0,061 ^a

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey). * Controle (amido), F5 (5 g de bagaço/100 g de sólidos), F10 (10 g de bagaço/100 g de sólidos), F15 (15g de bagaço/100 g de sólidos), F20 (20 g de bagaço/100 g de sólidos).

A densidade das bandejas variou de 0,415 a 0,460 g/cm³, e observou-se que não houve diferença significativa com a adição do bagaço de malte (Tabela 11). Xu e Hanna (2005) relataram que a densidade é uma importante propriedade física em espumas. Baixas densidades são desejáveis, pois diminuem os custos de produção destes materiais.

Os valores de densidade das bandejas produzidas neste trabalho foram maiores que os valores para o poliestireno expandido (0,06 g/cm³) (GLENN et al., 2001; SHEY et al., 2006), maiores que os valores obtidos para espumas produzidas com amido de mandioca, fibras de bagaço de cana-de-açúcar e álcool polivinílico (0,20-0,33 g/cm³) (MALI et al., 2010), e maiores também que os valores obtidos para espumas produzidas com amido, fibras de bagaço de cana-de-açúcar

e nanoargilas (0,19 - 0,29 g/cm³) (VERCELHEZE et al., 2012). No entanto, foram menores que os relatados por Salgado et al. (2008) para espumas de amido de mandioca com fibras de celulose e proteínas de girassol (0,456-0,587 g/cm³).

5.5.3 Propriedades de Cor

A cor é um parâmetro importante de caracterização das bandejas de amido, e está associada com as matérias-primas empregadas na sua produção. Também são importantes para a comercialização e aceitação do produto pelo consumidor. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados dos parâmetros L*, a* e b* das bandejas produzidas, do amido e do bagaço de malte.

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que as amostras Controle apresentaram a maior luminosidade ($L^* = 81,17 \pm 0,51$) quando comparadas com as amostras elaboradas com bagaço de malte e até mesmo com o amido puro, este resultado pode estar relacionado com a porosidade da bandeja de espuma, o que favorece um aumento na reflexão de luz em comparação com o amido em pó. O parâmetro L* do bagaço de malte apresentou os menores valores ($L^* = 47,61 \pm 2,85$), possivelmente devido ao elevado teor de lignina presente no bagaço.

O aumento no teor de bagaço de malte nas formulações resultou em uma redução nos valores de L*, tornando as bandejas mais escuras e com valores significativamente ($p \leq 0,05$) menores à medida que se aumentou o teor de fibras (Tabela 12). Vários autores relatam que a adição de fibras às matrizes de amido diminui a luminosidade dos biocompósitos formados (FAMÁ et al., 2009; MALI et al., 2010b; VERCELHEZE, 2012). Estes resultados diferem dos encontrados por Salgado et al. (2008) ao relatarem que a adição de fibras celulósicas nas formulações não influenciaram na intensificação de cor das bandejas de amido.

Tabela 12 - Parâmetros de cor (L*, a* e b*) do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas.

Amostras*	L*	a*	b*
Amido	71,37 ± 2,53 ^b	0,58 ± 0,05 ^e	1,41 ± 0,18 ^e
Bagaço	47,61 ± 2,85 ^f	5,86 ± 0,28 ^c	18,13 ± 0,81 ^b
Controle	81,17 ± 0,51 ^a	0,14 ± 0,03 ^e	6,31 ± 0,92 ^d
F5	67,89 ± 1,28 ^c	3,69 ± 0,49 ^d	15,66 ± 1,33 ^c
F10	63,57 ± 1,72 ^d	6,61 ± 0,41 ^b	19,85 ± 0,92 ^{a,b}
F15	63,40 ± 1,22 ^d	6,70 ± 0,42 ^b	18,35 ± 0,81 ^b
F20	59,34 ± 1,83 ^e	8,01 ± 0,76 ^a	20,81 ± 2,03 ^a

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna (teste de Tukey). * Controle (amido), F5 (5 g de bagaço/100 g de sólidos), F10 (10 g de bagaço/100 g de sólidos), F15 (15g de bagaço/100 g de sólidos), F20 (20 g de bagaço/100 g de sólidos).

O parâmetro a* foi influenciado com a adição de bagaço nas formulações e mostraram uma tendência à cor castanha quando comparadas ao Controle. Foi possível observar que esta tendência aumentou conforme se elevou a concentração de bagaço nas formulações de 5 para 20 g/100 g sólidos (Tabela 12), e a amostra F20 apresentou o maior valor para a* (8,01 ± 0,76), valor superior ao do bagaço malte puro (a* = 5,86 ± 0,28). Stevens et al. (2010) relataram que espumas de amido- lignina são mais escuras do que as espumas de amido devido à lignina conferir uma coloração castanha, fato que pode estar relacionado com a polimerização dos fenóis da lignina (SILVA, 2009).

O efeito visual mais pronunciado nas bandejas foi o aspecto amarelado determinado pelo parâmetro b*, característico do bagaço de malte (b* = 18,13 ± 0,8). Nas formulações contendo 5 a 20 % de bagaço, os valores de b* variaram entre 15,66 e 20,81 (Tabela 12), somente no Controle foi observado um valor para b* significativamente menor (b* = 6,31 ± 0,92). Estes valores estão de acordo com resultados relatados por outros autores, que observaram um aumento

da tendência de cor amarela em compósitos de amido e fibras (FAMÁ et al., 2009; MALI et al., 2010b).

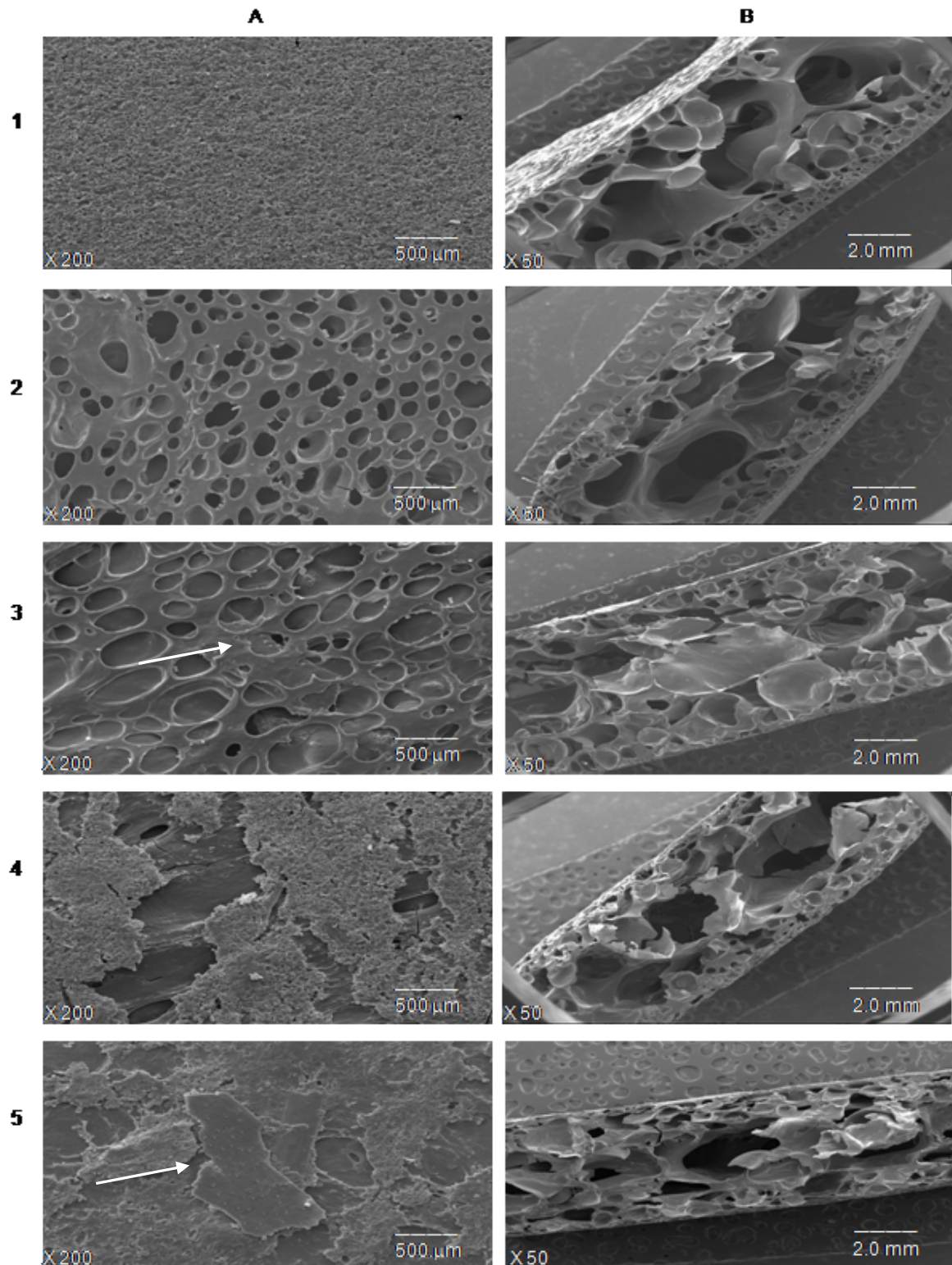
As análises dos parâmetros de cor confirmaram que a incorporação de fibras em matrizes poliméricas, mesmo em baixas concentrações, diminuiu os valores de luminosidade (L^*), tornando os materiais mais escuros e com um aumento na intensidade das cores vermelho e amarelo. Estas características ainda podem estar relacionadas ao emprego de altas temperaturas durante o processo de termoformagem (~ 160 °C) (SALGADO et al., 2008), com ao teor de açúcares redutores presentes no bagaço de malte, o que favorece reações de caramelização, e também com as reações de Maillard, que ocorrem devido aos altos teores de carboidratos e proteínas presentes nos materiais empregados neste trabalho.

5.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 18 (A e B) apresenta as micrografias da superfície e da fratura, respectivamente, das bandejas produzidas.

As Figuras 18-A2 e A3 mostram as micrografias da superfície da bandeja em contato com a parte inferior do molde e as Figuras 18-A1, A4 e A5 em contato com a parte superior do molde. Pode-se observar que a superfície superior da bandeja apresenta-se mais lisa, (Figuras 18-A1, A4 e A5), enquanto que a superfície inferior apresenta elevada quantidade de poros de grandes dimensões, os quais estão relacionados com a evaporação de água durante o processo de termoformagem. Neste processo, a massa de amido é colocada na parte inferior do molde pré-aquecido, e provavelmente, a evaporação de água inicie de baixo para cima, resultando em tais estruturas observadas pela microscopia eletrônica de varredura.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das bandejas produzidas. (A) Imagens de superfície com aumento de 200 vezes; (A1, A4 e A5) Superfície superior da bandeja; (A2 e A3) Superfície inferior da bandeja. (B) Imagens de fratura com aumento de 50 vezes: (1) Controle; (2) F5; (3) F10; (4) F15; (5) F20.



As fibras do bagaço de malte foram incorporadas à matriz de amido e podem ser observadas na Figura 18-A3 e 18-A5. O processo de formação de espuma mantém as fibras dentro da matriz de amido, pois quando a massa é submetida à termoformagem, o amido é gelatinizado e a água começa a evaporar. Esta vaporização da água ocorrendo no amido gelatinizado junto com a fibra, faz com que esta se torne parte da parede da célula da espuma (LAWTON et al., 2004).

Nas micrografias das fraturas (Figuras 18B), observou-se que as bandejas apresentam uma estrutura interna tipo “sanduíche”, formadas por duas camadas finas, mais densas, com pequenos alvéolos de ar que compõem sua superfície, e na parte interna, há a formação de grandes alvéolos de ar. Esta estrutura também foi relatada por Cinelli et al. (2006) em espumas de amido de batata e fibras de milho, e por Vercelheze et al. (2012), em espumas de amido de mandioca, fibras de cana-de-açúcar e nanoargilas.

Houve uma boa distribuição das fibras do bagaço de malte por toda a matriz polimérica, evidenciando a homogeneidade do material e também uma boa expansão, observada com a formação de alvéolos internos grandes, porém sem uniformidade. Estas imagens estão de acordo com os resultados encontrados por Salgado et al. (2008) que, ao produzirem bandejas de amido e fibras, observaram fibras homogeneamente distribuídas em todo o material em concentrações de até 20% .

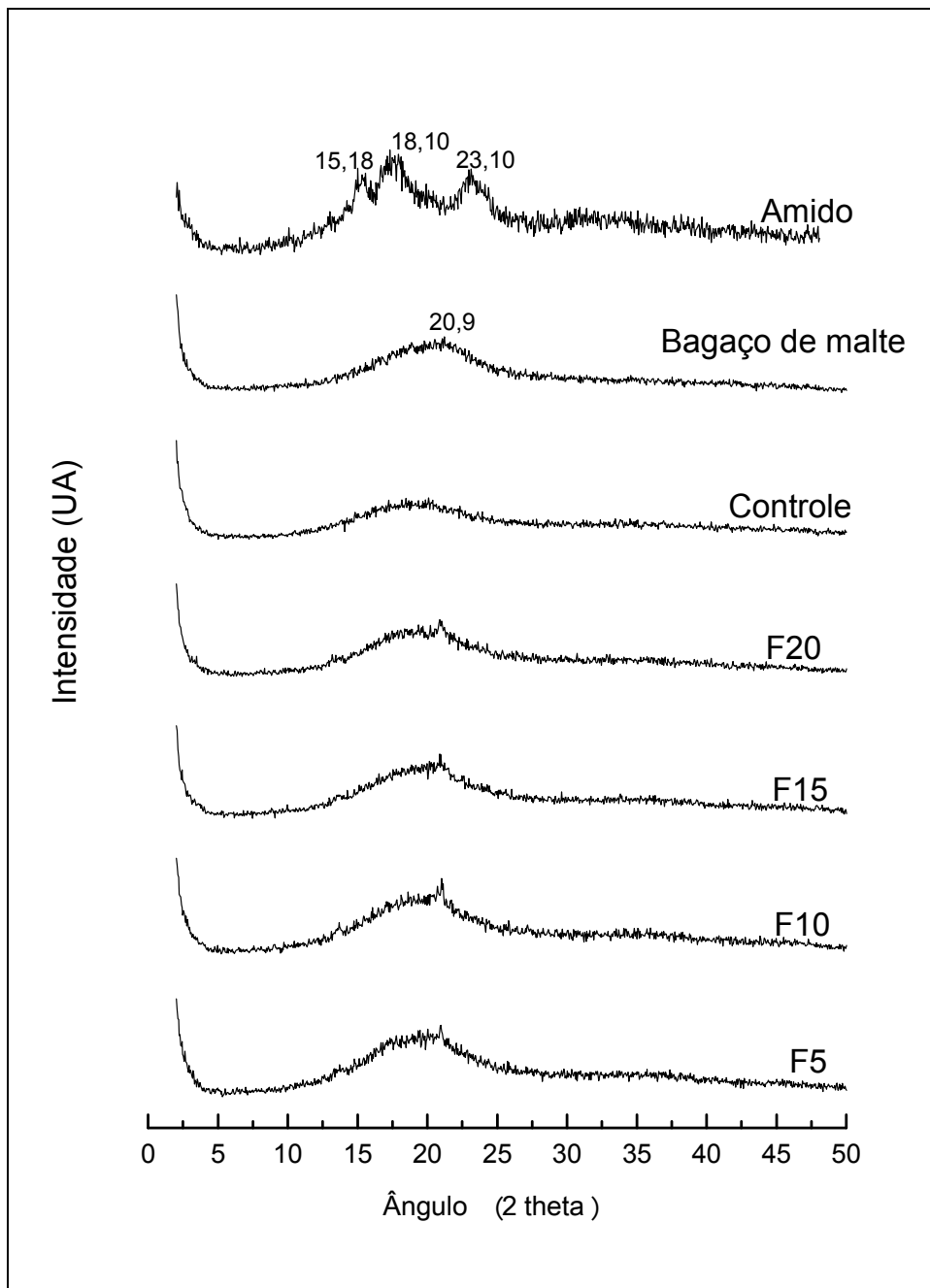
No geral, a incorporação do bagaço de malte à matriz polimérica produziu espumas expandidas com estruturas internas homogêneas em todas as formulações, o que pode ser um indicativo para o emprego deste resíduo como reforço em bandejas de amido.

5.5.5 Difração de Raios-X

Os difratogramas das bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte estão apresentados na Figura 19. Os principais picos observados no difratograma do amido (Figura19) foram $2\theta = 15,18^\circ$; $18,10^\circ$ e $23,10^\circ$, picos característicos do amido de mandioca, e que, de acordo com vários autores (BULÉON et al., 1998; ZOBEL et al., 1998; HUANG, 2007), apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), e picos próximos de $2\theta = 15,3^\circ$; $17,3^\circ$; $18,3^\circ$, 22

e $23,5^\circ$. Pode-se observar que estes picos desapareceram nas bandejas (Figura 19) devido à gelatinização do amido durante o processamento das mesmas, com consequente desestruturação das suas regiões cristalinas, resultando em uma matriz amorfa.

Figura 19 - Difratomogramas do amido de mandioca, bagaço de malte e das bandejas produzidas (Controle, F5, F10, F15 e F20).



Os principais constituintes do bagaço de malte são as fibras (61,30%) e as proteínas (13,60%) (Tabela 5). A fração fibrosa do bagaço de malte é constituída basicamente de lignina, hemicelulose e celulose (Tabela 6), sendo que a lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, e a celulose é o único componente presente na fibra que apresenta cristalinidade (ROWELL et al., 1997). O pico referente ao ângulo (2θ) de $20,9^\circ$ que aparece no bagaço (Figura 19), mesmo que discreto, pode ser atribuído à contribuição da estrutura nativa da celulose (NISHINO et al., 2004). De acordo com Mulinari et al. (2009); Guimarães et al. (2010), o pico próximo de 22° é característico da presença de celulose.

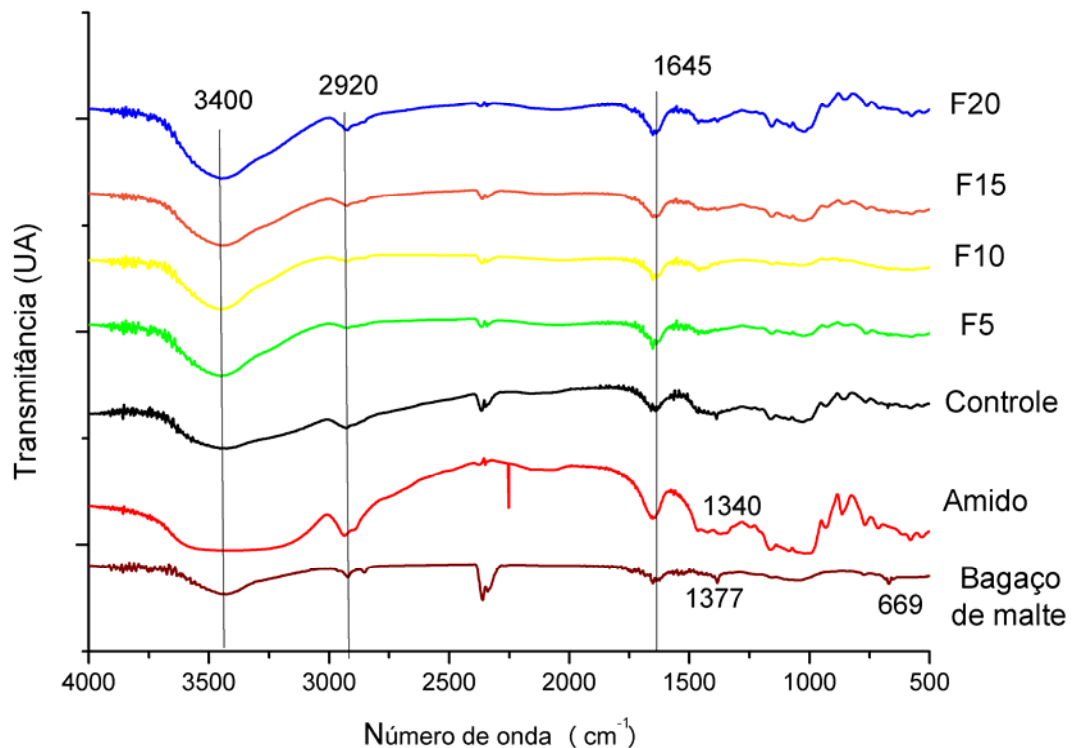
O teor de proteínas de 13,60% contribuiu para a característica amorfa do bagaço de malte, as proteínas resultam em uma matriz pouco organizada, de grande complexidade estrutural e faz com que o processo de arranjo molecular seja mais difícil, resultando em materiais com menor capacidade de cristalização.

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

Para identificar possíveis interações entre o amido e as fibras do bagaço de malte nas bandejas produzidas, foram realizadas análises de FT-IR. Na Figura 20 estão apresentadas as principais bandas encontradas nos espectros das amostras analisadas.

Todos os espectros das amostras das bandejas, assim como do amido e do bagaço de malte (Figura 20) apresentaram uma banda larga de absorção que corresponde ao estiramento O-H, em torno de 3400 cm^{-1} , o que é um indicativo da ocorrência de interações do tipo ligação de hidrogênio, tanto entre os componentes das bandejas durante o processamento, como entre os componentes das matérias-primas empregadas (TRONC et al., 2007).

Figura 20 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas.



Os picos observados em 2920 cm^{-1} correspondem ao estiramento do C-H, enquanto as vibrações angulares H-C-H e C-O-H, são conjugadas aparecendo como picos mais fracos e largos na região de $1440\text{-}1220 \text{ cm}^{-1}$ (TRONC et al., 2007; VERCELHEZE et al.; 2012; MATSUDA et al., 2012), estando presentes em todos os espectros observados neste trabalho.

Todas as formulações apresentaram bandas em torno de $1654\text{-}1645 \text{ cm}^{-1}$ que estão associadas à flexão angular do O-H nas moléculas de água, indicando a formação de interação da água com os componentes das formulações (amido, fibras e glicerol).

As bandejas produzidas com o bagaço (F5, F10, F15 e F20) apresentaram picos referentes ao estiramento do C-O que ocorreu em torno de 1027 cm^{-1} , em regiões de maior frequência que as bandas das bandejas controle (1001 cm^{-1}), o que indica que as ligações de hidrogênio das moléculas de amido foram enfraquecidas durante o processamento das bandejas, favorecendo as interações entre os componentes da formulação (HUANG et al., 2004). As bandejas também apresentaram picos entre $1395\text{-}1377 \text{ cm}^{-1}$ e $669\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$. De acordo com Mulinari

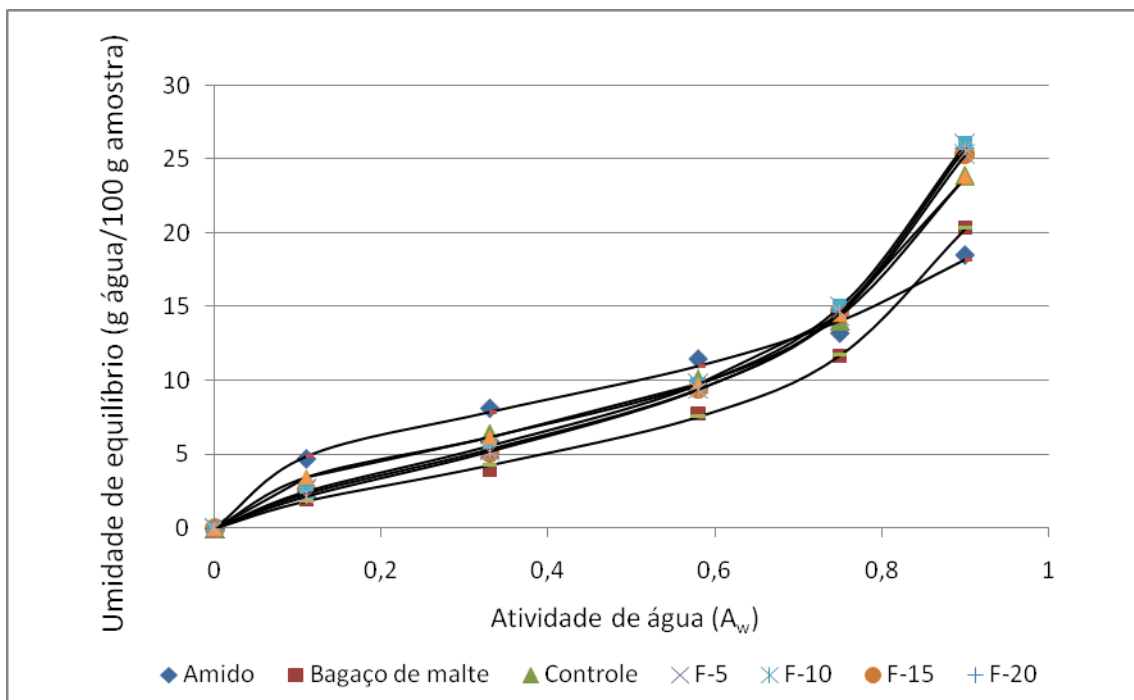
et al. (2009) estas bandas são referentes ao C-O da molécula da celulose e C-OH fora do plano de flexão da celulose, respectivamente.

A partir das análises dos resultados de FT-IR pode-se concluir que os componentes presentes nas bandejas produzidas apresentaram interação, em especial, ligações de hidrogênio, bastante característica de materiais hidrofílicos, assim como, interações amido-amido enfraquecidas, o que é um bom indicativo de que os aditivos empregados interagiram durante o processamento das bandejas.

5.5.7 Isotermas de Sorção de Umidade

Os dados experimentais das isotermas de sorção de umidade das bandejas de amido de mandioca e do bagaço de malte estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Isotermas de sorção do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas (Controle, F5, F10, F15 e F20). As linhas correspondem aos valores previstos pelo modelo de GAB.



Conforme observado na Figura 21, as bandejas produzidas neste trabalho apresentaram padrões de isotermas semelhantes, com formato sigmóide padrão, e com aumento da umidade de equilíbrio em função do aumento da atividade de água. Observou-se ainda pelas isotermas de sorção das bandejas que

os valores de umidade de equilíbrio das amostras foram mais acentuados somente em A_w acima de 0,75, e este comportamento é interessante porque a maioria dos problemas destes materiais estão relacionados com a sua sensibilidade a umidade (MALI et al., 2006; SALGADO et al., 2008).

A amostra controle, produzida exclusivamente com amido, mostrou maior sorção de água sob baixa A_w (0,11 e 0,33) e menor adsorção de água em 0,90 de A_w , comportamento oposto ao observado nas amostras das bandejas com adição de fibras, que apresentaram isotermas de sorção entre 2,48 e 26,05 g água/100 g amostra nas A_w entre 0,11 e 0,90, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com os relatos de Berkun et al. (2008), onde as curvas de sorção de materiais celulósicos mostram uma baixa redução da umidade sob atividades de água reduzidas e um aumento exponencial conforme se eleva a atividade de água.

Os valores dos parâmetros de GAB calculados para o amido, o bagaço de malte e para as bandejas estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros* do modelo de GAB para as amostras de amido de mandioca, bagaço de malte e das bandejas produzidas.

Amostras	Monocamada ($m_0 - g/g$)	C	K	R²
Amido	0,070	21,65	0,69	0,99
Bagaço	0,042	5,95	0,88	0,99
Controle	0,051	14,71	0,87	0,99
F5	0,053	6,68	0,89	0,99
F10	0,049	8,40	0,90	0,99
F15	0,052	6,24	0,88	0,99
F20	0,053	5,26	0,89	0,99

* $M = m_0CK_{a_w} / (1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CK_{a_w})$, onde M é o teor de umidade de equilíbrio em uma atividade da água (a_w), m_0 é o valor de monocamada (g de água / g de sólidos), C e K são constantes de GAB.

Pode-se perceber que o bagaço de malte apresentou o menor valor de monocamada dentre as amostras analisadas, e que o amido o maior valor (Tabela 13). As bandejas produzidas apresentaram valores intermediários entre o amido e o bagaço, e dentre as bandejas produzidas, a amostra F10 apresentou o

menor valor de monocamada (0,049 g/g) e o mais alto foi observado para as bandejas F5 e F20 (0,053 g/g) (Tabela 13), que apresentaram valores iguais. O valor de monocamada indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida na camada primária do material, por grama de matéria seca, ou seja, é uma medida do número de sítios de sorção de água na amostra (STRAUSS et al., 1991). Este resultado pode ser um indicativo de que a incorporação de fibras lignocelulósicas (presentes no bagaço de malte) às matrizes de amido pode levar ao decréscimo da higroscopicidade destes materiais, mas, quando colocadas em excesso, podem aumentar a sua sensibilidade à umidade.

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

5.5.8 Cinética de Sorção de Umidade

As curvas das cinéticas de sorção de umidade do amido e do bagaço de malte e das bandejas produzidas estão apresentadas na Figura 22.

A sorção de umidade das amostras foi mais rápida nas fases iniciais do armazenamento (0 – 12 h) e menores quantidades de água foram adsorvidas com o aumento de tempo (Figura 22). Observou-se que após 30 horas de armazenamento, o teor de umidade das amostras armazenadas sob URs de 33 e 58% alcançou um platô, indicando o equilíbrio entre a amostra e a UR de armazenamento. Para as amostras armazenadas sob UR de 90% o platô foi atingido após 50 h.

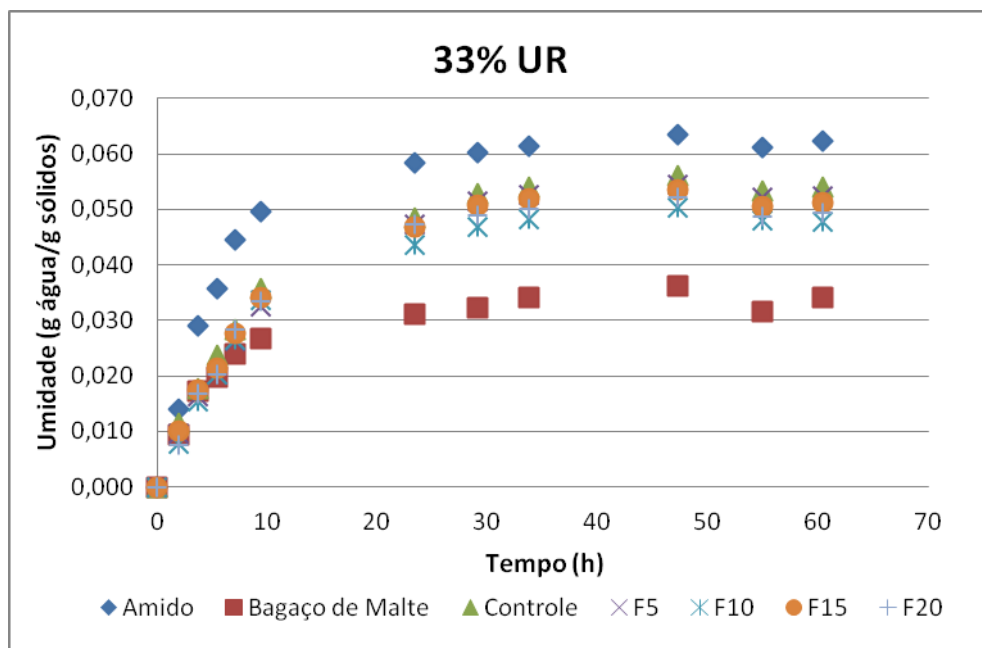
As amostras de amido de mandioca mostraram a maior capacidade de adsorção de água quando armazenadas sob UR de 33 e 58%, e a menor adsorção foi observada para o bagaço de malte (Figura 22 a e b). As bandejas produzidas tiveram comportamento intermediário, e dentre as diferentes formulações, a amostra Controle apresentou a maior adsorção de umidade, seguida das amostras F5, F15, F20 e F10, respectivamente. Estes resultados são confirmados pelos valores de monocamada (Tabela 13) obtidos neste trabalho, em

que a amostra F10 apresentou o menor valor de monocamada (0,049 g água/100 g amostra).

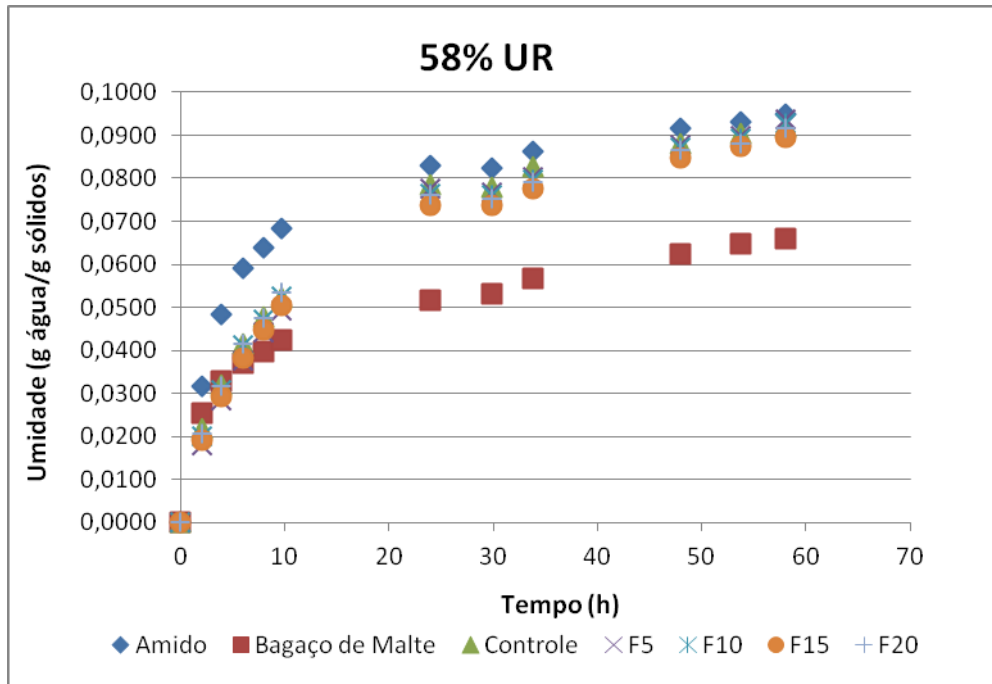
As amostras armazenadas sob UR de 90% mostraram um comportamento diferente ao observado das outras URs, com as bandejas e o bagaço mostrando uma maior adsorção que o amido (Figura 22). Este resultado também é confirmado pelas curvas de isotermas de sorção (Figura 21), que mostraram que materiais contendo o bagaço apresentaram uma baixa umidade de equilíbrio sob atividades de água reduzidas e um aumento exponencial conforme se eleva a atividade de água.

Figura 22 – Cinética de sorção de umidade do amido de mandioca, do bagaço de malte e das bandejas produzidas (Controle, F5, F10, F15 e F20): (a) amostras condicionadas em 33% UR; (b) amostras condicionadas em 58% UR; (c) amostras condicionadas em 90% UR.

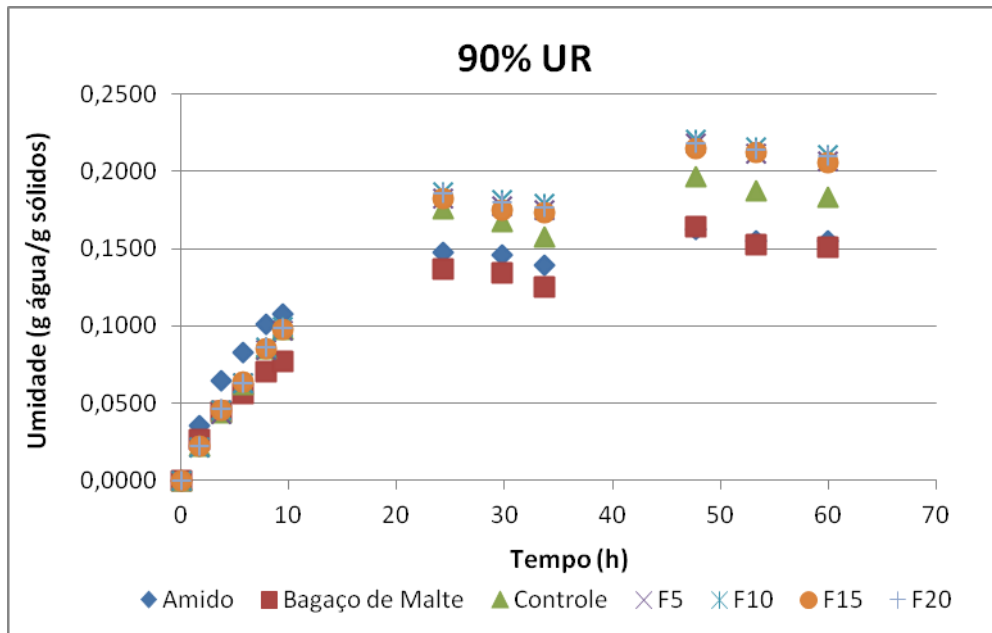
(a)



(b)



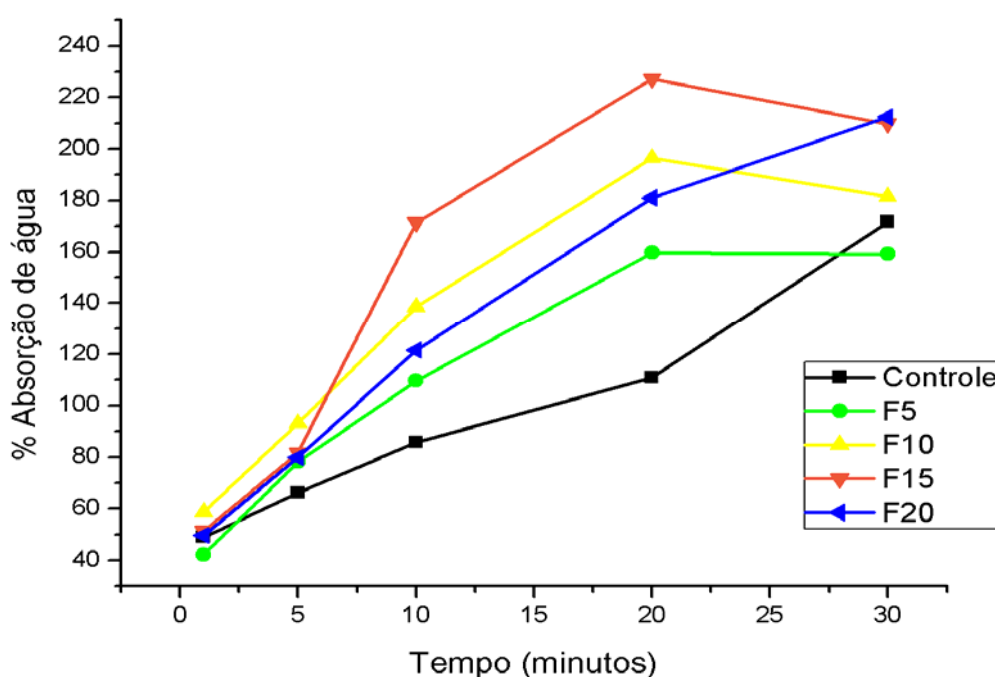
(c)



5.5.9 Capacidade de Absorção de Água

Na Figura 23, estão expressos os resultados da capacidade de absorção de água em diferentes tempos (1, 5, 10, 20, e 30 min) das bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte.

Figura 23 – Capacidade de absorção de água das bandejas de amido de mandioca e bagaço de malte em diferentes tempos (1, 5, 10, 20 e 30 minutos).



As capacidades de absorção de água das amostras das bandejas de amido, após 1 minuto de imersão em água, variaram de $42,2 \pm 7,04$ a $58,67 \pm 16,67$ g/100 g de sólidos e, após 30 minutos de imersão, a capacidade de absorção de água das amostras apresentou um aumento, com valores entre $159,21 \pm 22,85$ e $212,34 \pm 58,05$ g/100 g de sólidos. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Matsuda et al. (2012), que trabalharam com bandejas de amido de mandioca e nanoargilas modificadas.

A amostra F5 (Figura 23) apresentou os menores valores de capacidade de absorção de água em relação às demais formulações com adição de fibras, em todos os intervalos de tempo. A maior capacidade de absorção de água

foi observada após 20 minutos de imersão (Figura 23) para a amostra F15 ($227,16 \pm 34,02$ g/100 g de sólidos). O comportamento de absorção apresentado pelas bandejas pode ser atribuído à expansão do material ocorrida durante o processamento. De acordo com Sjoqvist et al. (2010), o aumento da porosidade de um material faz com que este tenha maior capacidade de absorção de água por meio da entrada da água nos espaços vazios (poros), ou seja, o aumento da área de contato eleva as possibilidades de sorção de água pelo material.

Os resultados apresentados mostram que tanto a ausência quanto o excesso de fibras, pode levar a uma maior capacidade de absorção de água do material. A Figura 23 apresenta uma inflexão curva de absorção das amostras Controle e F20, o que pode ser um indicativo de que ambas as amostras não sofreram saturação em sua capacidade de absorção de água, após decorridos 30 minutos de imersão.

No geral, as amostras reforçadas com as fibras presentes no bagaço apresentaram maior capacidade de absorção de água quando comparadas com as amostras Controle (Figura 23). Pode-se observar a saturação na absorção de água das amostras F5, F10 e F15, após 20 minutos de imersão, possivelmente devido à natureza hidrofílica das fibras e proteínas presentes no bagaço. De acordo com Pothan (2004), polímeros reforçados com fibras vegetais, apresentaram um aumento na capacidade de absorção de água (decorrência das hidroxilas presentes na celulose e hemicelulose), quando comparados com o polímero isoladamente. Estes resultados estão de acordo com Vercelheze et al. (2012) que, ao trabalharem com fibras de bagaço de cana-de-açúcar como reforço em bandejas de amido de mandioca, obtiveram valores maiores de capacidade de absorção de água, quando comparadas com as amostras Controle.

5.5.10 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas de tração das bandejas produzidas estão apresentados na tabela 14.

Quando as bandejas foram armazenadas sob UR de 33%, a adição do bagaço de malte aumentou significativamente a resistência máxima à tração (RMT) até o nível de 10% (formulação F10), e a partir de 15% de bagaço, os valores de RMT foram iguais ao controle (Tabela 14). Quando as amostras foram

armazenadas sob UR de 58%, a adição do bagaço levou ao decréscimo da RMT apenas da bandeja F20 (20% de bagaço), as outras formulações apresentaram valores similares ao controle (Tabela 14). Sob 90% de UR, a adição do bagaço elevou a RMT de todas as formulações, quando estas foram comparadas ao controle (Tabela 14).

As bandejas controle, F15 e F20 apresentaram valores de RMT estáveis quando armazenadas entre 33 e 58% de UR (Tabela 14), mas estes valores diminuíram significativamente quando estas amostras foram armazenadas sob 90% de UR. As amostras F5 e F10 apresentaram valores de RMT que foram decrescendo com o aumento da UR de armazenamento (Tabela 14), sendo que os menores valores de todas as formulações foram sob UR de 90%. A hidrofiliabilidade da molécula de amido favorece a formação de ligações de hidrogênio com a água, que age como um plastificante. Desta forma, a água leva ao aumento da mobilidade molecular de polímeros amorfos e parcialmente cristalinos, promovendo o aumento do volume livre entre estas moléculas, que se reflete no decréscimo da resistência mecânica destes materiais em umidade relativa elevada (90%) (MALI et al., 2005).

Os valores de RMT das bandejas produzidas neste trabalho e armazenadas em 58% de UR variaram entre 10,37 e 12,92 MPa, estes resultados são superiores aos valores obtidos por Schmidt e Laurindo (2010), que ao produzirem bandejas de amido de mandioca e fibras de celulose (5%), obtiveram valores de RMT de 3,03 MPa, e são superiores aos valores de RMT do poliestireno expandido (1,49 MPa) das bandejas comerciais analisadas por Schmidt e Laurindo, 2010.

A adição de bagaço não alterou os valores de alongamento das amostras, exceto sob UR de 90%, quando a adição de bagaço elevou significativamente o alongamento das bandejas (Tabela 14). Os maiores valores de alongamento foram obtidos quando as amostras foram armazenadas sob UR de 90%, confirmando o efeito plastificante da água já observado nos resultados de RMT. Estes resultados são similares aos relatados por Lawton, Shogren e Tiefenbacher (2004), que obtiveram porcentagens de deformação acima de 30% com espumas de amido de milho e fibras Aspen (15%) quando estas foram armazenadas sob UR acima de 90%.

Tabela 14 - Resistência máxima à tração e alongamento das bandejas produzidas.

Formulação	RMT (MPa)			Alongamento (%)		
	33% UR	58%UR	90% UR	33% UR	58% UR	90%UR
Controle	11,39 ±1,60 ^{ba}	12,10 ±1,97 ^{aA}	1,99 ±0,68 ^{bB}	1,53 ±1,36 ^{aA}	1,82 ±1,36 ^{aA}	2,13 ±1,48 ^{cB}
F5	15,73 ±3,66 ^{abA}	12,66 ±2,43 ^{ab}	2,65 ±0,45 ^{aC}	1,85 ±1,39 ^{aA}	1,36 ±0,31 ^{aA}	30,38 ±10,30 ^{aB}
F10	18,57 ±7,27 ^{aA}	12,92 ±1,57 ^{ab}	2,70 ±0,46 ^{aC}	1,63 ±0,86 ^{aA}	1,22 ±0,17 ^{aA}	19,16 ±4,92 ^{bB}
F15	13,16 ±2,17 ^{ba}	12,53 ±3,61 ^{aA}	2,65 ±0,67 ^{ab}	0,98 ±0,36 ^{aA}	1,10 ±0,28 ^{aA}	19,13 ±7,27 ^{bB}
F20	13,31 ±5,06 ^{ba}	10,37 ±3,47 ^{ba}	2,07 ±0,21 ^{bB}	0,92 ±0,32 ^{aA}	1,40 ±0,31 ^{aA}	21,62 ± 9,1 ^{bB}

Média ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as médias na mesma coluna e letras maiúsculas diferentes significam diferença significativa ($p \leq 0,05$) na mesma linha (teste de Tukey). *Controle (amido), F5 (5 g de bagaço/100 g de sólidos), F10 (10 g de bagaço/100 g de sólidos), F15 (15g de bagaço/100 g de sólidos), F20 (20 g de bagaço/100 g de sólidos).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 CONCLUSÕES

O bagaço de malte empregado neste trabalho apresentou como componentes majoritários as fibras (63,84%) e as proteínas (13,60%). Da fração fibrosa, a maioria das fibras é do tipo insolúvel (61,83%), com 12,29% de celulose, 26,13% de lignina e 23,41% de hemicelulose.

O bagaço apresentou valores de capacidade de absorção de água e óleo, assim como capacidade emulsificante, similares a outros resíduos agroindustriais, propriedades estas relacionadas aos elevados teores de fibras e proteínas na sua composição.

As bandejas biodegradáveis produzidas com a adição de bagaço, especialmente as produzidas com 5 e 10% de adição apresentaram elevado rendimento de produção (100%), boas propriedades mecânicas, densidade, manuseabilidade e aspecto visual adequado para a produção em escala industrial e uso comercial. A bandeja controle e as produzidas com os maiores teores de bagaço (15 e 20%) apresentaram os menores rendimento de produção, com perdas de produção a partir de 25%.

As bandejas apresentaram expansão adequada e uma boa distribuição das fibras do bagaço de malte à matriz polimérica, evidenciado pela homogeneidade do material. A adição do bagaço tornou as bandejas mais escuras que as bandejas produzidas exclusivamente com amido, devido aos componentes do bagaço (lignina, açúcares redutores e proteínas).

As bandejas com adição de bagaço de malte quando armazenadas sob elevada umidade relativa (90%), apresentaram alta capacidade de sorção de água, sugerindo sua utilização como embalagens para produtos secos ou com baixa exsudação.

Estes resultados indicaram que o resíduo fibroso da indústria cervejeira apresenta elevado potencial de utilização como reforço em compósitos de amido quando empregado em baixas concentrações (5 e 10%).

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudos de processos e condições de tratamentos para as fibras do bagaço de malte que podem ser utilizadas como reforço em biocompósitos e a caracterização destes materiais.

Ampliar a caracterização do bagaço de malte quanto a sua composição em monossacarídeos, com potencial de aplicação em processos fermentativos.

Melhorar a resistência mecânica das bandejas e a redução na capacidade de absorção de água nesses materiais, buscando-se utilizar componentes hidrofóbicos para melhorar estas propriedades.

REFERÊNCIAS

ABAM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA. Disponível em: <<http://www.abam.org.br>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S., CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibers: a novel. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1468– 1475 2011.

ABRAPEX- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO POLIESTIRENO EXPANDIDO. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/06Reciclagem.html>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

ABRE-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGEM. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/index.php>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

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

ABIQUIM- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS QUÍMICAS. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

AGRONLINE. Disponível em: <<http://www.agronline.com.br>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

ALVES, V. D. **Produção e caracterização de biomateriais a partir de fibras naturais e amidos com polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT)**. 2207. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2007.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 12, de 1978. **D.O.** de 24/07/1978.

AOAC. **Official Methods of Analysis**. 14th ed. Washington, USA: Ass. Off. Analytical. Chem. 2003.

ASCHERI, D. P.; BURGER, M. C. DE M.; MALHEIROS, L. V.; OLIVEIRA, V. N. Curvas de secagem e caracterização de hiorolisados de bagaço de cevada. In: CBQ – CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47., 2007, Natal, RN. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/images/topo_area10.jpg>. Acesso em: 6 jun. 2011.

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.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Compostable Plastics (D-6400-99)**. Philadelphia: ASTM, 2002.

AVEROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming. **Starch/Stark**. v. 53, p. 368-371, 2001.

AVEROUS L., BOQUILLON N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111–122, 2004.

AWWA-APHA-WPCI. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**- 20th ed.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (caprolactona), acetato de celulose e suas blends. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p. 43-47, 2007.

BAÚ, T. R.; GARCIA, S.; IDA, E. I. Chemical and functional characterization of the soy, oats and wheat fibers. In: WORLD CONGRESS OF FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY, 16th IUFoST, 2012, Foz do Iguaçu. CD Room.

BAÚ, T. R.; SILVA, L. C.; GARCIA, S.; IDA, E. I. Propriedades funcionais tecnológicas das fibras de soja, aveia e trigo e produtos de soja com adição de fibras e fermentados com cultura de kefir. **Semina. Ciências Agrárias (Online)**, v. 33, p. 3093-3102, 2012.

BÉNÉZET, J. C.; DAVIDOVICA, A. S.; BERGERETA, A.; FERRY, L.; CRESPIY, A. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**. doi:10.1016/j.indcrop.2011.07.001, 2011.

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

BETANCUR-ANCONA, D.; PERAZA-MERCADO, G.; MOGUELORDOÑEZ, Y.; FUERTES-BLANCO, S. Physicochemical characterization of lima bean (*Phaseolus lunatus*) and jackbean (*Canavalia ensiformis*) fibrous residues. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 84, n. 2, p. 287-295, 2003.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. **Food Technology**, v. 46, n. 6, p. 98-109, 1992.

BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H. F. T., Spiess, W.E.L., Vos, G. (Ed.). Physical Properties of Foods. **Applied Science Publishers**, p. 27-41, 1984.

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

BROCHIER, M. A.; CARVALHO, S. Environmental, productive and economic aspects of use of brewery residue as food of lamb feedlots in finishing phase. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 33, n. 5, p. 1392-1399, 2009.

BRASIL. Instrução Normativa nº 13 de 29 de junho de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 30 de junho de 2005.

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

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

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. 2007. 107 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CEPEA - CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA Esalq/USP. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em: abr. 2013.

CEREDA, M. P. Resíduos da Industrialização da Mandioca no Brasil. São Paulo: **Editora Paulicéia**, 1994.

CEREDA, M. P. (Coord.) **Tecnologia, usos e potencialidades das tuberosas latino-americanas**. São-Paulo: Fundação Cargil, 2003. (Série Culturas de Tuberculosas Amiláceas Latino-Americanas, v. 3).

CHEN, J. Y.; PIVA, M.; LABUZA, T. P. Evaluation of water binding capacity (WBC) of food fiber sources. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 49, n. 1, p. 59-63, 1984.

CHIELLINI, E., CINELLI, P., IMAM, S.H., MAO, L. Composite films based on biorelated agro-industrial waste and poly(vinyl alcohol): preparation and mechanical properties characterization. **Biomacromolecules**, v. 2, p.1294–1300, 2001.

CHIELLINI, E. ;CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R.; Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress Polymer Science**, v. 28, p. 963–1014, 2003.

CHIELLINI, E., CINELLI, P., ILIEVA, V. I., IMAM, S. H., LAWTON, J. L., Environmentally compatible foamed articles based on potato starch, corn fiber, and poly(vinyl alcohol). **J. Cell. Plast.** v. 45, p. 17–32, 2009.

CHO, S. Y.; RHEE, C. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie**, v. 35, p. 151-157, 2002.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. **Fabricação de amido e sua utilização**. São Paulo: Secretaria de Indústria e Comércio, Ciência e Tecnologia, 1982.

CINELLI, P., CHIELLINI, E., LAWTON, J. L., IMAM, S. H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polym. Degrad. Stabil.** v. 91, p. 1147–1155, 2006.

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

CURVELO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F. AGNELLI, J. A. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p.183-188, 2001.

DAVIS, G.; SONG, J. H. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 147–16, 2006.

DA RÓZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado. **Anais...** Gramado, 2001.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable Foams Based on Starch, Polyvinyl Alcohol, Chitosan and Sugarcane Fibers Obtained by Extrusion. **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v. 54 n. 5, p. 1043-1052, 2011.

DRAGONE, G.; ALMEIDA E SILVA, J. B.; SILVA, D. P., L. Elaboración de cervezas em Brasil: processo de altas densidades. **Industria de Alimentos**, v. 5, p. 44-46, 2002.

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, London**, v. 124, n. 2, p. 411-421, 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa Trigo. Disponível em: <<http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/cevada/>>. Acesso em: 1 dez. 2012.

FADEL, J. G. Quantative analyses of selected plant by-product feedstuffs, a global perspective. **Animal Feed Science and Technology**, v. 79, p. 255-268, 1999.

FAMÁ, L., GERSCHENSON, L., GOYANES, S. Starch–vegetable fibre composites to protect food products. **Carbohyd. Polym.**, v. 75, p. 230–235, 2009.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552–1596, 2012.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

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

GARROTE, G.; DOMINGUES, H.; PARAJO, J. C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. **Journal of Chemical Technology and Biotechnololy**, v. 74, n. 11, p. 1101–1109, 1999.

GIRIO, F. M.; FONSECA, C.; CARVALHEIRO, F.; DUARTE, L. C.; MARQUES, S.; BOGEL-LUKASIK, R. Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4775–4800, 2010.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p.206-211, 1993.

GLENN, G .M. e ORTS, W. J. Properties of starch-based foam formed by compression/explosion processing. **Industrial Crops and Products**. v. 13, p. 135–143, 2001.

GLENN G. M.; ORTS W. J.; NOBES G.A.R., Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process. **Industrial Crops and products**., v, 14, p. 201-212, 2001.

GOULD, J. M.; GORDON, S. H.; DEXTER, L. B.; SWANSON, C. L. Biodegradation of starch-containing plastics. **ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.**, v. 433, p. 65-75, 1990.

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

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K. G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 130–138, 2010.

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

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

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

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

HULLEMAN, S. H. D., KALISVAART, M. G., JANSSEN, F. H. P., FEIL, H., Vliegenthart, J.F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos químicos e físicos para análises de alimentos. 3. ed. São Paulo: IAL, 1985.

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.

KARLESKIND, D.; LAYE, I.; MORR, C.; SCHENZ, T. Emulsifying properties of lipids-reduced and calcium-reduced whey protein concentrates. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 1, p. 54–58, 1996.

KUNZE, W., MIETH, H.O. (Ed.), *Technology brewing and malting international* Edition. VLB, Berlin. 1996.

LAWTON, J. W.; SHOGREN, R. L.; TIEFENBACHER, K. F. Effect of batter solids and starch type on the structure of baked starch foams. **Cereal Chemistry**, v. 76, p. 682–687, 1999.

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

LIMA, S. L. T. Reciclagem e biodegradação de plásticos. **Revista Científica do IMAPES**, v.1, p.28-34, 2004.

LINKO, M.; HAIKARA, A.; RITALA, A.; PENTILÄ, M. Recent advances in malting and brewing industry. **Journal of Biotechnology**. v. 65, p. 95-98, 1998.

LISBOA, C. G.; BUCHERIDGE, M. **Parede celular**. 2008. Disponível em: <<http://felix.ib.usp.br/pessoal/marcos/fisio2008/PDF/PDF%20TEORICA/Parede%20celular.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2011.

LÓPEZ, G.; ROS, G.; RINCON, F.; PERIAGO, M. J.; MARTÍNEZ, M. C.; ORTUÑO, J. Relationship between physical and hydration properties of soluble and insoluble fiber of artichoke. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 44, n. 9, p. 2773-2778, 1996.

LUI, W. B.; PENG, J. Composition optimization of extruded starch foams using response surface methodology. **Packaging technology and science**, v. 17, n. 6, p. 295-305, 2004.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 1348–1368, 2009.

MAGALHÃES, M. A. **Tempo de degradação de materiais descartados no meio ambiente**. Viçosa, MG. Disponível em: <<http://www.redeambiente.org.br/Opiniaio.asp?artigo=147>>. Acesso em: 6 jun. 2011.

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

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARTIZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.453-460, 2006.

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

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, 2010b.

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 Product**. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop>>.

MENEGASSI, B.; LEONEL, M.; MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. Efeito de parâmetros de extrusão na cor e propriedades da pasta da farinha de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 6, p. 1780-1792, Nov./dez., 2007.

MILLER, G., Use of dinitrosalicilic acid reagent for determination of reducing sugars. **Analytical Chemistry**, v.31, p. 426-428, 1959.

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.

MULLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

MULLER, C.M.O.; LAURINDO, J.B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1328-1333, 2009.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grains: generation, Characteristics and potencies' applications. **Journal of CentralScience**, v. 4, p. 1-14, 2006.

NABAR, Y.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P.; NARAYAN, R. Production of Starch Foams by Twin-Screw Extrusion: Effect of Maleated Poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a Compatibilizer. **Biomacromolecules**, v. 6, p.807-817, 2005.

NAVES, L. P.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D. Nutrientes e propriedades funcionais em sementes de abóbora (*Cucurbita maxima*) submetidas a diferentes processamentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 30 (Supl.1): 185-190, maio, 2010.

NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All-cellulose Composite. **Macromolecules**, v. 7, p. 7683–7687, 2004.

OKEZIE, B. O.; BELLO, A. B. Physicochemical and functional properties of Winged bean flour and isolate compared with soy isolate. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 53, n. 2, p. 450-454, 1988.

OLIVEIRA, M. A. O.; CEREDA, M. P. Pós-colheita de pêssegos (*Prinus persica* L. Bastsch) revestidos com filmes a base de amido como alternativa à cera comercial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 28-33, 2003.

ORLIAC, O. et al. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. **Industrial Crops and Products**, v.18, p.91-100, 2003.

PADILLA, F. C.; ALVAREZ, M. T.; ALFARO, M. J. Functional properties of barinas nut flour (*Caryodendron orinocense* Karst., Euphorbiaceae) compared to those of soybean. **Food Chemistry**, Amsterdam, v. 57, n. 2, p. 191-196, 1996.

PLASTIVIDA – INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. Disponível em: <www.plastivida.com.br>. Acesso em: 6 jun. 2011.

PLASTIVIDA - INSTITUTO SÓCIO AMBIENTAL DOS PLÁSTICOS. Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/2009/pdfs/IRmP/Apresentacao_IRMP2011.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2012.

PARRA, D. F. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, v. 58, p. 475–481, 2004.

PELIZER, L. H. Utilização de resíduos agro-industriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology Management & Inovation**, v. 2, n. 1, p.118-125, 2007.

PETERSEN, K., NIELSEN, P., BERTELSEN, G., LAWTHORP, M., OLSEN, M., NILSSON, N., MORTENSEN, G. Potential of biobased materials for food packaging. **Trends Food Sci. Technol.**, v. 10, p. 52–68, 1999.

PHOTAN, L. A.; THOMAS, S. Effect of hybridization and chemical modification on the water-absorption behavior of banana fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 3856-3865, 2004.

RIBEIRO, S. C. A.; RIBEIRO, C. F. A.; PARK, K. J.; ARAUJO, E. A. F.; TOBINAGA, S. Alteração da cor da carne de (*Hypophthalmus edentatus*) desidratada osmoticamente e seca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 9, n. 2, p. 125-135, 2007.

ROBERTSON, J. A.; MONREDON, F. D.; DYSELER, P.; GUILLON, F.; AMADO, R.; THIBAUT, J. F. Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: a european collaborative study. **LWT - Food Science and Technology**, v. 33, p. 72-79, 2000.

ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; CURVELO, A. A. S; ARAÚJO, G. T.; Resumos do 5th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Paraná, Brasil, 1997.

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

ROCHA, A. J. Papel vs. Plástico. A batalha da proteção do ambiente. **Revista Ciências**, n. 14, mar./abr. 2000.

ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. **Paper and Composites from Agro-Based Resources**. New York: **Lewis Publishers**, 1997.

ROUILLY, A. et al. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. **Bioresource technology**, v. 97, p. 553-561, 2006.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Londrina, 2007. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina.

SALAME, M. *Barrier polymers*. In: BAKER, M. **The Wiley encyclopedia of packaging technology**. New York, USA: Wiley, 1986. p. 48-54.

SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C. R; ORTIZ, S. E. M.; 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.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SANTOS, M., JIMÉNEZ, J. J., BARTOLOMÉ, B., GÓMEZ-CORDOVÉZ, C., DEL NOZAL, M. J. Variability of brewers' spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, p. 17–21, 2003.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005. 58 p.

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

SATYANARAYANA, K. G. Biodegradable polymer composites based on brazilian lignocellulosic. **Revista Matéria**, v. 15, n. 2, p. 88–95, 2010.

SCHMIDT, V. C. R. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir da fécula de mandioca, calcário e fibra de celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2006.

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.

SEIBEL, N. F.; 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**, v. 12, n. 2, p. 113-122, 2009.

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

SHAMANTHAKA SASTRY, M. C.; NARASINGA RAO, M. S. Binding of chlorogenic acid by the isolated polyphenol-free 11s protein of sunflower (*Helianthus annuus*) seed. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, n.12, p. 2103–2110, 1997.

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

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**, v. 28, p. 79-88, 2007.

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

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; TIEFENBACHER, K. F.; Chen, L.; Starch poly (vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process. **J Appl Polym Sci**; v. 68, p. 2129-2140, 1998a.

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, 1998b.

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

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

SIMPESC – Sindicato da Indústria de Material Plástico no Estado de Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.simpesc.org.br>>. Acesso em: 9 jun. 2011.

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

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

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute and flax reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, p. 1-11, 2004.

SPIESS, W. E. L., WOLF, W. R. The results of the cost 90 project on water activity. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, F.B.; MEFFERT, M. F.; SPIESS, W. E. L.; Vos, G. **Physical properties of Foods**. London (UK): Applied Science Publishers, 1983. p. 65-91.

STEINMACHER, N. C.; HONNA, F. A.; GASPARETTO, A. V.; ANIBAL, M.; GROSSMANN, M. V. E. Bioconversion of brewer's spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making. **Food Science and Technology**, v. 46, p. 542-547, 2012.

STEVENS, E. S., KLAMCZYNSK, A., GLENN, G. M. Starch–lignin foams. **Express Polymer Letters**, v. 4, p. 311-320, 2010.

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

TIEFENBACHER, K. F. Starch-based foam materials: use and degradation properties. **Journal of Macromolecular Science: Pure Applied Chemistry**, Lowell, v. 30, n. 9-10, p. 727-731, 1993.

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

TRONC, E.; ESCOBAR, C. A. H.; GÓMEZ, R. I.; MONJE, A. E., BOLAÑOS, J. N.; CONTRERAS, E. A. Z. Blue agava fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 245–255, 2007.

TSAI, J. **Starch products with improved flexibility/compressibility and the method of preparation thereof**. US patent no 746958, 1998.

UPDEGRAFF, D. M. Semi-micro Determination of Cellulose in Biological Materials. **Analytical Biochemistry**, v. 32, p. 420-424, 1969.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 1, p. 11-22, 1996.

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

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

VERCELHEZE, A. E. S. **Desenvolvimento de bandejas biodegradáveis de amido de mandioca, fibras de bagaço de cana-de-açúcar e nanoargilas pelo processo de termoformagem**. 2011. 132 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTONIA, L. H.; 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.

VIEIRA, A. A.; BRAZ, J. M. Bagaço de Cevada na Alimentação Animal. **Revista Eletrônica Nutrime**, v. 6, n.3, p. 973-979, 2009.

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

VICENTINI, N. M.; CASTRO, T. M. R.; CEREDA, M. P. Influência das películas de fécula de mandioca na qualidade pós-colheita de frutos de pimentão (*Capsicum annum* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 1, p. 127-130, 1999.

XU, Y., HANNA, M. A. Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethylene adipate-co terephthalate). **Carbohydr. Polym.**, v. 59, n.4, p. 521-529, 2005.

ZHANG, Y.;YANFUL, E.; BASSI, A. S. A review of plastic waste biodegradation. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 5, n. 4, p. 243-250, 2005.

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

ZOBEL, H. F. Molecules to Granules: comprehensive starch review. **Starch/Starke**, v. 40, p. 44-50, 1988.

ANEXOS

ANEXOS

Biodegradable baked foams based on cassava starch and malt bagasse

Léa R. P. F. Mello^a and Suzana Mali^{a}*

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

Abstract

Biodegradable foams based on cassava starch and malt bagasse (fibrous residue of the brewing industry) were produced using a baking process and then these foams were characterized according to their microstructure, physical and mechanical properties, and water sorption capacity. The foams were prepared using different levels of malt bagasse (0 to 20%(w/w)). The obtained trays had thicknesses between 2.16 and 2.24 mm, density values between 0.415 and 0.460 g/cm³ and a yellowish aspect. There was a good distribution of the malt bagasse throughout the polymeric matrix. The water sorption isotherms showed that the increase in equilibrium moisture content of the samples was more pronounced at high water activity (> 0.75). The tensile strength values decreased significantly when the foams were stored at 90% of relative humidity, due to the plasticizing effect of water. Addition of fibers also increased the water absorption capacity of the trays.

Keywords: Biodegradable trays. Lignocellulosic fibers. New materials.

* To whom correspondence should be addressed: Tel: +55 43 3371-4270, Fax: +55 43 3371-4054, E-mail: smali@uel.br

1. Introduction

The high consumption of petroleum-based plastic packaging has become a major environmental problem in recent years, due to their source to be nonrenewable and especially the non-biodegradability of these materials, causing extensive damage to the environment. Expanded polystyrene (EPS) is the material most used in trays for storing food, due to high strength, low density and low cost, however, this packaging material is petroleum-based and may require several years to degrade (Glenn and Ortis, 2001; Mali et al. 2010, Vercelheze et al. 2012).

The development of biodegradable packaging obtained from renewable sources is an alternative to the use of conventional plastics derived from petroleum. Starch has been widely used to produce biodegradable materials because of its abundant, renewable source, low cost, low density, low toxicity and biodegradability (Stevens et al. 2010). However, materials produced exclusively from starch have some problems, including poor mechanical properties and hydrophilicity, being necessary to use plasticizers and additives to improve its physicochemical properties (Mali et al. 2010).

Agro-industrial residues are emerging as promising substitutes to conventional plastics. The appropriate use of these wastes helps minimize problems environmental and energy also can generate relevant products with applications in industry pharmaceutical and food (Chiellini et al. 2009). The use of lignocellulosic fibers as reinforcement in polymeric matrix is interesting because it reduces the rigidity and improves the biodegradability of the material. Several studies have shown that the use of natural fibers improve the physical and mechanical properties of starch-based packaging (Carr et al. 2006; Mali et al. 2010; Muller et al. 2009; Salgado et al. 2008). This behavior is attributed to the reinforcing character of the

cellulose fibers due to structural similarity with the starch, which allows for a strong bond between the polymeric matrix and fiber (Curvelo, Carvalho, Agnelli, 2001).

Brazil has great availability of renewable natural resources, which can be used as matrix and reinforcing materials in the development of biodegradable polymeric materials. They include several types of starches (cassava, maize, potato, wheat, soy), natural rubber, fiber, banana, coconut, sugarcane bagasse, sisal, cotton (Satyanarayana et al. 2009) and others, such as the malt bagasse, the brewing industry fibrous waste, which has not yet been studied for this purpose.

Thus, the objectives of this work were to determine the chemical composition of malt bagasse, to investigate the use of a baking process for the preparation of biodegradable trays based on cassava starch and malt bagasse, and to study the effects of this agro-industrial waste on the microstructural, physicochemical and mechanical properties of the produced trays.

2 Material and Methods

2.1 Material

Cassava starch (19% amylose) was provided by Yoki Alimentos S.A (Paraná, Brazil). Malt bagasse was kindly provided by Microcervejaria Fábrica 1 (Paraná, Brazil), and was dried and milled to yield particles < 0.30 mm. Glycerol, magnesium stearate and guar gum were purchased from Synth (Labsynth, Sao Paulo, Brazil). The centesimal composition of the malt bagasse was carried out following AOAC methods (2003).

2.2 Methods

2.2.1 Tray manufacturing by baking

The starch trays were manufactured using different formulations, which were based on previous investigation (Vercelheze et al. 2012). The malt bagasse addition ranged from 0 to 20 g/100 g of solids. All formulations are shown in Table 1.

To prepare each formulation (Table 1), the indicated amounts of starch, malt bagasse, water and other additives (1% w/w magnesium stearate and 1% w/w guar gum) were mixed for 5 min with a mechanical stirrer in mixer (Fisaton 715 -Brasil), and glycerol (5% w/w for Control foams and 10% w/w for all the other formulations) was then added. After stirring for 5 min, 80–95 g of each formulation was homogeneously layered onto a 235-mm long, 180-mm wide and 20-mm deep Teflon mold with a 1.0-mm thick metallic guide. A Teflon lid was placed over the mixture, and thermopressing was applied with a hydraulic press (JOMAQ – São Paulo – Brazil) equipped with an electric heating system, Pt100 temperature sensor and a PID (proportional-integral-derivative) controller. One pressing step was performed at 150-160 °C for 7 min and 100 bar. Finally, the trays were removed from the press, liberated from the mold and stored for 4 days at 25 °C and 58% relative humidity before characterization.

2.2.2 Tray characterization

2.2.2.1 Production yield

The production yield is an indicative of the efficiency of the process for each formulation. Trays of each formulation were produced separately over a period of 6 h, and the production yield was calculated as the percentage of complete trays produced.

2.2.2.2 Thickness

The tray thickness was measured with a manual micrometer (Mitutoyo, Japan). For each formulation, the reported value is the average of 3 measurements from 10 tested samples.

2.2.2.3 Density.

The density (g/cm^3) was calculated as the relationship between mass (g) and volume (cm^3) of each sample (Shogren et al., 1998). Density tests were performed with rectangular strips measuring 100 mm by 25 mm. Each sample was weighed and the volume was calculated by multiplying the length, width and thickness together. The reported values were the averages of 10 samples that were measured for each formulation.

2.2.2.4 Scanning electron microscopy (SEM).

SEM analyses were performed with a FEI Quanta 200 microscope (Oregon, USA). The foam pieces were mounted for cross-section visualization on bronze stubs using double-sided tape. The surfaces were then coated with a thin gold layer (40–50 nm). To obtain the cross-sectional specimens, the samples were immersed into liquid nitrogen before sectioning, which prevented deformation. All samples were examined using an accelerating voltage of 20 kV.

2.2.2.5 X-ray diffraction.

The samples were finely powdered (particles < 0.18 mm) and the analysis was performed with a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (Netherlands) using copper $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), a voltage of 40 kV and operation current of

30 mA. Analyses were performed between $2\theta = 5^\circ$ and $2\theta = 50^\circ$. All assays were performed with ramping at $1^\circ/\text{min}$.

2.2.2.6 Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR).

To verify the occurrence of interaction between molecules of the cassava starch and malt bagasse, the foams were evaluated by FT-IR. For this analysis, the samples were finely powdered (particles < 0.18 mm) and then were mixed with potassium bromide and compressed into tablets. The FT-IR analyses were carried out with a Shimadzu FT-IR-8300 (Japan), which has a spectral resolution of 4 cm^{-1} and a spectral range of $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

2.2.2.7 Water absorption capacity

Samples measuring 2.5 cm by 2.5 cm were weighed and soaked in distilled water for 1, 5, 10, 20 and 30 min. After removing the excess water with tissue paper, the samples were weighed again. The quantity of absorbed water was calculated as the weight difference and expressed as mass of the absorbed water per mass of the original sample (ABNT, 1999). The reported values are the mean values of five different measurements of each formulation.

2.2.2.8 Water sorption isotherms.

Samples of the trays, cassava starch and malt bagasse (0.5 g) were weighed and pre-dried for 15 days over anhydrous calcium chloride. The specimens were then placed over saturated salt solutions in separate desiccators (0.11, 0.33, 0.58, 0.75 and 0.90) and held at 25°C , (Rockland, 1960). Each specimen was weighed at regular intervals (a minimum of 6 h and a maximum of 12 h). When two equal

consecutive measurements had been recorded, it was assumed that an equilibrium weight had been reached. Under the above conditions, an equilibration period of 14 days was sufficient to establish the equilibrium weights of the samples. The equilibrium moisture content was calculated as the mass increase of the dried sample following equilibration at the given RH. The sample dimensions (width, length and thickness) were recorded at the initial and final incubation times (14 days) for each RH condition. GAB (Guggenheim–Anderson–de Boer) model was used to fit starch foam sorption isotherm data, and monolayer values were calculated from the equations (Bizot, 1984). GAB isotherm model can be expressed as follows: $M = m_0 C K a_w / (1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)$, where M is the equilibrium moisture content at given water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water/g solids), and C and K are GAB constants.

2.2.2.9 Mechanical properties

A texture analyzer model Brookfield Texture Pro CT3 (U.S.A) with a 25-N load cell was used to determine the mechanical properties of the foam samples by means of tension tests, according to Salgado et al. (2008), Schmidt and Laurindo (2010), and in conformity with ASTM D828-97. Tensile tests were performed with strips measuring 100 mm by 25 mm, with an initial grip separation of 80 mm and with a crosshead speed of 2 mm/s. Stress–strain curves were recorded during extension, and the values of stress and strain at break were located. Each formulation was assayed 10 times, and the reported values are the averages of each of the 10 sample assays.

2.2.3. Statistical analysis

Analysis of variance (ANOVA) and Tukey's mean comparison test ($p \leq 0.05$) were performed with Statistica software version 7.0 (Statsoft, Oklahoma – USA).

3 Results and discussion

3.1 Chemical composition of malt bagasse

The malt bagasse used in this work showed the following centesimal composition: 2.78% of ash, 5.34% of moisture, 4.44% of fat, 13.60% of protein and 73.84% of carbohydrate. The malt bagasse showed high levels of total dietary fibers (63.84%), and most of them was insoluble fibers (61.83%), which had 12.29% of cellulose, 26.13% lignin and 23.41% of hemicellulose. These results are similar to the results reported by Mussato et al. (2006), which obtained approximately 17% cellulose, 28% lignin, 28% hemicellulose, and also Steinmacher et al. (2012), which obtained 11.35% cellulose, 24.05% lignin and 28.97% hemicellulose. Steinmacher et al. (2012) reported higher levels of total protein (22.4%), lipids (4.96%), ash (4.06%) and total dietary fiber (67.90%). According to Santos et al. (2003), such variation in the composition of the malt bagasse is due to the variety, harvest time and conditions for malting barley and also on the quality and type of adjunct added in the fermentation process characteristic of each brewing industry.

3.2 Baking process

Limited concentrations of each component used for trays production (Table 1) were chosen on the basis of previous results (Vercelheze et al. 2012), and all formulations used in this study resulted in well-shaped trays lacking in evident cracks (Fig.1). The magnesium stearate was added to prevent the starch foam sticking to

the mold and the guar gum was added to prevent solid separation (Salgado et al., 2008; Shogren et al., 1998). Glycerol was used as a plasticizer and the difference between control sample (5% w/w) and all the other samples added with malt bagasse (10% w/w) was based on rheological properties of starch pastes. The employed levels were determined in preliminary studies (Vercelheze et al. 2012) and corresponded to the maximal content that produced homogeneous dispersions and complete trays for each formulation.

The volume water was a important factor for each formulation, was observed that for the higher malt bagasse concentration, greater the amount of water was required to maintain the fluidity of the starch paste (Table 1) (Seibel, Beléia, 2009; Vázquez-Ovando et al. 2009). Production losses of the formulations developed ranged from 0 to 38%. The best results were obtained for samples F5 and F10, 100% yield. The control, F15 and F20 samples, showed yield of 75, 70 and 62%, respectively (Table 2).

3.3 Thickness and density

The thickness is used as a parameter indicative of uniformity and reproducibility of the process conditions (Cuq et al. 1996). The thickness of the foams ranged from 2.16 to 2.24 mm (Table 2), and the formulations did not affect significantly the thickness (Tukey test, $p \leq 0.05$).

The foams density ranged from 0.415 to 0.460 g/cm³ (Table 2) and malt bagasse addition did not affect the final density (Tukey test, $p \leq 0.05$). Density values obtained in this study were higher than the values of expanded polystyrene, (0.06 g/cm³) (Glenn et al. 2001; Shey et al. 2006), higher than the values obtained for foams produced with cassava starch, sugarcane bagasse fibers and polyvinyl alcohol

(0.20 to 0.33 g/cm³) (Mali et al. 2010), and also higher than the values obtained for foams produced with starch, sugarcane bagasse fibers and nanoclays (0.19 to 0.29 g/cm³) (Vercelheze et al. 2012). However, were lower than those reported by Salgado et al. (2008) for cassava starch foams produced with fibers cellulose and sunflower protein isolate (0.456 to 0.587 g/cm³). The high amounts of proteins present at malt bagasse may have contributed to the increase density of this study.

3.5. Scanning electron microscopy

The scanning electron micrographs of the tray cross-sections are presented in Fig. 2 and show the sandwich-type structure of the foams; this structure includes dense outer skins that enclose small cells (i.e., the surface of the foam). The interior of the foams reported here had large cells with thin walls; this type of structure has also been reported by Cinelli et al. (2006) in their study on foams of potato starch and corn fiber. This structure is similar to the foams of cassava starch, nanoclays and sugarcane bagasse fibers that were reported by Vercelheze et al. (2012).

There was a good distribution of the malt bagasse throughout the polymeric matrix, indicating the homogeneity of the material and also good expansion observed with formation of large air cells, but not uniformity. These images are consistent with the results found by Salgado et al. (2008), to produce starch trays and fibers observed fibers homogeneously distributed throughout the material in concentrations of up to 20%.

3.6. Crystallinity

Fig. 3 shows the XRD patterns of the native cassava starch, malt bagasse and starch foams. According to literature data (Buléon et al. 1998; Huang et al. 2007;

Zobel, 1988), cassava starch has a C-type crystallinity with peaks at $2\theta = 15.3^\circ$; 17.3° ; 18.3° , 22° e 23.5° . These peaks can be seen in Fig. 3, which displays a diffractogram of cassava starch. However, these peaks disappeared in the foam specimens; this was a consequence of the gelatinization that occurred during the baking process, which resulted in semicrystalline materials whose diffraction tendencies dominate in the amorphous region.

The peak related at $2\theta = 20.9^\circ$, which appeared in the sample of bagasse (Fig. 3) even discrete, can be attributed to the structure of the native cellulose (Nishino et al. 2004). According Guimaraes et al. (2010), Mulinari et al. (2009) the peak at 22° is characteristic of the presence of cellulose. The protein content (13.60%) contributed to the amorphous characteristic of the spent grain, proteins result in a little organized matrix of large structural complexity and makes the process of molecular arrangement is more difficult, resulting in materials with lower capacity crystallization.

3.7 Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR)

All spectra of the foam specimens, starch and malt bagasse (Fig. 4) showed a wide absorption band at 3400 cm^{-1} , which corresponds to O–H bond stretching. The presence of this band may indicate the existence of H-bonding interactions between the foam components during the manufacturing process (Tronc et al. 2007). In the 2920 cm^{-1} region, there is a band due to stretching related to C – H groups, while the angular vibrations H-C-H and C-O-H are conjugate appearing as weak and broad peaks in the region of $1440\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ (Matsuda et al. 2012; Tronc et al. 2007; Verdelheze et al. 2012), present in all spectra observed in this study.

All formulations showed bands around 1654-1645 cm^{-1} . This band is associated with the angular O-H bending of water molecules, which indicates the presence of intermolecular hydrogen interactions between the water with the components of the formulations (starch, fiber and glycerol).

The trays with malt bagasse (F5, F10, F15 and F20) showed peaks associated with the C-O stretching which occurred about 1027 cm^{-1} , suggesting that the hydrogen bonding of the starch molecules was weakened during processing trays, favoring the interactions between the components of the formulation (Huang et al. 2004). The trays also showed peaks between 1395-1377 cm^{-1} and 669-580 cm^{-1} . According Mulinari et al. (2009), these bands are related to the cellulose molecule of C-O and C-OH out of plane bending of cellulose, respectively.

3.8 Water absorption capacity

The absorption capacities of the samples starch foams, following 1 min of immersion in water ranged from 42.2 ± 7.04 to 58.67 ± 16.67 g/100 g of solids. Following 30 min of immersion, the absorption capacities of the samples obtained an increase between 159.21 ± 22.85 e 212.34 ± 58.05 g/100 g of solids. These results are similar to those reported by Matsuda et al. (2012) that worked with foams of cassava starch and organically modified nanoclays.

The sample F5 (Fig. 5) showed the lowest water absorption compared to other formulations with added fibers at all time intervals. The largest water absorption capacity was observed following 20 min of immersion (Fig.5) to the sample F15 (227.16 ± 34.02 g/100 g solids). This behavior absorption shown by the trays can be attributed to material expansion that occurred during processing. According Sjoqvist et al. (2010), the porosity of foams enhances capacity to absorb water through of the

avoid spaces (pores), or an increase contact area increases the potential sorption water through the material.

The results showed that both the absence and excess fibers may lead to the higher water absorption capacity of the material. Fig.5 presents a tipping point in control and F20 sample, which reflects both samples, did not saturated water absorption capacity following 30 min of immersion, which indicates the presence of free hydroxyl groups in the material.

The fiber reinforced foams produced in this study showed a higher water absorption capacity than the control samples (Fig.5). Observed saturation water absorption in F5, F10 and F15 after 20 min of immersion, possibly due to the hydrophilic nature of the fibers. According Pothan (2004), polymers reinforced with natural fibers showed an increase in the water absorption capacity (due the hydroxyl groups present in cellulose and hemicellulose), when compared with the polymer alone. These results agree with Vercelheze et al. (2012), which worked with sugarcane bagasse fibers as reinforcement in baked foams based on cassava starch, had larger values of water absorption capacity, compared with the control samples.

3.9 Water sorption isotherms

As observed in Fig. 6, all foams presented similar sigmoidal isotherm patterns, that is, the equilibrium moisture content of the samples increased with increasing water activity, but the increase in the equilibrium moisture was more pronounced when the samples had A_w above 0.75. This behavior is interesting because the main problem with these materials is their sensitivity to moisture (Mali et al. 2006; Salgado et al. 2008).

The control sample produced exclusively with starch showed higher water absorption at lower A_w (0.11 to 0.33) and lower water absorption at 0.90 A_w , opposite behavior observed in the samples with added fiber, which showed sorption isotherms between 2.48 and 26.05 g water/100 g solids in RH between 11% and 90%, respectively. These results are in accordance at reports for Berkun et al. (2008) which the sorption curves of cellulosic materials show a low moisture reduction under reduced water activity and an exponential increase raises as the water activity.

The parameter values calculated GAB for the starch, malt bagasse and the trays are shown in Table 2. The sample F10 showed lower monolayer values (0.049 g/g) and higher was observed for F5 and F20 (0.053 g/g). The monolayer value indicates the maximum amount of water that can be adsorbed in a single layer per gram of dry matter, that is, a measure of the number of sorbing sites in the water sample (Strauss et al. 1991). This result may indicate that the incorporation of lignocellulosic fibers in starch matrix can lead to decreased hygroscopicity these materials, but when placed in excess, can increase your sensitivity to moisture.

3.10 Mechanical properties

When the trays were stored at 33% RH, the addition of malt bagasse increased significantly the stress at break up to 10% level (formulation F10), and from 15% bagasse, the stress at break values were similar to control (Table 3). When the samples were stored under 58% RH, the addition of bagasse led to decreased of stress at break only tray F20 (20% bagasse), other formulations showed similar values to the control (Table 3). Under 90% RH, the addition of bagasse increased the stress at break of the all formulations compared to the control (Table 3).

The trays control, F15 and F20 showed values of stress at break stable when stored between 33 and 58% RH (Table 3), but these values decreased significantly when the samples were stored at 90% RH. The samples F5 and F10 showed that the stress at break values were decreased with increasing RH storage (Table 3), with lower values of all formulations were under 90% RH. The hydrophilicity of starch molecules favors the formation of hydrogen bonds with the water, which acts as a plasticizer. Thus, the water leads to increased molecular mobility of amorphous and partially crystalline polymers, which increases the free volume between the molecules, which is reflected in decreased mechanical strength of these materials (Mali et al. 2005).

The stress at break values of the trays produced in this work stored at 58% RH varied between 10.37 and 12.92 MPa. These results are superior to the values obtained by Schmidt and Laurindo (2010), to produce cassava starch trays and cellulose fibers (5%) obtained stress at break values of 3.03 MPa, that is higher than expanded polystyrene trays (1.49 MPa) analyzed by Schmidt and Laurindo (2010).

The addition of malt bagasse did not affect the strain at break values of the samples, except at 90% RH, which increased significantly the strain at break of trays (Table 3). The highest values of strain at break were obtained when the samples were stored at 90% RH, confirming the plasticizing effect of water. These results are similar to reported by Lawton, Shogren and Tiefenbacher (2004) that obtained strain at break percentages above 30% corn starch foam and fiber Aspen (15%), stored at 90% RH.

4 Conclusions

The malt bagasse used in this study showed higher fibers content (63.84%) and protein (13.60%). The majority of the fibers is of the insoluble type (61.83%), with 12.29% cellulose 26.13% lignin and 23.41% hemicellulose. The biodegradable trays produced with addition of malt bagasse, especially those produced with 5 to 10%, had high production yield (100%), good mechanical properties, density, visual appearance and handling characteristics. However, the control and trays produced with high levels of bagasse (15 and 20%) had a lower production yield, with losses above 25%. In addition, the trays showed adequate expansion and homogeneity, with good distribution of malt bagasse into the polymeric matrix. When the trays were stored under 90% of relative humidity, they trays showed high water sorption capacity and low values of stress at break, suggesting use as packaging for dry or with low exudation. This study indicated that the fibrous residue from the brewing industry has a high potential for use as reinforcement in starch composites when employed at low concentrations (5 and 10%).

Acknowledgment

The authors wish to thank the Araucaria Foundation (Fundação Araucária) of Brazil for financial support.

References

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR NM-ISO 535 - Paper and board - Determination of water absorptiveness - Cobb method, 1999.
- AOAC.,2003. **Official Methods of Analysis**. 14th ed. Washington, USA: Ass. Off. Analytical. Chem. 2003.

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.

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.

Bizot, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. In: Jowitt, R., Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.T., Spiess, W.E.L., Vos, G. (Eds.), *Physical Properties of Foods*. **Applied Science Publishers**, p. 27-41, 1984.

Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

Carr, L. G.; Ponce, P.; Parra, D.; Lugao, A. B.; Buchler, P. M. Influence of fibers on the mechanical properties of starch-foams based for thermal pressed products. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 14, p. 179-183, 2006.

Chiellini, E., Cinelli, P., Ilieva, V. I., Imam, S.H., Lawton, J.L., Environmentally compatible foamed articles based on potato starch, corn fiber, and poly(vinyl alcohol). **J. Cell. Plast.** 45, 17–32, 2009.

Cinelli, P., Chiellini, E., Lawton, J.L., Imam, S.H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polym. Degrad. Stabil.** 91, 1147–1155, 2006.

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

Curvelo, A. A. S.; Carvalho, A. J. F. Agnelli, J. A. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p.183-188, 2001.

Glenn, G. M., Orts, W. J. 2001. Properties of starch-based foam formed by compression/explosion processing. **Industrial Crops and Products**. v. 13, 135–143, doi:10.1016/S0926-6690(00)00060-1.

Glenn G. M.; Orts W. J.; Nobes G.A.R., Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foams made by a baking process: **Industrial Crops and products.**, v, 14, p. 201-212, 2001.

Guimarães, J. L.; Wypych, F.; Saul, C. K.; Ramos, L. P.; Satyanarayana, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 130–138, 2010.

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

Huang, J.; Schols, H. A.; Van Soest, J. J. G.; Jin, Z.; Sulmann, E.; Voragen, A. G. J. Physicochemical properties and amylopectin chain profiles of cowpea, chickpea and yellow pea starches. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1338-1345, 2007.

Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; Tiefenbacher, K. F. Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams. **Industrial Crops and Products** v.19 p. 41–48, 2004.

Mali, S.; Sakanaka, L.S.; Yamashita, F.; Grossmann, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v.60, p.283-289, 2005.

Mali, S.; Grossmann, M.V.E.; Garcia, M.A.; Martino, M.N.; Zartizky, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.453-460, 2006.

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.

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 Product**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.032>. 2012.

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.

Muller, C.M.O.; Laurindo, J.B.; Yamashita, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch based films. **Food Hydrocolloids**, v.23, p.1328-1333, 2009.

Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. Brewers'spent grains: generation, Characteristics and potencies' applications. **Journal of CentralScience**. v. 4, p. 1-14, 2006.

Nishino, T.; Matsuda, I.; Hirao, K. All-cellulose Composite. **Macromolecules**, v.7, p.7683–7687, 2004.

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. **Anal. Chem.** 32, 1375-1376, 1960.

Salgado, P. R.; Schmidt, V. C. R; Ortiz, S. E. M.; 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.

- Santos, M., Jiménez, J.J., Bartolomé, B., Gómez-Cordovéz, C., Del Nozal, M. J. Variability of brewers' spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, p. 17–21, 2003.
- Satyanarayana, K. G.; Arizaga, G. G. C.; Wypych, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982–1021, 2009.
- Schmidt, V. C. R.; Laurindo, J. B. 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^o, 1, p 185-192, 2010.
- Seibel, N. F.; 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**, v. 12, n. 2, p. 113-122, 2009.
- Shey, J.; Imam, S. H., Glenn, G. M., ORTS, W. J. Properties of baked starch foam with natural rubber latex. **Ind. Crops Prod.** v. 24, p. 34-40, 2006.
- Shogren, R.L.; Lawton, J.W.; Doanne, W.M.; Tiefenbacher, F.K. Structure and morphology of baked starch foams, **Polymer**, v 39, n25, p.6649-6655, 1998.
- Sjöqvist, M.; Boldizar, A.; Rigdahl, M. Processing and Water Absorption Behaviour of Foamed Potato Starch. **Journal of Cellular Plastics**. P.1-22, 2010.
- Steinmacher, N. C.; Honna, F. A.; Gasparetto, A. V.; Anibal, M.; Grossmann, M. V. E. Bioconversion of brewer's spent grains by reactive extrusion and their application in bread-making. **Food Science and Technology**, v. 46, p. 542-547, 2012.
- Stevens, E.S., Klamczynsk, A., Glenn, G.M. Starch–lignin foams. **Express Polymer Letters**, v.4, p. 311– 320, 2010.
- 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, pp. 351–364, 1991.
- Tronc, E.; Escobar, C. A. H.; Gómez, R. I.; Monje, A. E., Bolaños, J. N. ; Contreras, E. A. Z. Blue agava fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 245–255, 2007.
- Vázquez-Ovando, A.; Rosado-Rubio, G.; Chel-Guerrero, L.; Betancur -Ancona, D. Physicochemical properties of a fibrous fraction from chia (*Salvia hispanica* L.). **LWT - Food Science and Technology**,v. 42, p. 168-173, 2009.
- Vercelheze, A. E. S.; Fakhouri, F. M.; Dall'Antonia, L. H.; 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.
- Zobel, H. F. Molecules to Granules – Comprehensive Starch Review. *Starch/Starke*. v. 40, p. 44-50, 1988.

Table 1 - Composition of the batter used to prepare the trays based on cassava

Formulations ^a	Starch (g/100g solids)	Malt bagasse (g/100g solids)	Glycerol (g/100g solids)	Water (mL/100g solids)	Batter amount (g)
Control	100	-	5	100	80
F5	95	5	10	120	90
F10	90	10	10	125	90
F15	85	15	10	125	90
F20	80	20	10	135	95

starch (CS) and malt bagasse.

^a All formulations were prepared with 1% w/w magnesium stearate, 1% w/w guar gum and glycerol (5% w/w for control trays and 10% w/w for all the other formulations).

Table 2 – Production yield, thickness, density and GAB model parameters of the trays based on cassava starch and malt bagasse.

Formulations	Production yield (%)	Thickness (mm)	Density (g/cm ³)	GAB model parameters	
				Monolayer (m ₀ – g/g)	C
Control	75	2.24 ± 0.05 ^a	0.460 ± 0.030 ^a	0.051	14.71
F5	100	2.19 ± 0.17 ^a	0.415 ± 0.031 ^a	0.053	6.68
F10	100	2.20 ± 0.12 ^a	0.439 ± 0.034 ^a	0.049	8.40
F15	70	2.20 ± 0.190 ^a	0.424 ± 0.044 ^a	0.052	6.24
F20	62	2.16 ± 0.160 ^a	0.415 ± 0.061 ^a	0.053	5.26
Cassava starch	-	-	-	0.070	21.65
Malt bagasse	-	-	-	0.042	5.95

The data are the means of replicate determinations ± standard deviation. Different small letters in the same column indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between means (Tukey test). * Control (starch), F5 (5 g malt bagasse /100 g solids), F10 (10 g malt bagasse /100 g solids), F15 (15g malt bagasse /100 g solids), F20 (20 g malt bagasse / 100 g solids). $^a M = m_0 C K a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)$, where M is the equilibrium moisture content at a water activity (a_w), m_0 is the monolayer value (g water/g solids), and C and K are the constants.

Table 3 - Mechanical properties of the trays from cassava starch and malt bagasse.

Formulations	Stress at break (MPa)			Strain at break (%)		
	33% RH	58% RH	90% RH	33% RH	58% RH	90%RH
Control	11.39±1.60 ^b A	12.10±1.9 7 ^{aA}	1.99±0.68 ^b B	1.53±1.36 ^a A	1.8 ±1.36 ^{aA}	2.1±1.4 8 ^{cB}
F5	15.73±3.66 abA	12.66±2.4 3 ^{aB}	2.65±0.45 ^a C	1.85±1.39 ^a A	1.36±0. 31 ^{aA}	30.38±1 0.30 ^{aB}
F10	18.57±7.27 aA	12.92±1.5 7 ^{aB}	2.70±0.46 ^a C	1.63±0.86 ^a A	1.22±0. 17 ^{aA}	19.16±4 .92 ^{bB}
F15	13.16±2.17 bA	12.53±3.6 1 ^{aA}	2.65±0.67 ^a B	0.98±0.3 6 ^{aA}	1.10±0. 28 ^{aA}	19.13±7 .27 ^{bB}
F20	13.31±5.06 bA	10.37±3.4 7 ^{bA}	2.07±0.21 ^b B	0.92±0.3 2 ^{aA}	1.40±0. 31 ^{aA}	21.62±9 .10 ^{bB}

The data are the means of replicate determinations ± standard deviation. Different small letters in the same column indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between means (Tukey test), and different capital letters in the same line indicate significant differences ($p \leq 0.05$) between means (Tukey test).

Fig.1. The appearances of trays from cassava starch and malt bagasse: (a) Control; (b) F5; (c) F10; (d) F15; (e) F20.

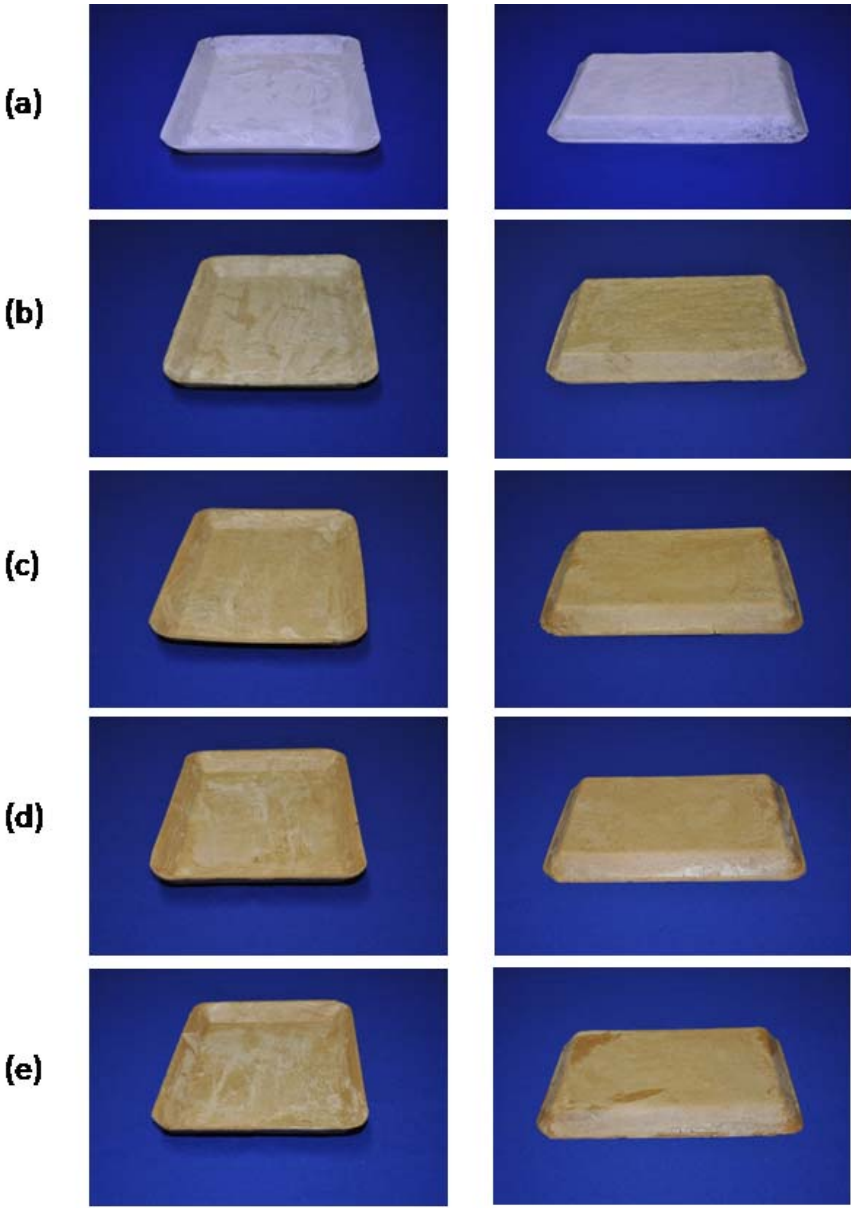


Fig.2. SEM of cross-sections of the trays: (a) Control; (b) F5; (c) F10; (d) F15; (e) (F20). Magnification: 50 \times .

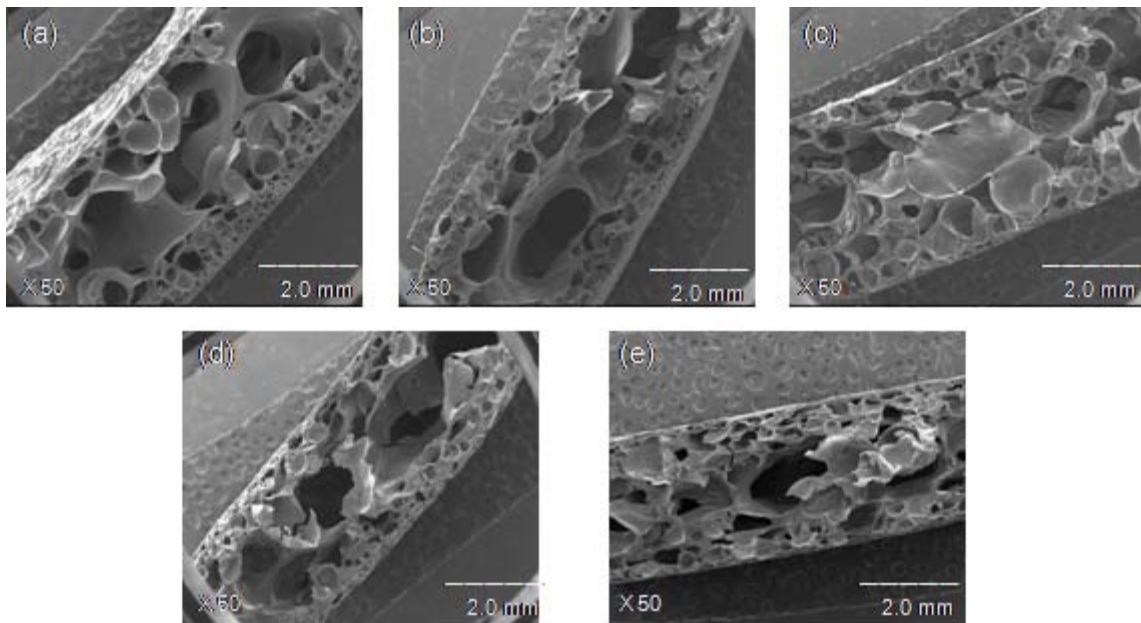


Fig.3. X-ray diffraction patterns of cassava starch, malt bagasse and trays produced (Control, F5, F10, F15 and F20).

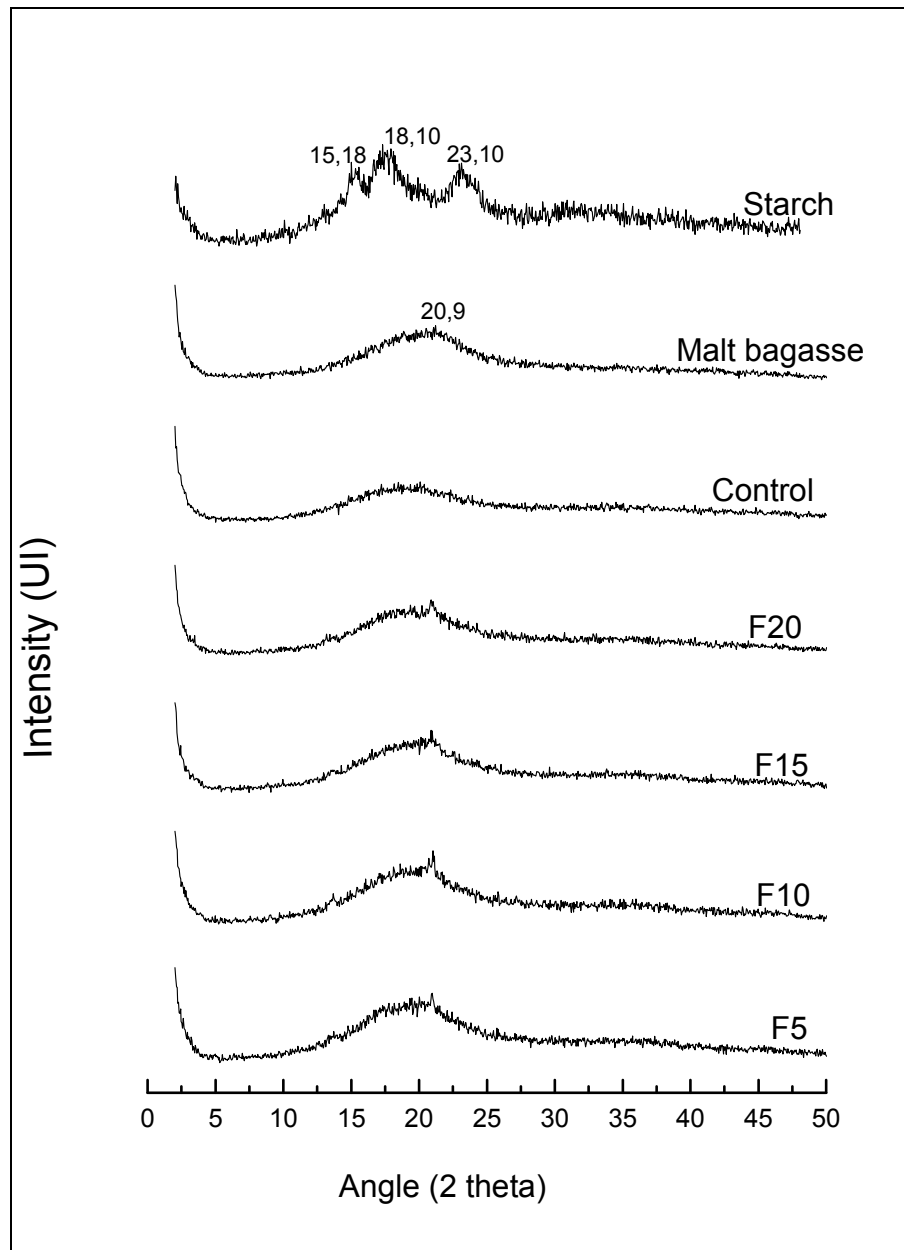


Fig.4. FT-IR spectra of cassava starch, malt bagasse and trays produced (Control, F5, F10, F15 and F20).

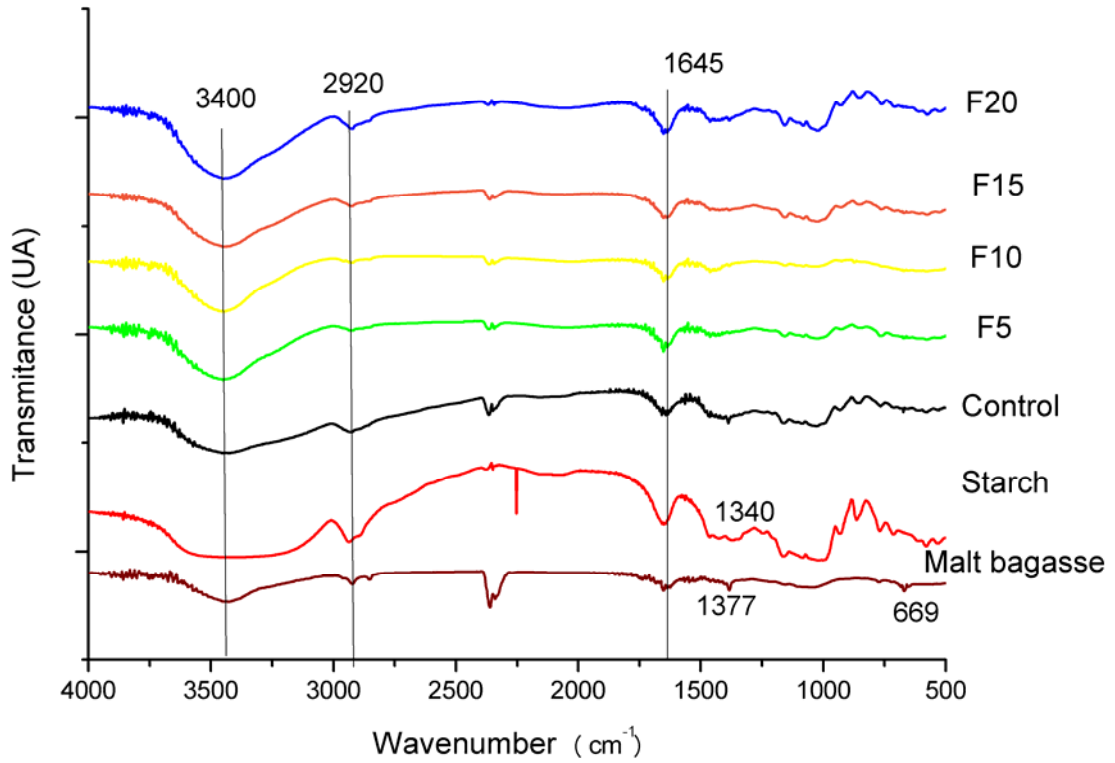


Fig.5. Water absorption capacity of the trays.

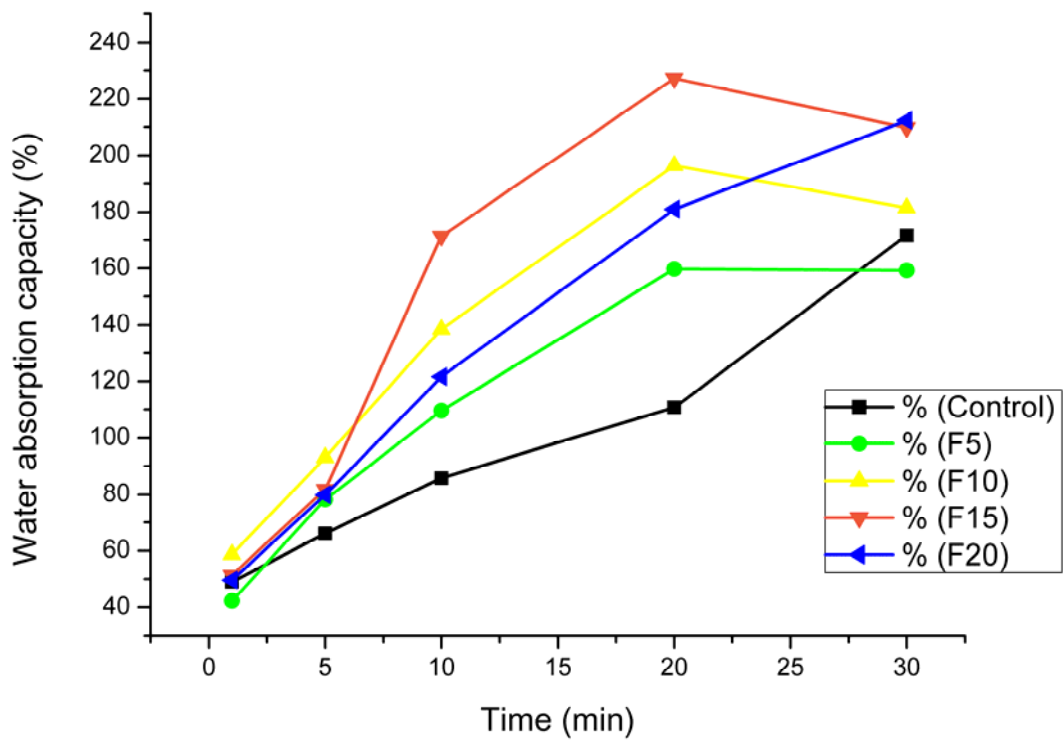


Fig.6. Water sorption isotherms of the trays (Control, F5, F10, F15 e F20), cassava starch and malt bagasse. Lines are derived from GAB model.

