

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

VIVIAN CONSUELO REOLON SCHMIDT

**DESENVOLVIMENTO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DA FÉCULA DE MANDIOCA, CALCÁRIO E FIBRA DE
CELULOSE**

Florianópolis, 10 de fevereiro de 2006.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DESENVOLVIMENTO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS A
PARTIR DA FÉCULA DE MANDIOCA, CALCÁRIO E FIBRA DE
CELULOSE**

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina com requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processo da Indústria de Alimentos

Orientador: Profº Dr. João Borges Laurindo

VIVIAN CONSUELO REOLON SCHMIDT
Eng. de Alimentos

Florianópolis, 10 de fevereiro de 2006.

A dúvida é o começo da sabedoria
(Segurs)

Agradecimentos

Ao Professor João Borges Laurindo pela orientação e disponibilidade prestadas durante este trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade.

Aos integrantes do Laboratório de Propriedades Físicas (PROFI), pela colaboração e amizade.

A todos os amigos e colegas da pós-graduação.

A todos os meus amigos, em especial a Ivana e Fabiano pela ajuda ao “cortar papéis e bandejas”, pelo apoio e paciência.

A todas as pessoas que sempre acreditaram no meu potencial e sempre me incentivaram.

Aos meus pais pelo amor incondicional, incentivo e apoio.

A Deus sempre.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE FIGURAS	IV
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO DO TRABALHO	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ESTUDOS DOS MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS	4
2.2 MANDIOCA	5
2.3 AMIDO DE MANDIOCA	6
2.4 CALCÁRIO	12
2.5 POLIESTIRENO EXPANDIDO	13
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	13
2.7 ANÁLISE DAS BANDEJAS	15
2.8 ACETATO DE AMIDO	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE FIBRA	18
3.2 TERMO-PRENSAGEM	19
3.3 FORMULAÇÃO DE BANDEJAS COM ÓLEO VEGETAL	21
3.4 EFEITO DA ESPESSURA DO MOLDE E DA PRESSÃO APLICADA NAS PROPRIEDADES DAS BANDEJAS	22
3.5 DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS BANDEJAS COM MELHORES PROPRIEDADES MECÂNICAS	22
3.6 ANÁLISES DAS BANDEJAS	25
3.6.1 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS BANDEJAS OBTIDAS	25
3.6.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DAS BANDEJAS	27
3.7 ACETATO DE AMIDO	28
3.7.1 MATERIAIS	28
3.7.2 ACETILAÇÃO DO AMIDO	28

3.7.3 <i>IMPREGNAÇÃO DAS BANDEJAS COM ACETATO DE AMIDO</i>	30
3.8 ISOTERMAS DE SORÇÃO	31
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
4. RESULTADOS	33
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS BANDEJAS OBTIDAS	33
4.2 BANDEJAS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE FIBRAS CELULÓSICAS	34
4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA DAS BANDEJAS	36
4.4 BANDEJAS COM ÓLEO VEGETAL	37
4.5 VARIAÇÃO DA ESPESSURA DAS BANDEJAS E DA PRESSÃO APLICADA NA TERMOPRENSAGEM	38
4.6 DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DAS BANDEJAS COM MELHORES PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA MECÂNICA	42
4.7 ACETILAÇÃO DO AMIDO	46
4.7.1 <i>IMPREGNAÇÃO COM ACETATO DE AMIDO</i>	47
4.7.2 <i>RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DAS BANDEJAS IMPREGNADAS E NÃO IMPREGNADAS</i>	48
4.7.3 <i>RESISTÊNCIA À PERFURAÇÃO</i>	50
4.8 ABSORÇÃO DE ÁGUA PELAS BANDEJAS	52
4.9 ISOTERMA DE SORÇÃO	53
4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	54
5. CONCLUSÕES	58
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição da raiz de mandioca	06
Tabela 2.2 Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos comerciais	12
Tabela 3.1 Composições das soluções formadoras das bandejas pela técnica de termo-prensagem	19
Tabela 3.2 Quantidade de suspensão mínima na guia metálica para formar uma bandeja	21
Tabela 3.3 Composições das soluções formadoras das bandejas com 5% e 15% de fibra de celulose, adicionadas de óleo de soja	21
Tabela 3.4 Planejamento simplex-centróide, ampliado com 10 pontos para determinação da mistura com melhor proporção de amido, calcário e fibras celulósicas	23
Tabela 3.5 Diferentes condições de impregnação com acetato de amido	30
Tabela 3.6 Umidades Relativas proporcionadas por soluções salinas saturadas a 25°C	31
Tabela 4.1. Resistência à tração e alongamento das bandejas de amido, fibras celulósicas e calcário	34
Tabela 4.2. Gramatura das bandejas a base de amido, calcário e fibras celulósicas	38
Tabela 4.3. Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos das propriedades mecânicas	44
Tabela 4.4 Valores das constantes de GAB	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fluxograma de obtenção da fécula de mandioca	07
Figura 2.2 Evolução da produção brasileira de amido de mandioca no Brasil, de 1990 a 2004.	08
Figura 2.3 Consumo de amido por diversos setores industriais (2003-2004)	08
Figura 2.4 Estrutura da amilose	09
Figura 2.5 Estrutura da amilopectina	10
Figura 2.6 Comportamento da amilose e amilopectina durante o aquecimento e o resfriamento do grânulo de amido	11
Figura 2.7 Curva típica de um ensaio de tensão-deformação, a uma temperatura constante	16
Figura 3.1 Esquema do processo de obtenção das bandejas biodegradáveis	18
Figura 3.2 (a) Esquema da termo-prensa utilizada na obtenção das bandejas de amido, fibras celulósicas e calcário; (b) detalhe do molde; (c) detalhe da liberação dos vapores durante a prensagem da suspensão (calcário, amido e fibra)	20
Figura 3.3 – (a) Região experimental no sistema de coordenadas do planejamento centróide ampliado, (b) Região experimental definida pela restrição na proporção de amido de mandioca de 45 a 60% (c) Região experimental definida pela restrição na proporção de fibras celulósicas de 5 a 20%, (d) Região experimental definida pela restrição na proporção de calcário de 35 a 50%.	24
Figura 3.4 Deformação relativa no ensaio de ruptura	26
Figura 3.5 Sonda esférica e base de fixação da amostra, utilizada para determinação da resistência à perfuração.	28
Figura 3.6 Garras de fixação, utilizadas para determinação do teste de resistência a tração.	29
Figura 4.1. Fotos das bandejas preparadas com 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40% de fibra celulósica.	33
Figura 4.2. Deformações relativas das bandejas na perfuração.	35
Figura 4.3 Tensões de ruptura obtidas nos ensaios de resistência à tração.	36
Figura 4.4 Estrutura interna das bandejas com 15% de fibras celulósicas (corte transversal).	36
Figura 4.5 Fotografia das bandejas com adição de 2% de óleo vegetal; (a) 5% de	

fibras celulósicas; (b) 15% de fibras celulósicas; (c) vista de um corte transversal.	37
Figura 4.6. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 5% fibra celulósica.	39
Figura 4.7. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 10% fibra celulósica.	40
Figura 4.8. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 15% fibra celulósica.	41
Figura 4.9. (a) Resistência à tração e (b) Deformação relativa (δ) nas bandejas com as proporções definidas no planejamento.	43
Figura 4.10. (a) Superfícies de respostas para resistência à tração; (b) Superfícies de respostas para deformação relativa; (c) Calota obtidas para resistência à tração; (d) Calota obtidas para deformação relativa.	45
Figura 4.11 Influência da temperatura no grau de Substituição (GS).	46
Figura 4.12 Influência da impregnação com acetato de amido na massa específica dos materiais	47
Figura 4.13. (a) Resistência à tração (b) Alongamento na tração das bandejas impregnadas com soluções acetato de amido/clorofórmio	49
Figura 4.14 Curva obtidas nas análises de resistência a perfuração das bandejas impregnadas com soluções acetato de amido/clorofórmio (1:3, 1:5 e 1:10 g/ml) e diferentes tempo de imersão das amostras	50
Figura 4.15. Deformações máximas das bandejas impregnadas	51
Figura 4.16 Absorção de água da bandeja com diferentes tipos de impregnação	52
Figura 4.17 Isoterma de sorção das bandejas sem e com impregnação com acetato de amido.	54
Figura 4.18 Microscopia eletrônica das bandejas sem impregnação	55
Figura 4.19 (a) Superfície da bandeja impregnada a vácuo, (b) Superfície da bandeja impregnada com solução acetato/clorofórmio 1:3 (g/ml, sem vácuo, (c) Superfície da bandeja impregnada com solução de acetato/clorofórmio 1:5, sem vácuo (d) Superfície das bandejas sem vácuo.	56
Figura 4.20 (a) Seção transversal das bandejas sem impregnação, (b) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:5, sem vácuo (c) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:3, sem vácuo (d) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:3, à vácuo.	57

RESUMO

Foi desenvolvido um processo para a obtenção de bandejas biodegradáveis a partir de matérias-primas de baixo custo e de origem conhecida, ou seja: fibras celulósicas, amido de mandioca e calcário. No processo de obtenção das bandejas utilizou-se um molde fechado e aquecido por uma prensa a 200°C, sob uma pressão de 0,36 MPa. Foram estudadas diferentes concentrações de fibras celulósicas, amido de mandioca e calcário, a fim de obter um material com resistência mecânica adequada ao seu uso comercial. Os materiais obtidos foram avaliados quanto à resistência à tração e à perfuração em um equipamento de ensaios mecânicos. As proporções dos componentes de 11% de fibras celulósicas, 39% de calcário e 50% de amido de mandioca forneceram as bandejas com as maiores resistências mecânicas. O material obtido apresentou resistência a tração de $2,58 \pm 0,12$ MPa e alongamento na ruptura de $1,01 \pm 0,08\%$, enquanto bandejas de PSP comerciais apresentaram os valores de $1,49 \pm 0,10$ MPa e $1,93 \pm 0,26\%$, para as mesmas propriedades. Visando diminuir a higroscopiedades do material obtido, foi realizada a impregnação dos mesmos com acetato de amido dissolvido em clorofórmio, nas concentrações de 1:3 (g/ml), 1:5(g/ml) e 1:10 (g/ml), sob condições de vácuo e a pressão atmosférica. A impregnação a vácuo possibilitou a redução da absorção de água pelas bandejas em até 66%, no melhor dos casos. As bandejas biodegradáveis obtidas neste trabalho são tecnologicamente viáveis, apresentando-se como uma alternativa ao uso do PSP para aplicações definidas.

ABSTRACT

To study the possibilities for substitution of plastic foam trays used in supermarkets a process for the production of starch-based trays has been developed. We aimed to use low cost raw materials of known origin, or either: cellulose fibers, cassava starch and calcium carbonate. Different concentrations of cellulose fibers, cassava starch and calcium carbonate has been evaluated in order to get a material with adequate mechanical properties for its commercial use. Mechanical properties has been evaluated by means of tensile strength test and perforation test with a spherical body. All trays, independent of their composition, has been produced in a hot molding process at 200°C, 0,36 MPa of pressure. Best mechanical properties has been obtained with a composition of 11% of cellulose fibers, 39% of calcium carbonate and 50% of cassava starch, obtaining a resistance tensile strength of $2,58\pm 0,12$ MPa and a strain of $1,01\pm 0,08\%$ before rupture. Commercial trays of PSP present values of $1,49\pm 0,10$ MPa for tensile strength and $1.93\pm 0.26\%$ for strain. To minimize absorption of water of the trays, impregnation with starch acetate dissolved in chloroform at the concentrations of 1:3 (g/ml), 1:5(g/ml) and 1:10 (g/ml) and at two conditions (vacuum and atmospheric pressure) has been investigated. Impregnation at vacuum reduces absorption of water into the trays up to 66% in the best case. It can be concluded that the fabrication of starch-based trays is technology viable and presents an alternative to the use of the PSP for definite applications.

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos derivados de petróleo representam cerca de um quinto do volume do lixo urbano (DA RÓZ et al., 2001). Esses materiais não são biodegradáveis, criando problemas ambientais e produzindo enorme quantidade de detritos. Quando incinerados ou queimados, emitem várias substâncias tóxicas, que podem ter efeito carcinogênico, como as dioxinas (ROCHA, 2000).

De acordo com ROCHA (2000), a reciclagem de plásticos em grande escala apresenta diversos obstáculos tais como:

- a grande diversidade de plásticos em alguns objetos, criando uma dificuldade na separação dos mesmos;
- não se consegue reciclar alguns plásticos para o seu uso original, pois a qualidade diminui.

Existem hoje no mercado os plásticos degradáveis, que se desintegram quando expostos à luz durante um período de tempo. Na verdade estes materiais se desintegram em pequenas partículas, mas mantêm as características do plástico original. Estas partículas, apesar de não visíveis, podem se dispersar mais facilmente, carregando com elas fortes poluentes químicos, cuja futura remoção do meio ambiente não é simples (ROCHA, 2000).

Nos últimos anos, tem havido um reconhecimento de vários setores da sociedade sobre a necessidade de se reduzir a quantidade de materiais plásticos descartados no meio ambiente. Na área da engenharia e da biologia vem aumentando o número de pesquisas e trabalhos realizados para o desenvolvimento de embalagens de fácil degradação e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente.

Os materiais biodegradáveis encontrados na natureza. Degradam-se em alguns meses ou anos, sendo derivados de recursos naturais como plantas (celulose, amido) e fermentação bacteriana (poliésteres). Os produtos resultantes da biodegradação geralmente são CO₂, H₂O, CH₄ e demais componentes (IBAÑEZ, 1998).

Entre as matérias-primas vegetais que vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, encontra-se o amido. Trata-se de

um recurso encontrado abundantemente na natureza, possuindo caráter renovável, custo relativamente baixo e com degradação total após o uso (DA RÓZ et al., 2001).

1.1 Objetivo do trabalho

O objetivo central do presente trabalho foi o desenvolvimento de um material rígido biodegradável a partir de misturas de amido de mandioca, fibras celulósicas e o calcário, que possa ser usado para obtenção de bandejas semelhantes às bandejas de poliestireno papel.

Os objetivos específicos foram:

a) Encontrar a melhor combinação entre as concentrações de amido de mandioca, calcário e fibra de celulose, considerando as propriedades mecânicas de tração e flexibilidade;

b) Definir as condições de processo adequadas para a obtenção das bandejas por termo prensagem;

c) Impregnar as bandejas obtidas com o acetato de amido, visando diminuir a afinidade destas com a água.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as características globais do amido de mandioca, das fibras celulósicas e do calcário, assim como uma breve discussão sobre as características do poliestireno expandido papel, usados nos supermercados para o acondicionamento de “frios”. Uma breve revisão sobre medidas de propriedades mecânicas úteis para a caracterização dos materiais obtidos, assim como os aspectos gerais do planejamento experimental aplicado as misturas.

2.1 Estudos dos materiais biodegradáveis

Os plásticos sintéticos possuem como principais características o baixo custo, fácil processamento, alta aplicabilidade e durabilidade, sendo este último o fator de maior desvantagem para a sua utilização. Por ser um material sem afinidade com a água (hidrofóbico), o plástico não permite a ação microbiana, demorando centenas de anos para se decompor (LEITE, et al., 1999).

A obtenção de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis com propriedades termoplásticas, como amido e celulose, pode diminuir o impacto ambiental causado pelo intenso uso de embalagens originadas de derivados de petróleo, como as embalagens de polietileno, polipropileno, poliestireno, entre outras (TIEFENBACHER, 1993; SHOGREN et al., 1998; LAWTON et al., 1999; GLENN, ORTS & NOBES, 2001; LAROTONDA et al., 2002). Estas embalagens são consideradas biodegradáveis porque o amido se degenera facilmente em compostos mais simples que podem ser metabolizados por microrganismos como as bactérias, leveduras e fungos (Gould et al., 1990).

Pratos, copos, bandejas e recipientes, em geral, feitos a partir de materiais biodegradáveis são alternativas aos materiais à base de petróleo. Os materiais biodegradáveis podem possuir excelentes propriedades mecânicas, porém são mais caros quando comparados com outros materiais, não biodegradáveis (IBAÑES, 1998).

Artefatos de amido expandido podem ser produzidos pela prensagem de uma mistura amido/água em molde fechado e aquecido, similar ao que é usado

para fazer wafer cozido. (TIEFENBACHER, 1993; SHOGREN et al., 1998; LAWTON et al., 1999; GLENN, ORTS & NOBES, 2001, SOYKEABKAEN et al., 2004; LAWTON et al., 2002).

Os materiais feitos de amido são quebradiços e sensíveis ao contato com água. Requerem o uso de tratamentos especiais ou a adição de fibras ou de aditivos para melhorar sua resistência à tração, flexibilidade e resistência ao contato com a água, para serem aplicados como bandejas ou embalagens. Aumento da resistência à tração e ao contato com a água das bandejas amido/água foram obtidos recobrando as bandejas com poliéster (SHOGREN e LAWTON, 1998) ou adicionando poli vinil-álcool (PVOH) à suspensão amido/água antes do cozimento. Minerais, fibras de madeira, amidos modificados e componentes hidrofóbicos (óleo vegetal, citrato monoestearil, entre outros) também foram adicionados para melhorar a tração e o alongamento em bandejas a base de amido de milho (ANDERSEN e HODSON, 2001; ANDERSEN et al., 2001; SHOGREN et al., 2002). GLENN et al. (2001) relataram que a tração e a flexibilidade das bandejas de amido gelatinizado podem ser melhoradas pela incorporação de fibra de madeira mole (como "aspen"). A adição de fibra desse tipo de madeira, no processo de obtenção de bandejas de amido melhorou as propriedades mecânicas das mesmas. A adição de fibras melhora a flexibilidade e o alongamento do material (LAWTON et al, 2003).

2.2 Mandioca

Originária da América do Sul, a mandioca é um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo o Brasil um dos maiores produtores do mundo (CEREDA, 1994; EMBRAPA, 2004).

De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do país, em termos de área cultivada (EMBRAPA, 2004).

A planta da mandioca é arbustiva com muitos galhos e possui de 6 a 8 raízes. A composição das raízes varia de acordo com a espécie (EMBRAPA,

2004). A mandioca “*in natura*” tem aproximadamente 70% de água e em torno de 30% de amido. A tabela 2.1 mostra a composição da mandioca.

Tabela 2.1 Composição da raiz de mandioca.

Umidade (%)	71,50
<i>Matéria seca</i>	
Proteína (%)	2,60
Lipídeos (%)	1,60
Amido (%)	94,10
Cinzas (%)	2,40
Fibra (%)	0,43

Fonte: CEREDA (1994).

Por ser a mandioca rica em amido, este é o principal produto obtido a partir dela, e dele obtém-se o maior número de aplicações e subprodutos. O amido acumula-se nas raízes e funciona como um depósito de reservas para os períodos de crescimento e dormência das plantas (EMBRAPA, 2004).

Para que o amido obtido seja de alto padrão, o processamento da mandioca deve ser realizado logo após a colheita, evitando assim as ações enzimáticas de deterioração que podem prejudicar diretamente a qualidade do produto final (VILLELA e FERREIRA, 1987).

2.3 Amido de mandioca

O amido de mandioca, também é conhecido como fécula, polvilho doce ou goma. A diferença de denominação indica uma diferença não de composição química, mas sim da origem do produto amiláceo e de sua utilização como funcional ou tecnológica (CEREDA, 1994).

O amido de mandioca é um pó fino, branco, inodoro e insípido, sendo obtido através das raízes de mandioca devidamente lavadas, descascadas, trituradas, desintegradas, purificadas, peneiradas, centrifugadas, concentradas, desidratadas e secadas. Quanto mais clara a cor, melhor é a qualidade do amido. A cor indica se a mandioca utilizada é “velha” ou não, como também a sanidade do processamento (ABAM, 2005). Na figura 2.1 é mostrado através

de fluxograma, o processo de obtenção do amido das raízes da mandioca. Na figura 2.2 é apresentada a evolução da produção de mandioca no Brasil, de 1990 até 2004.

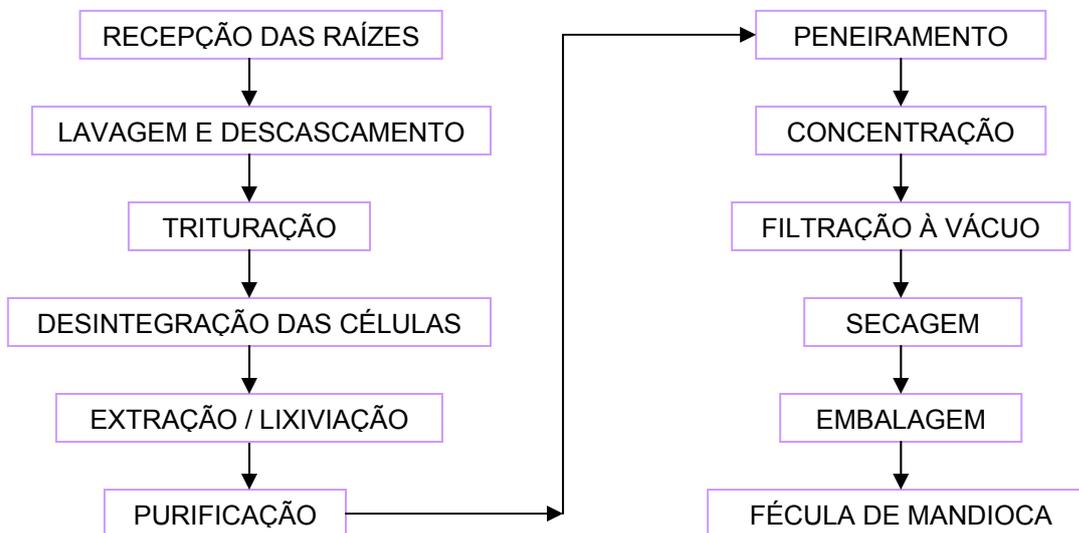


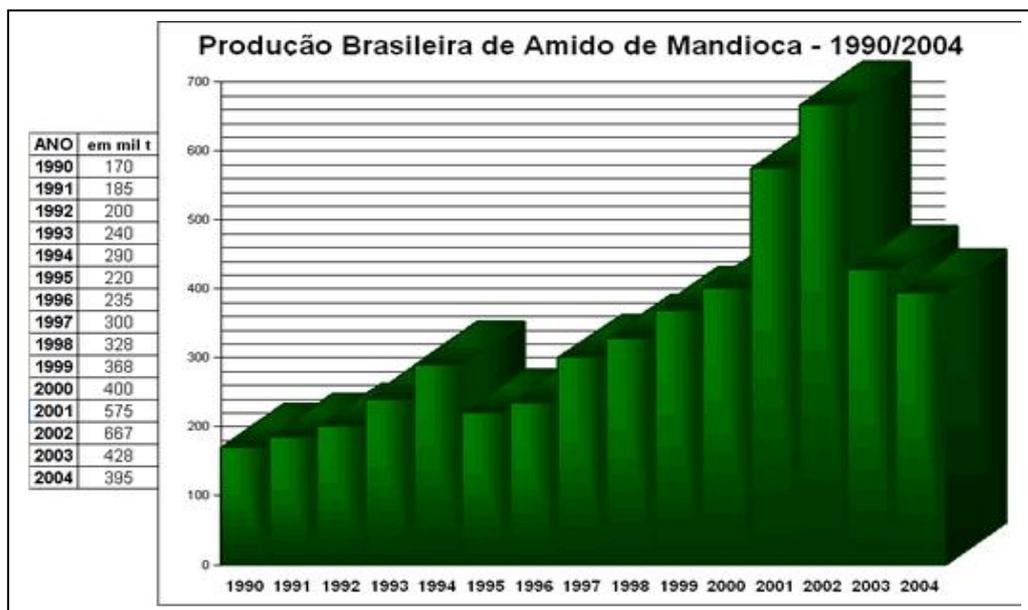
Figura 2.1 Fluxograma de obtenção da fécula de mandioca.

A aplicação do amido ocorre nas indústrias químicas, alimentícias, metalúrgicas, de papel, têxtil, farmacêutica, de plásticos, em lamas para perfuração de poços de petróleo, lavanderias e outros, como mostrado na figura 2.3 (ABAM, 2004). O amido é utilizado na indústria de papel, para dar corpo ao mesmo, aumentar a resistência a dobras; melhorar a aparência e a resistência do papel. A goma é usada para sacos comuns de papel, papéis laminados, ondulados e caixas de papelão (EMBRAPA, 2004).

O amido pode sofrer modificações físicas, químicas ou enzimáticas, dando-lhe características próprias para aplicações industriais específicas: polvilho doce, polvilho azedo, amido modificado, xarope de glicose, amido modificado por ácidos, amido fosfatado, amido pré-gelatinizado, amido oxidado por hipoclorito de sódio, amido com ligação cruzada e glicose (EMBRAPA, 2004; FENNEMA, 1993).

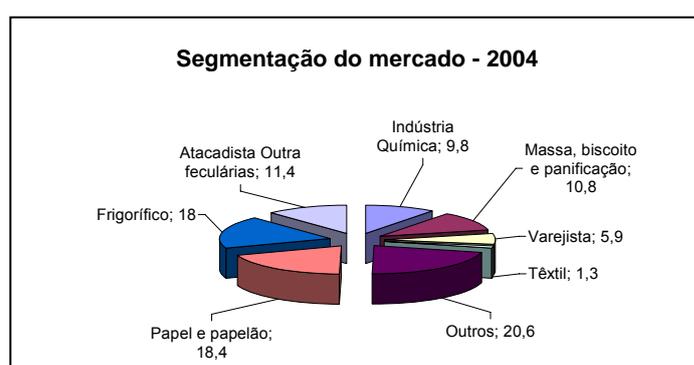
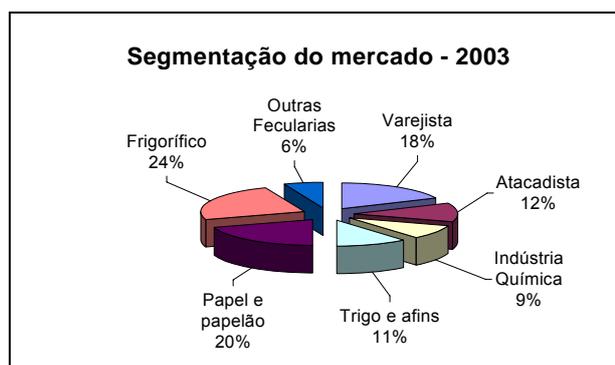
Poucos países são capazes de produzir amido em larga escala como o Brasil. Conforme se pode observar na Figura 2.2, a produção de amido teve um dos maiores índices em 2001 e 2002. Na figura 2.3 observa-se que houve um

crescimento da utilização do amido pelas indústrias têxtil e uma diminuição pelas indústrias de papel e papelão em comparação aos anos de 2003 e 2004.



Fonte: ABAM – Associação Brasileira de Amido de Mandioca

Figura 2.2 Evolução da produção brasileira de amido de mandioca no Brasil, de 1990 a 2004.



Fonte: ABAM – Associação Brasileira de Amido de Mandioca

Figura 2.3 Consumo de amido por diversos setores industriais (2003 – 2004).

O amido é um homopolissacarídeo natural ($C_6H_{10}O_5$) constituído de cadeias lineares (amilose) e cadeias ramificadas (amilopectina), que variam em proporções entre os amidos procedentes de diferentes espécies vegetais, ou

na mesma espécie, variando de acordo com o grau de maturidade da raiz (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

A amilose é um polímero linear, formado por unidades de α -glucopiranoses unidas entre si por ligações glicosídicas $\alpha(1-4)$ que, em amidos de mandioca representa aproximadamente 17% do amido total (BOBBIO e BOBBIO, 1995; ROBINSON, 1991; DA RÓZ, 2001). A estrutura química da amilose está representada na figura 2.4.

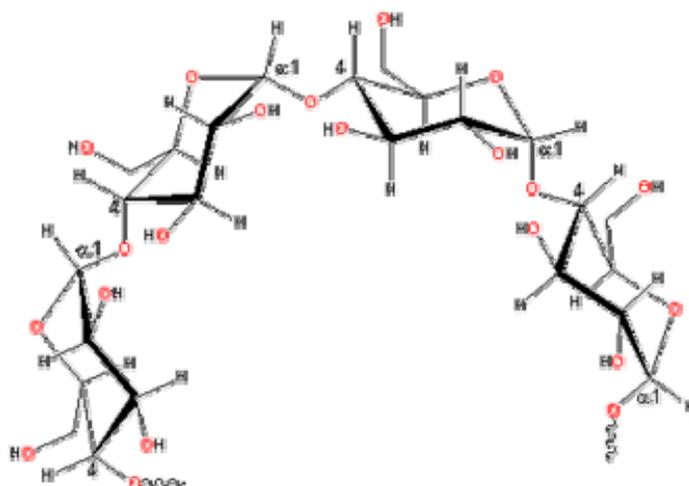


Figura 2.4 Estrutura da amilose.

A amilopectina é a fração ramificada, sendo o componente em maior quantidade em muitos amidos. É formada por várias cadeias constituídas de 20 a 25 unidades de α -glucopiranoses unidas em $\alpha(1-4)$; por sua vez estas cadeias estão unidas entre si por ligações $\alpha(1-6)$, constituindo essas ligações de 4-5% do total das ligações glicosídicas. Em amidos de mandioca a fração de amilopectina corresponde a aproximadamente 83% do amido total (BOBBIO e BOBBIO, 1995; ROBINSON, 1991; DA RÓZ, 2001). A estrutura química da amilopectina está representada na figura 2.5.

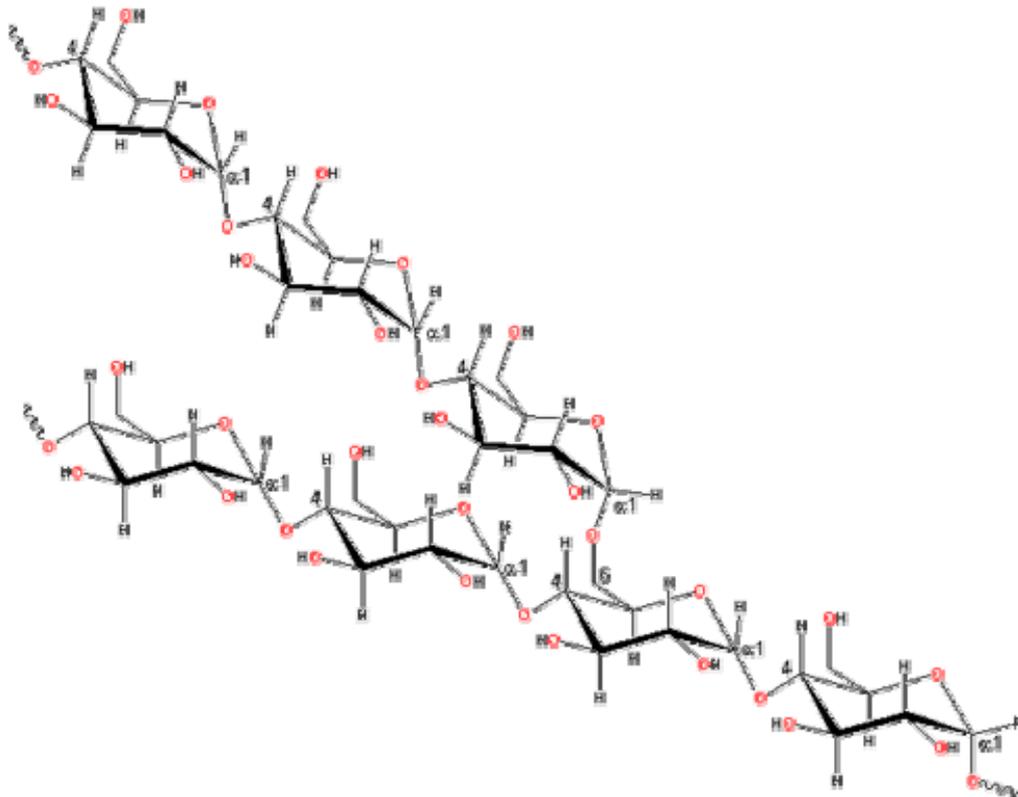


Figura 2.5 Estrutura da amilopectina.

O amido é praticamente insolúvel em água fria, devido aos enlaces das pontes de hidrogênio existentes entre a amilopectina e cadeias lineares de amilose, para formar regiões de micelas cristalinas. Os grânulos de amido podem absorver até 30% do seu peso em água, sem aumentar o volume do grão. Quando o grão do amido é exposto ao mesmo tempo a uma determinada umidade e temperatura (temperatura de gelatinização), as ligações entre as micelas cristalinas se rompem e formam um fluido viscoelástico de amilose e amilopectina (WONG, 1995; ROBINSON, 1991). A figura 2.6 mostra os estágios da formação do gel numa solução de amido.

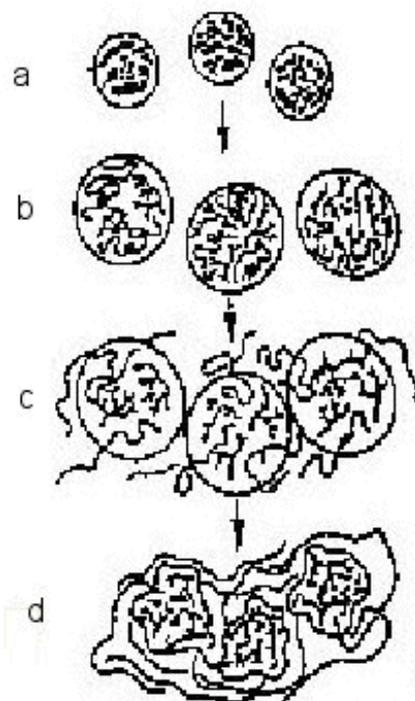


Figura 2.6 Comportamento da amilose e amilopectina durante o aquecimento e o resfriamento do grânulo de amido.

Na figura 2.6 mostra o comportamento da amilose e amilopectina durante o aquecimento e o resfriamento do grânulo de amido, onde (a) Grânulos de amido feitos de amilose (linear) e amilopectina (ramificada); (b) com a adição de água há uma quebra na cristalinidade da amilose e os grânulos incham; (c) a adição de calor e mais água causam um maior inchamento, a amilose começa a se difundir para fora do grânulo; (d) os grânulos, agora compostos na maior parte de amilopectina, sofrem um colapso e são mantidos em uma matriz de amilose formando um gel (LAI e KOKINI, 1991).

A gelatinização afeta as propriedades dos amidos, transformando-os amido em uma pasta viscoelástica. Durante o aquecimento de dispersões de amido em presença do excesso de água, inicialmente ocorre o inchamento dos grânulos até temperaturas nas quais ocorre o rompimento dos mesmos, com a destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização. Por outro lado, quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água, o fenômeno que indica o rompimento dos grânulos é conhecido como fusão (SOUZA e ANDRADE, 2000; citado por LAROTONDA, 2002).

O intumescimento dos grãos e, portanto, o aumento de viscosidade das soluções está relacionado com a quantidade de água presente, sendo que a 80°C todos os grãos estão dissolvidos. A temperatura exata de gelatinização é diferente para cada tipo amido (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Na tabela 2.2 são apresentadas as temperaturas de gelatinização de alguns amidos.

Tabela 2.2 Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos comerciais.

Amido	Intervalo de temperatura de gelatinização (°C)
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63
Arroz	61 – 77
Milho Ceroso	63 – 72

Fonte: ROBINSON (1991); BOBBIO e BOBBIO, 1995.

Se o aquecimento for prolongado à temperaturas acima de 100°C, a viscosidade pode diminuir pela destruição dos grânulos, ou seja, as estruturas naturais desaparecem e sobram somente as moléculas livres hidratadas (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

2.4 Calcário

O calcário deriva do termo latino "calcarius" e significa "o que contém cal". São rochas formadas a partir do mineral calcita, cuja composição química é o carbonato de cálcio (CaCO₃) (IGCE, 2005).

Na superfície terrestre, os afloramentos de calcários de origem orgânica são os mais freqüentes, como os calcários fossilíferos, compostos por fósseis de carapaças e esqueletos calcicos de organismos vivos. Outra possibilidade é a obtenção por precipitação química (IGCE, 2005).

Recifes de corais, conchas de moluscos, algas calcárias, equinodermas, briozoários, foraminíferos e protozoários são os principais responsáveis pelos depósitos provenientes de organismos sintetizantes do carbonato dissolvido em meio aquático. Esses depósitos são gerados em ambiente marinho raso, de águas quentes, calmas e transparentes, pela acumulação de conchas ou restos de microorganismos marinhos (IGCE, 2005).

No caso da precipitação química, o carbonato dissolvido na água se cristaliza e não tem, portanto, nenhum vínculo com carapaças de organismos (EMBRAPA, 2004).

O calcário dolomítico é encontrado comercialmente na forma de pó, fino e acinzentado. Sendo muito utilizado como cimento, pedra de construção, cal, calcificação de solos (corretivo de solos) e como fundente na metalurgia, além da produção de barrilha. O calcário, sob determinadas condições geológicas, pode constituir um importante reservatório petrolífero (IGCE, 2005).

2.5 Poliestireno Expandido

O poliestireno expandido é um plástico celular e rígido, que pode se apresentar numa variedade de formas e aplicações. Os tipos existentes de poliestireno expandido são: (i) poliestireno papel (PSP), que é também uma espuma rígida de poliestireno, obtida por extrusão, que é produzida com uma pequena espessura (2-3 mm). A sua aplicação é em bandejas e tabuleiros para acondicionar produtos alimentícios, (ii) o EPS é uma espuma de poliestireno moldada, constituída por um aglomerado de grânulos. Utilizado para placas de isolamento na construção civil, para caixas térmicas, acondicionar produtos congelados, para embalagens de eletrodomésticos e produtos eletrônicos e para muito mais (ACEPE, 2005).

2.6 Planejamento experimental

Experimentos com misturas são empregados em várias áreas, como no desenvolvimento de produtos. Nestes experimentos, dois ou mais componentes (ingredientes) são misturados em várias proporções e as características dos produtos resultantes são determinadas. As respostas

dependem das proporções dos componentes presentes na mistura (PIEPEL; CORNELL, 1994).

Num planejamento experimental de 3 componentes, mesmo restringindo um dos componentes, utiliza-se a análise de pseudo componentes. Isto geralmente ocorre em situações de otimização de misturas. Essa análise engloba as restrições de ambos os limites dos componentes, ou seja, tanto inferior como superior (BARROS NETO, 1998).

O modelo quadrático, além dos termos do modelo linear, possui os termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes, e geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices e nas arestas do triângulo de concentrações, que representam respectivamente os componentes puros e suas misturas binárias. Os efeitos não lineares, envolvendo a presença simultânea de três componentes, são importantes para descrever a resposta de determinadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo) (BARROS NETO et al., 2003).

As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. Em experimentos com misturas não é possível variar um componente enquanto se mantêm todos os demais constantes. Assim que a proporção de um componente é alterada, isto ocorre também com os outros componentes, uma vez que a soma das frações mássicas de todos os componentes é sempre 1,0. Por este motivo, delineamentos experimentais convencionais não podem ser aplicados, pois nestes as variáveis são independentes umas das outras (MONTGOMERY; VOTH, 1994; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995).

Para uma mistura de 3 componentes recomenda-se utilizar o delineamento simplex-centróide ampliado com pontos internos. O delineamento é representado geometricamente por um triângulo equilátero contendo 10 pontos: estruturado por 3 vértices cada um representando 100% do componente; 3 pontos representando mistura 50/50 de cada par de componentes; 1 ponto central, representando igual quantidade de cada componente e, finalmente, ampliado com 3 pontos internos representando 66,6% de um componente e 16,7% de cada um dos outros 2 componentes. Esses pontos internos não são essenciais à análise dos dados, mas eles ajudam a checar a capacidade de representação do modelo (HARE, 1974).

O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do modelo cúbico especial é o chamado centróide simplex, que foi obtido acrescentando ao planejamento simples um ponto central correspondendo à mistura ternária em partes iguais, $(x_1, x_2, x_3) = (1/3, 1/3, 1/3)$. O coeficiente do termo cúbico é dado por $b_{123} = 27 y_{123} - 12 (y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3 (y_1 + y_2 + y_3)$, onde y_{123} é a resposta observada para a mistura ternária (1:1:1). Os demais coeficientes têm os mesmos valores do modelo quadrático.

A expressão do modelo cúbico utilizado para o estudo de pseudo componentes é a equação canônica de Scheffé

$$Y = \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (2.1)$$

onde, Y é a função resposta, sendo as propriedades estudadas; $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ e β_{123} são os coeficientes da regressão e $X_1, X_2,$ e X_3 são as variáveis da proporção dos componentes da mistura. Esses parâmetros foram avaliados, primeiramente, pela análise de variância (ANOVA) para determinar a significância do modelo de regressão em nível de 5% e o coeficiente ajustado de determinação (R^2 ajustado) (CORNELL, 1990).

Para estudo da significância dos efeitos individuais na variável resposta, as variáveis dependentes foram ajustadas em nível de 5% ($p \leq 0,05$). Os termos não significativos ($p > 5$) conforme o valor obtido do coeficiente ajustado de determinação (R^2 ajustado) foi retirado do modelo, levando-se a um novo ajuste.

2.7 Análise das bandejas

As análises mais usadas para caracterizar materiais de embalagem são discutidas brevemente a seguir.

Resistência a Perfuração

A resistência à perfuração é dada pela força aplicada em uma determinada superfície do material até sua ruptura. O teste é baseado em

pequenas deformações produzidas por uma sonda que é forçada contra a superfície do material a ser testado, sob condições controladas de carga e velocidade de aplicação da mesma (SMITH, 1998).

Resistência à tração e Alongamento

A resistência à tração é um indicativo da resistência do material a deformação plástica. A tensão é a força ou carga aplicada pela área inicial da seção transversal do corpo de prova e o alongamento é a variação relativa do comprimento da amostra entre dois pontos situados sobre a superfície útil do corpo de prova. O alongamento é geralmente expresso em porcentagem (%). A curva de tensão x alongamento (figura 2.7) geralmente apresenta uma região linear, na qual a razão tensão x alongamento é constante. Esta razão nada mais é do que o módulo de elasticidade do material testado.

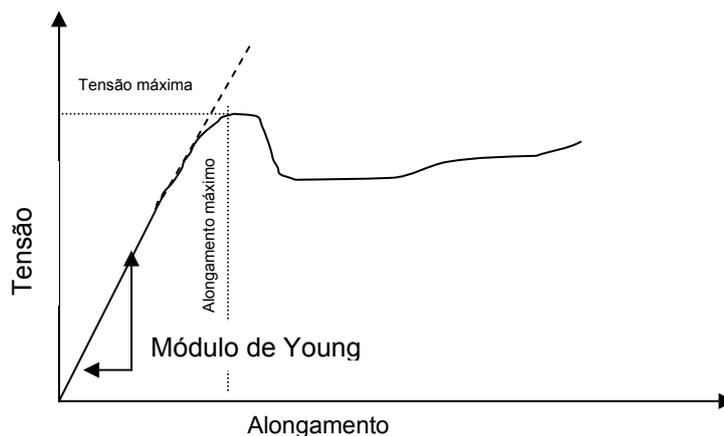


Figura 2.7 – Curva típica de um ensaio de tensão-alongamento, a uma temperatura constante.

A resistência à tração é calculada dividindo-se a maior carga pela área da seção transversal da amostra, ou seja, $\sigma = F / A$, onde σ é a tensão de resistência máxima, F é a carga máxima suportada pelo corpo de prova e A é a área inicial da seção transversal (SMITH, 1998).

2.8 Acetato de amido

Uma das modificações químicas do amido mais interessante é a acetilação. Esta reação permite a preparação de um material termoplástico e hidrofóbico (FRINGANT et al., 1996). A acetilação do amido é uma modificação química que é conhecida há mais de um século. No amido modificado, parte dos grupos hidroxila dos monômeros de glicose é convertida em grupos -O- (etanoato) (GRAAF et al., 1995), ou seja, a acetilação do amido é a esterificação dos grupos hidroxila da unidade de anidroglicose da molécula de amido (TOMKA, 2000).

O grau de substituição (GS) indica o número médio da substituição por unidade de anidroglicose no amido. O maior GS possível é 3 porque existem três grupos hidroxila (OH) disponíveis por unidade de anidroglicose (MILADINOV e HANNA, 2001).

Um melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação se encontra preferencialmente na faixa de 1,2 a 1,7 do grau de substituição (NARAYAN et al., 1999).

Sabe-se que o amido diminui sua afinidade com a água após acetilação e esta hidrofobicidade aumenta com o aumento do GS. Entretanto os materiais impregnados com acetato de maior GS apresentam um alto custo e menor biodegradabilidade (HANNA et al., 2004).

Papel Kraft (75g/m^2) impregnado com solução de acetato de amido/clorofórmio 1:5 (g/ml) suportou tensões de ruptura 1,5 vezes maior das amostras do mesmo material não impregnado. O alongamento na ruptura foi maior para as amostras de papel kraft não impregnadas. O papel Kraft impregnado à vácuo absorveu 56,4% menos água do que o papel Kraft não impregnado e 11,4% menos água do que o papel Kraft impregnado a pressão atmosférica (LAROTONDA et al., 2003).

Segundo MATSUI et al. (2003), a impregnação de bandejas compostas de bagaço de mandioca e papel kraft com soluções de acetato de amido/clorofórmio na proporção de 1:5 e 1:10 (g/ml) não influenciou na tensão e no alongamento na ruptura. A absorção de água das bandejas não impregnadas com acetato de amido foi 65% maior que absorção de água verificada para as bandejas impregnadas com acetato de amido.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O amido de mandioca foi obtido no mercado local de Florianópolis - SC. O calcário utilizado foi o calcário dolomítico comercial e as fibras de celulose foram gentilmente cedidas pela Indústria Klabin S.A, as quais possuíam comprimento médio de 1,2 mm.

O amido, o calcário e as fibras celulósicas foram misturados em um béquer, até a obtenção de uma mistura (suspensão) homogênea. Para evitar a sedimentação dos sólidos, utilizou-se goma guar como agente de estabilização. O fluxograma representando o processo de obtenção das bandejas está representado na figura 3.1.

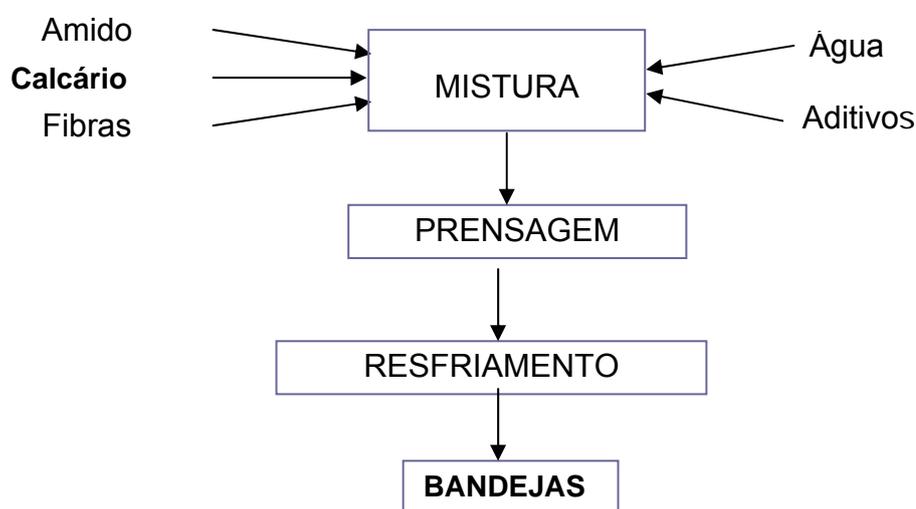


Figura 3.1 - Esquema do processo de obtenção das bandejas biodegradáveis.

3.1 Preparação das misturas com diferentes concentrações de fibra

Os testes foram realizados variando a concentração de fibras celulósicas em 5, 10, 15, 20, 30 e 40% na mistura. As quantidades relativas de amido e calcário foram mantidas em 1:1, variando-se a quantidade de fibra, como mostrado na Tabela 3.1.

Para a preparação das suspensões, as fibras de celulose foram colocadas em um recipiente com água e misturadas durante 5 minutos através de um agitador mecânico (Fisaton, mod 713D, Brasil). Em seguida, adicionou-se o calcário, o amido e os aditivos e misturou-se por mais 3 minutos. Um

grama de goma guar foi utilizado para a estabilização da suspensão e 0,5 g de estearato de magnésio foi usado para facilitar a retirada das bandejas dos moldes utilizados na termo-prensagem.

Tabela 3.1 – Composições das soluções formadoras das bandejas pela técnica de termo-prensagem.

N° Teste	% de Fibra	Massa de Amido (g)	Massa de Calcário (g)	Volume de Água (ml)	Fibra Celulósica (g)
01	5%	47,5	47,5	100	5,0
02	10%	45,0	45,0	200	10,0
03	15%	42,5	42,5	250	15,0
04	20%	40,0	40,0	300	20,0
05	30%	35,0	35,0	400	30,0
06	40%	30,0	30,0	500	40,0

3.2 Termo-prensagem

A termo-prensagem foi realizada em uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento micro-processado, a qual está representada esquematicamente na Figura 3.2. A temperatura nas placas aquecidas eletricamente era medida por sensor de platina PT 100 e controlada por um controlador PID. A temperatura foi mantida em 200°C em ambas as placas. Em uma bandeja de teflon, era colocada uma chapa com as mesmas dimensões da guia metálica, para cobrir a guia com a suspensão a ser expandida. Durante a termoprensagem vapores de água saíam pelas laterais, enquanto ocorria a expansão da mistura. Após o desprendimento do vapor, o molde era submetido a uma pressão de 0,36 MPa durante 3 minutos. A mistura expandida ficava aderida à guia metálica e resfriamento realizado a temperatura ambiente.

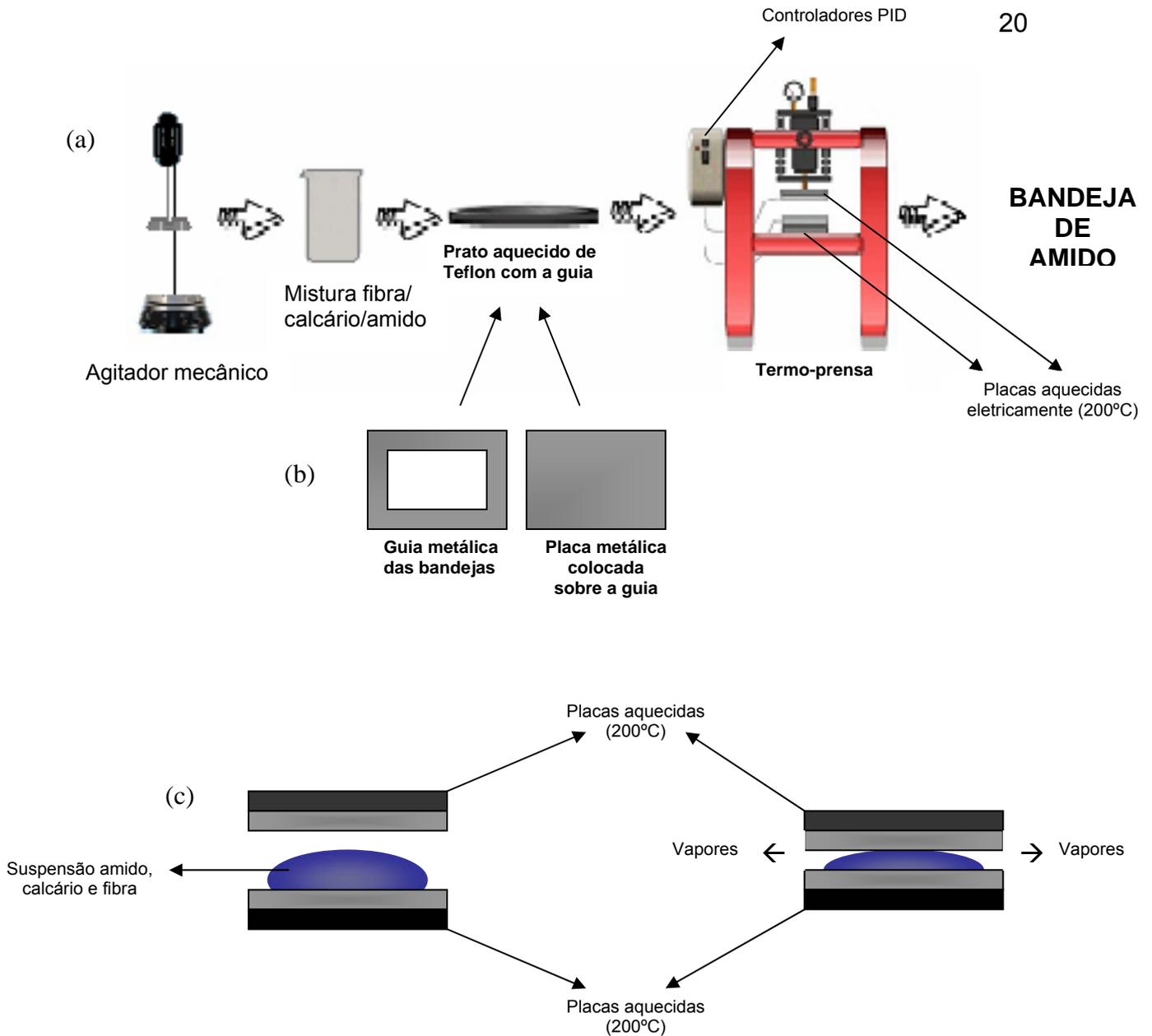


Figura 3.2 – (a) Processo de obtenção das bandejas de amido, fibras celulósicas e calcário; (b) detalhe do molde; (c) Detalhe da liberação dos vapores durante a prensagem da suspensão (calcário, amido e fibra).

A quantidade da suspensão usada para formar a bandeja na guia metálica prensada depende da quantidade de fibra presente na mistura. Estas quantidades são apresentadas na Tabela 3.2. De acordo com o procedimento apresentado por Lawton et al. (1999), a quantidade de suspensão no molde a ser prensado foi determinada como a quantidade mínima para preencher todo o molde. Uma grande quantidade de mistura na prensagem resultava em desperdícios de material e liberação de uma grande quantidade de vapor, podendo ocasionar rachadura nas bandejas.

Tabela 3.2 - Quantidade de suspensão mínima na guia metálica para formar uma bandeja.

N° Teste	% de Fibra	Massa de suspensão na guia metálica (g)
01	5%	60
02	10%	64
03	15%	67
04	20%	70
05	30%	75
06	40%	80

As determinações das gramaturas das bandejas obtidas foram determinadas como a razão entre as massas e as áreas das mesmas, de acordo com a norma NBR 105 (1996).

3.3 Formulação de Bandejas com Óleo Vegetal

O amido, o calcário e as fibras celulósicas são materiais higroscópicos. Com o objetivo de reduzir a afinidade com a água, testou-se o efeito da adição de óleo de soja nas proporções de 2 e 4%, em bandejas preparadas com 5% e 15% de fibras de celulose, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composições das soluções formadoras das bandejas com 5% e 15% de fibra de celulose, adicionadas de óleo de soja.

n° amostra	% de amido	Massa de amido (g)	Massa de calcário (g)	Volume de água (ml)	Massa de fibras (g)	Massa de óleo (g)
01	5%	46,5	46,5	90	5,0	2,0
02	5%	45,5	45,5	90	5,0	4,0
03	15%	41,5	41,5	225	15	2,0
04	15%	40,5	40,5	225	15	4,0

3.4 Efeito da espessura do molde e da pressão aplicada nas propriedades das bandejas

A espessura das bandejas de amido na termo-prensagem dependeu da espessura do molde metálico. Foram construídos três moldes com espessuras diferentes (1,0; 2,0 e 3,0 mm), para avaliar a influência da espessura das bandejas na resistência à tração e deformação relativa.

As pressões utilizadas sobre o molde foram de 0,36MPa e 0,72MPa, sendo essas resultantes da massa de 1 ton aplicada pela prensa sobre a área do molde.

Os testes das bandejas com espessuras diferentes foram realizados com 3 composições de amido, calcário e fibras celulósicas. Os números dos testes utilizados foram 1, 2, 3, representando 5, 10 e 15% de fibra de celulose, como mostrado na tabela 3.2. Essas composições foram escolhidas por apresentarem os melhores resultados para resistência à perfuração e à tração, nos testes preliminares realizados.

3.5 Determinação das composições das bandejas com melhores propriedades mecânicas

O planejamento experimental de mistura foi utilizado para diminuir e otimizar o número de experimentos necessários. Para obter uma combinação de amido, calcário e fibras celulósicas que apresentasse as melhores propriedades (resistência à tração e deformação relativa), foi necessário restringir estas proporções dos componentes nas bandejas. O planejamento experimental utilizado foi o planejamento de pseudo componentes ampliado em 10 ensaios (os seis vértices do hexágono, mais os pontos da mistura ternária em partes iguais (1/3,1/3,1/3) e mais o ponto central), como mostra a tabela 3.4. O software StarSoft vs 6.0 foi o programa de estatística usado para fazer o planejamento. As porcentagens foram determinadas através dos resultados apresentados em estudos anteriores. Admitiram-se as porcentagens iniciais de 5-20% de fibra celulósica, 45-60% amido e 35-50% calcário.

Tabela 3.4 – Planejamento simplex-centróide, ampliado com 10 pontos para determinação da mistura com melhor proporção de amido, calcário e fibras celulósicas.

Ensaio	Fibra	Amido	Calcário
01	0,200	0,450	0,350
02	0,050	0,600	0,350
03	0,050	0,450	0,500
04	0,125	0,525	0,350
05	0,125	0,450	0,425
06	0,050	0,525	0,425
07	0,100	0,500	0,400
08	0,150	0,475	0,375
09	0,075	0,550	0,375
10	0,075	0,475	0,450

Na figura 3.3 apresenta-se um esquema de como se determinou a restrição de cada componente, amido, calcário e fibra celulósica no delineamento experimental.

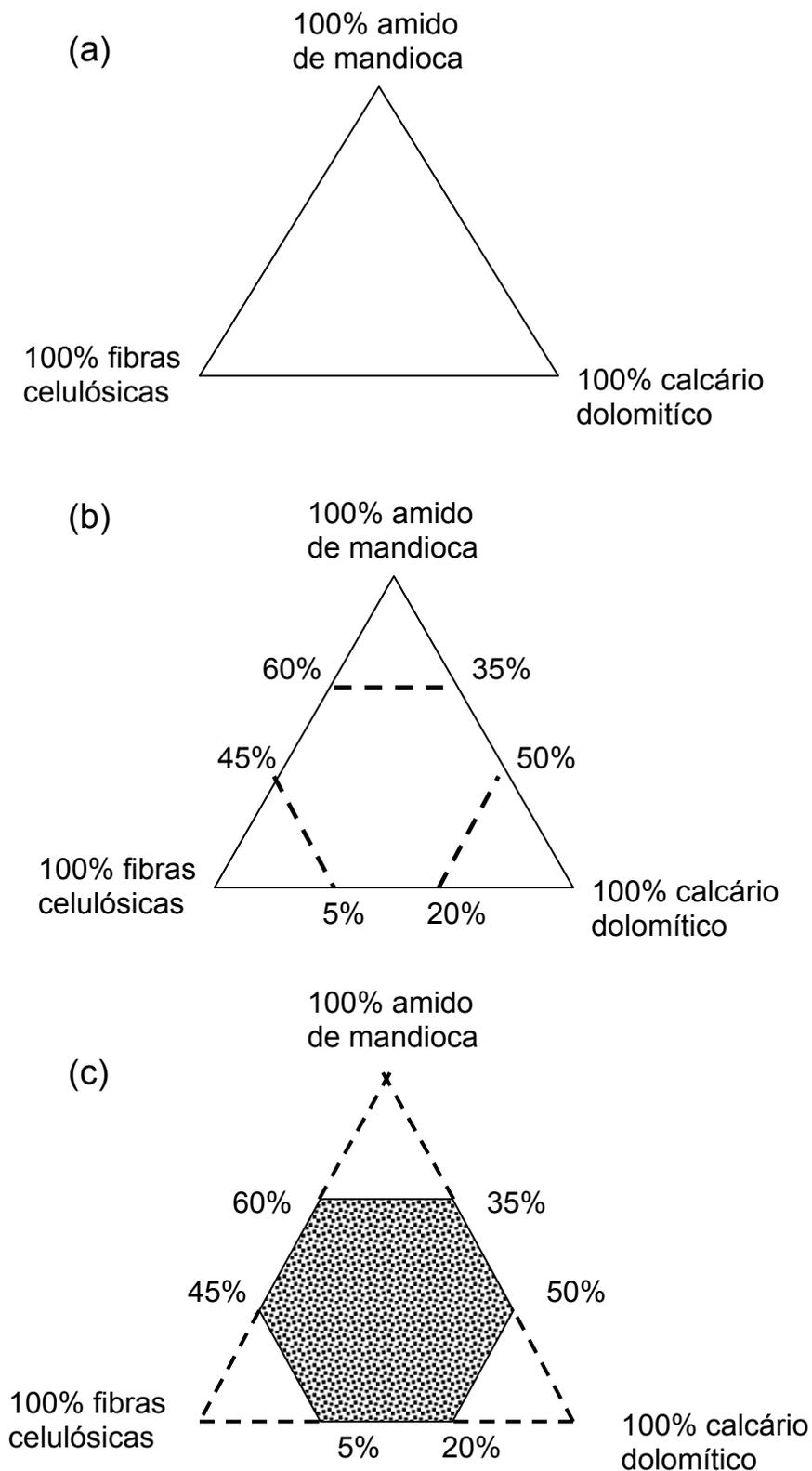


Figura 3.3 – (a) Região experimental no sistema de coordenadas do planejamento centróide ampliado, (b) Restrição da região experimental definida pela proporção de amido de mandioca de 45 a 60%, de fibras celulósicas de 5 a 20%, de calcário de 35 a 50% (c) região experimental definida para elaboração dos ensaios.

3.6 Análises das Bandejas

3.6.1 Ensaio de Resistência Mecânica das Bandejas Obtidas

Antes da realização dos ensaios mecânicos, as bandejas foram condicionadas por cinco dias a temperatura ambiente e umidade relativa de 75%, obtida com uma solução saturada de cloreto de sódio P.A. – Nuclear. Esse procedimento é importante, pois a água adsorvida pelos materiais pode agir como agente plastificante e modificar as suas propriedades mecânicas. Assim, as condições em que ocorreu o condicionamento das amostras devem sempre ser informadas.

Para a determinação das propriedades mecânicas das bandejas previamente condicionadas, utilizou-se o texturômetro Stable Micro System, modelo TA-XT2i, England.

A espessura de cada amostra foi assumida como a média aritmética de quatro medidas em pontos distintos dos corpos de prova. Para determinação das espessuras utilizou-se um micrômetro manual digital (Mitutoyo, Japão).

Resistência à perfuração

Uma sonda cilíndrica foi especialmente desenvolvida para a realização dos testes mecânicos de resistência à perfuração. A sonda, cujos detalhes podem ser visualizados na figura 3.5, possuía a extremidade na forma de uma meia esfera de 21 mm de diâmetro, para evitar que a presença de cantos “vivos” influenciasse na ruptura do material. As bandejas foram fixadas a uma base quadrada com um furo de 80 mm de diâmetro interno. Na realização dos ensaios de perfuração, a sonda foi movimentada em direção à bandeja, de cima para baixo, a uma velocidade de 1,0 mm/s, até 30 mm abaixo do plano de fixação da bandeja. A carga aplicada no texturômetro pela haste foi de 0,5N. Nestes ensaios, as deformações relativas na ruptura foram calculadas através da equação:

$\delta = \frac{\Delta L}{D}$, onde ΔL = deslocamento vertical da sonda entre o início (momento em que se estabelece o contato entre a sonda e a amostra) e o final do teste (momento de ruptura); D = diâmetro da amostra submetida ao teste de perfuração, isto é, diâmetro da base, como mostrado na figura 3.4.

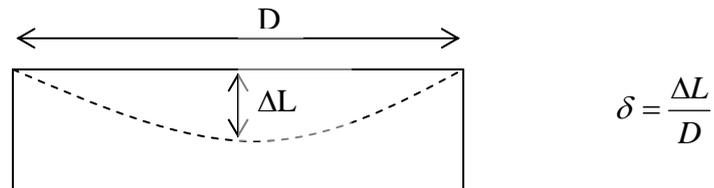


Figura 3.4 Deformação relativa no ensaio de ruptura.

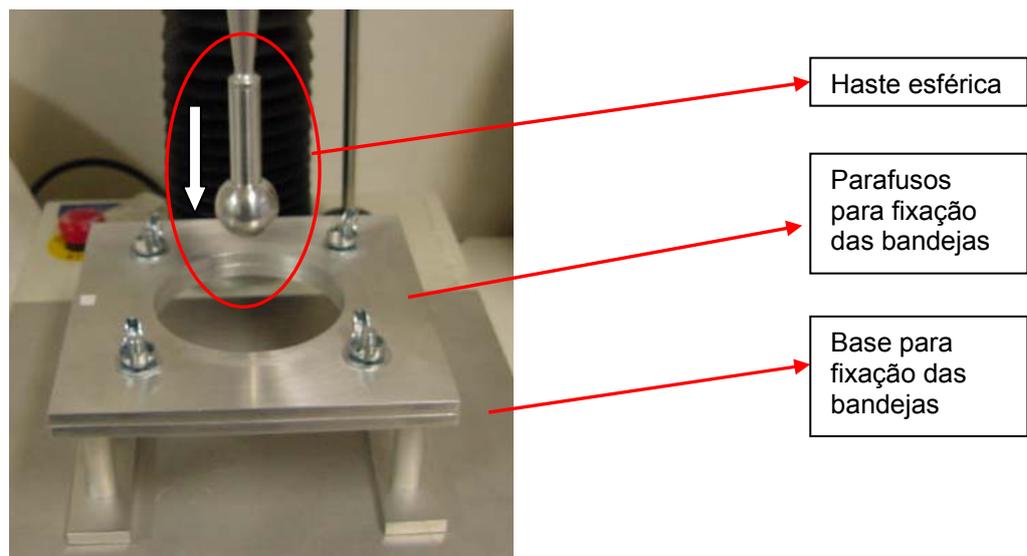


Figura 3.5 Sonda esférica e base de fixação da amostra, utilizada para determinação da resistência à perfuração.

Resistência à tração

Corpos de prova com dimensões de 25x100mm foram fixados em uma base com garras de fixação, como mostra a figura 3.6. As amostras eram tracionadas pela máquina de ensaios a uma velocidade de teste de 2 mm/s e os valores de tensão *versus* alongamento eram projetados pelo software do texturômetro. Assim, podem-se determinar os valores da tensão de ruptura dos materiais nos ensaios de tração.

Os ensaios foram realizados com 10 a 20 repetições. As amostras foram submetidas aos testes dentro de 20 minutos após sua remoção da cuba de condicionamento para minimizar os efeitos devidos a desorção ou adsorção de água.

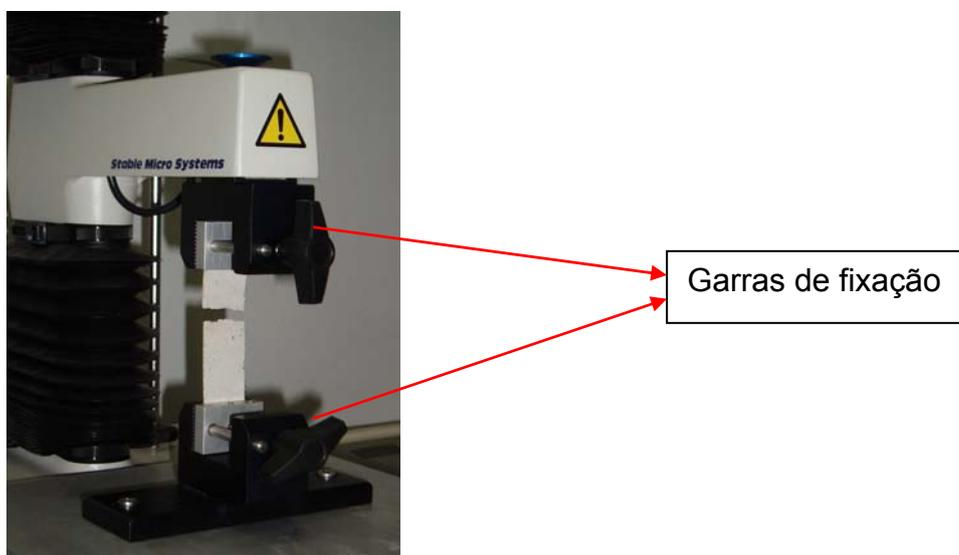


Figura 3.6 Garras de fixação, utilizadas para determinação do teste de resistência a tração.

3.5.2 Microscopia óptica das Bandejas

A microscopia óptica foi realizada para visualização da estrutura formada no processo de obtenção das bandejas. O microscópio óptico utilizado foi o Optech Optical Technology, Exacty Optech Germany, modelo L.F.Z., acoplado a uma câmera colorida, marca GKB, modelo CC-9602. Todas as amostras foram examinadas usando aumentos de 15 a 20 vezes.

3.6 Absorção de água

O método utilizado para determinar a absorção de água foi baseado no método de Cobb, norma ABNT NBR NM ISO 535 (1999). Este método consiste em análise gravimétrica, onde as amostras com área conhecida são pesadas antes e depois de sua imersão em água destilada, por um tempo pré-determinado. As amostras usadas nestes experimentos tinham dimensões de 25 x 50 mm e o tempo de imersão foram de 60 segundos.

3.7 Acetato de amido

3.7.1 Materiais

- O amido de mandioca foi obtido no mercado local de Florianópolis-SC;
- Reagentes químicos: ácido acético glacial P.A. (Nuclear), anidrido acético P.A. (Nuclear), Ácido sulfúrico concentrado e álcool etílico absoluto P.A. (Nuclear).

3.7.2 Acetilação do amido

O processo de acetilação do amido foi realizado segundo o procedimento usado por LARONTONDA (2002), baseado na patente americana nº 5.710.269, FEUER (1998), onde o agente catalisador ácido metano sulfônico (MSA) foi substituído por ácido sulfúrico concentrado.

Em um béquer de 1000 ml foram colocados 75g de amido seco, 135 ml de ácido acético glacial e 138 ml de anidrido acético. A mistura foi aquecida a 40°C com agitação. Após atingir a temperatura desejada, retirou-se a mistura do aquecimento e cuidadosamente adicionou-se uma mistura catalisadora (1,05 ml de ácido sulfúrico concentrado e 12,45 ml de ácido acético glacial). Em seguida, a solução foi aquecida até atingir a temperatura de reação de 80°C, mantendo-se a agitação durante 2 horas. Após este intervalo de tempo, adicionou-se aproximadamente 250 ml de água destilada refrigerada entre 5 e 6°C, para auxiliar na precipitação do acetato de amido. Após a decantação do precipitado, o sobrenadante foi retirado e descartado. O precipitado foi lavado,

com excesso de água destilada, e filtrado em funil de Buchner para posterior secagem em estufa a 60°C por 8 horas.

Grau de substituição (GS)

O método utilizado para avaliar o grau de acetilação foi baseado na metodologia proposta por WURZBURG (1964).

Após a acetilação do amido, os acetatos de amido sintetizados foram avaliados em relação ao grau de substituição (GS) (ou grau de acetilação). O GS da reação de acetilação indica o número médio de substituições por unidade de anidroglicose do amido. O maior GS possível é 3, porque existem três grupos hidroxilas (OH) disponíveis por unidade de anidroglicose (MILADINOV e HANNA, 2001). Os acetatos de amido que apresentam as melhores propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação, foram com GS entre 1,2 e 3,7 (NARAYAN, BLOEMBERGEN e LATHIA, 1999).

Hidratou-se 1,00g de acetato de amido em 50 ml de uma solução alcoólica (75% v/v) e aqueceu-se a 50°C por 30 minutos. Em seguida o acetato de amido foi saponificado com 40 ml de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5N e aquecido até fervura por 15 minutos. O excesso de hidróxido de sódio (NaOH) foi titulado com ácido clorídrico (HCl) 0,5N.

O grau de acetilação foi calculado usando a equação 3.1:

$$\% \text{ Acetilação} = \frac{(V_o - V_p) \times N_{HCl} \times 43}{\text{peso da amostra de acetato de amido (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde: V_o = Volume de HCl gasto na ausência do polímero
 V_p = Volume de HCl gasto na presença do polímero
 N_{HCl} = normalidade do HCl
 43 = massa molar do grupo acetil (g/mol)

O grau de substituição (GS) é calculado do grau de acetilação usando a equação 3.2:

$$GS = \frac{\% \text{ Acetilação}}{100} \times 3 \quad (3.2)$$

3.7.3 Impregnação das bandejas com acetato de amido

Para realizar as impregnações, o acetato de amido produzido em laboratório foi solubilizado em clorofórmio nas proporções 1:5 (g/ml) e 1:10 (g/ml). As amostras das bandejas impregnadas, de dimensões 25x100 mm² e 100x100 mm², com gramatura de aproximadamente 0,101 g/cm², foram impregnadas com as soluções de acetato de amido em clorofórmio. Cada corpo de prova foi impregnado a partir da sua imersão nessas soluções, durante períodos de 5, 10 e 30 minutos. O recipiente com os corpos de prova foi mantido em um dessecador sob vácuo de 720 mmHg ou a pressão atmosfera, dependendo do experimento de impregnação. Na tabela 3.5 apresentam-se as diferentes condições de impregnação a que os corpos de prova foram submetidos.

Tabela 3.5 Diferentes condições de impregnação com acetato de amido.

*Codificação das amostras	Acetato de amido/ Clorofórmio (g/ml)	Tempo de Impregnação (min)	Condições
A = (sem impregnação)	—	—	—
SV,1:3,05min	1:3	5	P atm
SV,1:3,10min	1:3	10	P atm
SV,1:3,30min	1:3	30	P atm
CV,1:3,10min	1:3	10	Vácuo / P atm
SV,1:5,05min	1:5	5	P atm
SV,1:5,10min	1:5	10	P atm
SV,1:5,30min	1:5	30	P atm
CV,1:5,10min	1:5	10	Vácuo / P atm
SV,1:10,05min	1:10	5	P atm
SV,1:10,10min	1:10	10	P atm
SV,1:10,30min	1:10	30	P atm
CV,1:10,10min	1:10	10	Vácuo / P atm

* Codificação das amostras: SV=sem vácuo, CV=com vácuo, (1:3, 1:5 e 1:10)=concentração de acetato de amido; (05, 10 e 30min)=tempo de impregnação em minutos.

3.8 Isotermas de Sorção

Amostras das bandejas de amido, calcário e fibras celulósicas foram previamente secas em estufa e condicionadas em dessecadores com umidades relativas distintas (UR = 7 a 90%), obtidas através de soluções salinas saturadas, mantidas a temperatura constante como é mostrado na tabela 3.6. As amostras foram pesadas periodicamente até atingirem peso constante e, em seguida, suas umidades de equilíbrio foram determinadas.

Tabela 3.6 Umidades Relativas proporcionadas por soluções salinas saturadas a 25°C.

Soluções Salinas	UR (%) 25°C
Hidróxido de Sódio (NaOH)	7
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ .6H ₂ O)	33
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃ .2H ₂ O)	43
Nitrato de Magnésio (MgNO ₃ .6 H ₂ O)	53
Nitrito de Sódio (NaNO ₂)	65
Cloreto de Sódio (NaCl)	75
Sulfato de Amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	81
Cloreto de Potássio (KCl)	84
Cloreto de Bário (BaCl ₂ .2 H ₂ O)	90

Fonte: ROCKLAND, (1960).

Os dados de sorção de umidade determinados experimentalmente foram obtidos a 25°C e ajustados utilizando o modelo de Guggenheim-Anderson-de-Boer (GAB), representado pela equação 3.3.

$$X = \frac{X_o \cdot C \cdot a_w}{(1 - k \cdot a_w)(1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)}, \quad (3.3)$$

onde, X é o conteúdo de umidade no equilíbrio em base seca; X_o é o conteúdo de umidade de equilíbrio em base seca relativo à monocamada; a_w é a atividade de água (UR/100); C é a constante de Guggenheim relativa ao calor

de sorção na primeira camada; k é a constante relacionada ao calor de sorção total das multicamadas (IGLESIAS e CHIRIFE, 1995).

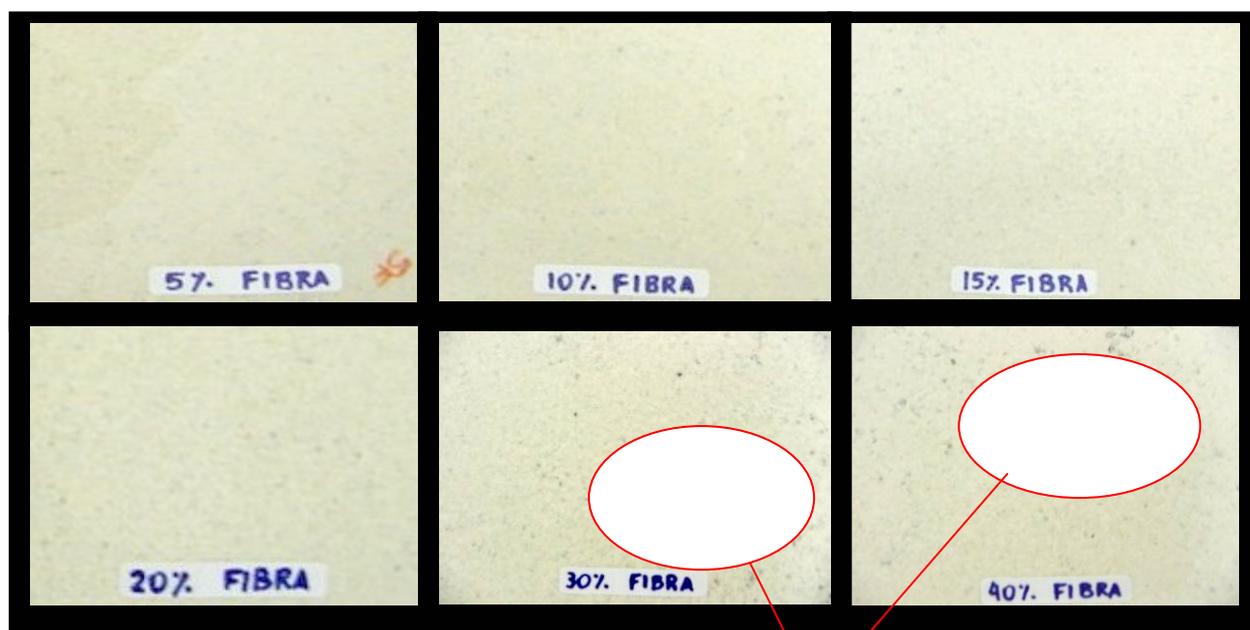
3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a microestrutura dos materiais. As microscopias das amostras foram realizadas no Laboratório de Materiais (Labmat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, utilizando um microscópio de varredura da marca Philips, modelo XL-30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retroespalhados. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, marca BAL – TEC, modelo SCD 005. Todas as amostras foram examinadas usando uma voltagem de aceleração de 20kV.

4. RESULTADOS

4.1 Características das bandejas obtidas

O volume de suspensão requerida para formar uma bandeja aumentou com a quantidade de fibra na mistura. A mesma quantidade, em massa, de suspensão necessária para fazer uma bandeja completa, apresentou uma diferença de volume de 45 cm^3 na mistura preparada sem fibras celulósicas (apenas amido e calcário) para 60 cm^3 na mistura contendo 40% de fibras celulósicas. Esse aumento de volume ocorre pelo inchamento das fibras, dificultando a homogeneização das mesmas. Mesmo aumentando a massa de suspensão no molde para obtenção das bandejas com 30% e 40% de fibras celulósicas, as bandejas apresentaram descontinuidade (furos). Na figura 4.1 são apresentadas as fotos das bandejas colocadas sobre um fundo negro, mostrando a descontinuidade das bandejas com 30 e 40% de fibras celulósicas.



Pontos de descontinuidade das bandejas

Figura 4.1. Fotos das bandejas preparadas com 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40% de fibra celulósica.

4.2 Bandejas com diferentes quantidades de fibras celulósicas

Na tabela 4.1 são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de tração das bandejas obtidas com diferentes concentrações de fibras. Esses resultados mostram que quando se aumentou a porcentagem de fibras celulósicas na formulação das bandejas ocorreu uma diminuição da gramatura e da resistência à tração das mesmas. A tensão máxima de ruptura foi de 3,03 MPa, obtida para as bandejas com 5% de fibras celulósicas. As bandejas de poliestireno expandido (PSP) comerciais analisadas apresentaram uma resistência à tração menor que as bandejas obtidas neste trabalho.

Lawton et. al (2003) realizou estudos de bandejas de amido com a adição de fibra de madeira (Aspen). As bandejas com 15% de fibras tiveram um aumento na tensão máxima de ruptura. Bandejas de amido com adições de fibras naturais (juta e linho) apresentaram melhoras na resistência a tração e no módulo de elasticidade após a adição das mesmas (Soykeabkaew et. al, 2004).

Tabela 4.1. Resistência à tração e alongamento das bandejas de amido, fibras celulósicas e calcário.

% de Fibra	Massa de Amido (g)	Massa de Calcário (g)	Volume de Água (ml)	Fibras Celulósicas (g)	Gramatura (g/cm ²)	σ (MPa)	ϵ * (%)
5%	47,5	47,5	90	5,0	0,1308±0,008	3,03±0,08	1,01±0,07
10%	45,0	45,0	150	10,0	0,1294±0,009	2,58±0,12	1,01±0,08
15%	42,5	42,5	225	15,0	0,0812±0,005	2,15±0,10	1,08±0,12
20%	40,0	40,0	300	20,0	0,0724±0,008	2,46±0,08	1,03±0,11
30%	35,0	35,0	400	30,0	0,0723±0,002	2,19±0,10	0,97±0,14
40%	30,0	30,0	500	40,0	0,0629±0,004	2,03±0,12	0,84±0,12
¹ PSP	-	-	-	-	0,0126±0,0005	1,49±0,10	1,93±0,26

* ϵ (alongamento)=(L-L₀)/L₀, onde L₀ = comprimento inicial dos corpos de prova e L = comprimento dos corpos de prova na ruptura,

¹ PSP = bandejas de poliestireno expandido papel

A capacidade de alongamento das bandejas apresentou pouca variação com o aumento da quantidade de fibras celulósicas. As bandejas com 40% de fibras celulósicas apresentaram os menores alongamentos. Esses valores são aproximadamente 20% inferiores ao alongamento obtido com as bandejas de poliestireno expandido (PSP) comerciais.

Na figura 4.2 apresentam-se as deformações relativas na ruptura das bandejas com diferentes concentrações de fibras celulósicas quando submetidas aos ensaios de perfuração. Os dados de δ podem ser transformados facilmente em ΔL (mm) através da equação $\delta = \frac{\Delta L}{D}$.

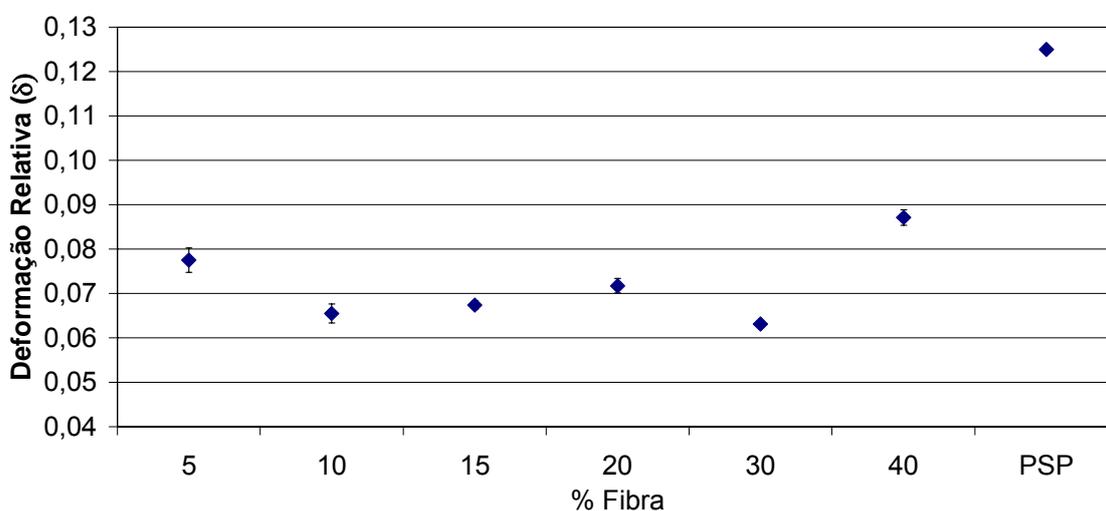


Figura 4.2. Deformações relativas das bandejas na perfuração.

As deformações apresentadas na figura 4.2 apresentaram uma leve oscilação, a deformação relativa (δ) resultante variou entre 0,064 a 0,084. As bandejas com 40% de fibras celulósicas em sua formulação apresentaram-se mais maleáveis. As bandejas de poliestireno comercial (PSP) tiveram uma deformação relativa (δ) de 0,124; valor que é aproximadamente o dobro do valor de δ encontrado para as bandejas com 10 e 30% de fibras celulósicas.

Na figura 4.3 mostra-se a força máxima medida no ensaio de resistência à tração para romper as amostras com diferentes porcentagens de fibras.

A grande variação dos dados de resistência à tração de bandejas com a mesma quantidade de fibras celulósicas pode ser explicada pelo surgimento de

micro fissuras formadas nas bandejas durante o desprendimento de vapores de água no momento da termo-prensagem. Este fato ocorreu principalmente para as bandejas com 5 e 10% de fibras celulósicas em suas formulações.

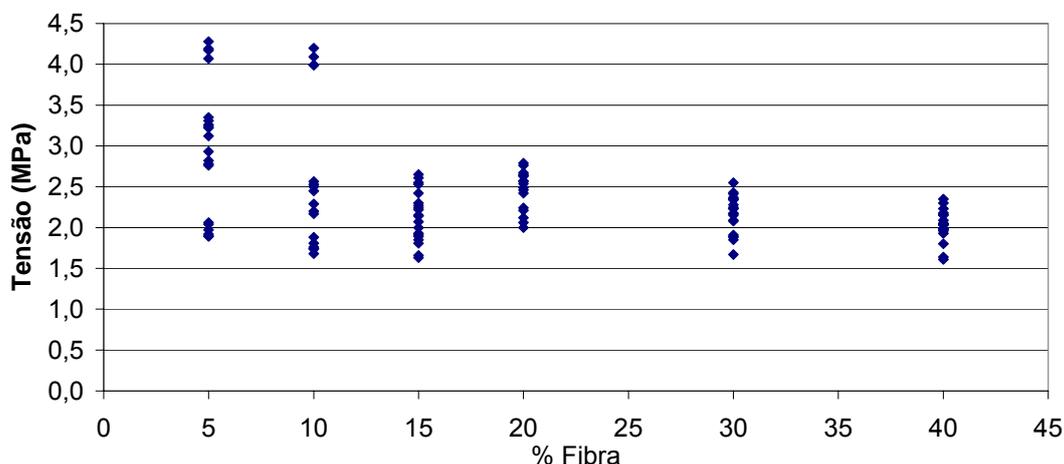


Figura 4.3 Tensões de ruptura obtidas nos ensaios de resistência à tração.

4.3 Microscopia óptica das bandejas

A microscopia óptica realizada mostrou a estrutura formada nas amostras das bandejas compostas por amido, calcário e fibras celulósicas. Na figura 4.4 evidenciam-se os vazios formados pela evaporação da água durante a termo-prensagem, para a obtenção das bandejas com 15% de fibras celulósicas.

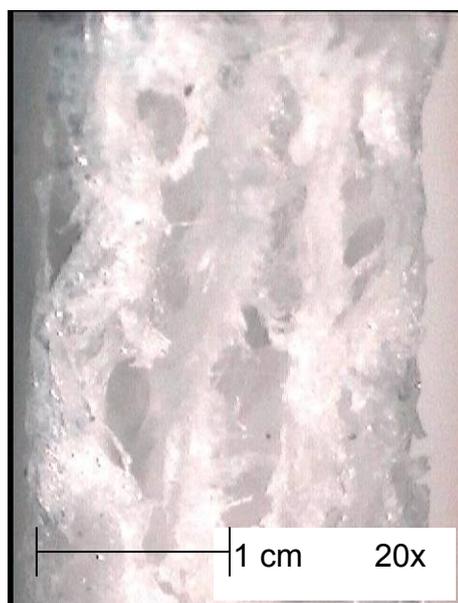


Figura 4.4 Estrutura das bandejas com 15% de fibras celulósicas (corte transversal).

4.4 Bandejas com óleo vegetal

As bandejas resultantes da adição de óleo vegetal em sua formulação ficaram com a cor mais escura do que as bandejas sem adição de óleo vegetal, conforme pode ser observado na figura 4.5. As bandejas com 5% de fibras celulósicas ficaram com uma alta gramatura, quebradiças e apresentando várias trincas.

As bandejas com 15% de fibras celulósicas apresentaram-se mais homogêneas e resistentes. A alteração de cor, a falta de homogeneidade e a presença de rachaduras tornaram inviável a proposta de adição de óleo vegetal nas formulações das bandejas.

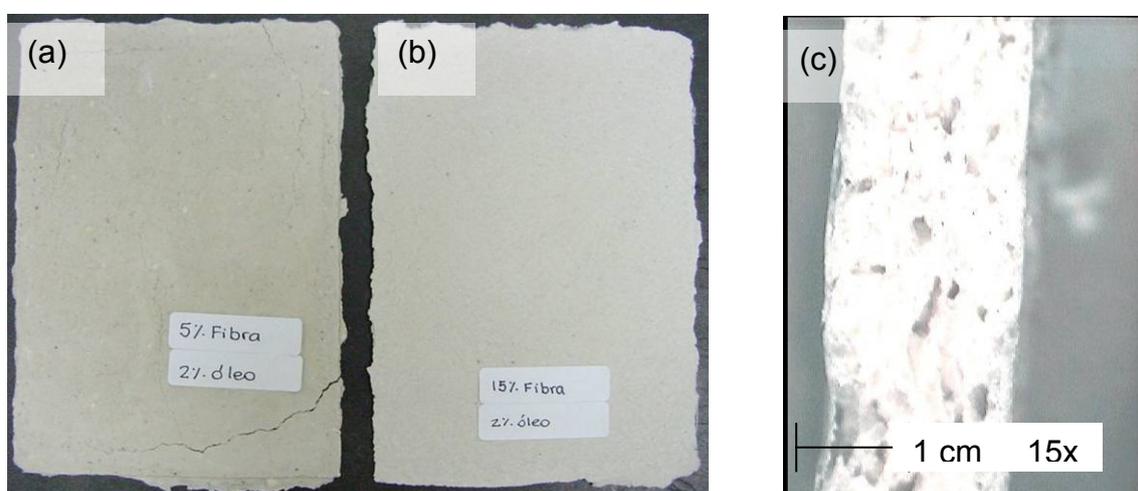


Figura 4.5 Fotografia das bandejas com adição de 2% de óleo vegetal; (a) 5% de fibras celulósicas; (b) 15% de fibras celulósicas; (c) vista de um corte transversal.

Uma comparação dos cortes transversais mostrados nas figuras 4.4 e 4.5 mostraram que as bandejas com óleo vegetal em sua formulação apresentaram uma estrutura menos porosa do que as formulações sem óleo vegetal.

4.5 Variação da espessura das bandejas e da pressão aplicada na termoprensagem

Na tabela 4.2 são apresentados dados das gramaturas das bandejas quando foram variadas a pressão de termoprensagem e a espessura da guia metálica. Foram utilizadas formulações com três diferentes quantidades de fibras celulósicas (5%, 10% e 15%) avaliando-se a influência sobre as propriedades mecânicas das bandejas.

Tabela 4.2. Gramatura das bandejas a base de amido, calcário e fibras celulósicas.

	Gramatura (g/cm ²)			
	Pressão 0,36MPa e espessura 1,0mm	Pressão 0,72MPa e espessura 1,0mm	Pressão 0,36MPa e espessura 2,0mm	Pressão 0,36MPa e espessura 3,0mm
5%	0,13 ± 0,007	0,13 ± 0,010	0,15 ± 0,020	0,18 ± 0,012
10%	0,11 ± 0,004	0,11 ± 0,009	0,12 ± 0,007	0,13 ± 0,009
15%	0,07 ± 0,003	0,07 ± 0,005	0,09 ± 0,004	0,11 ± 0,008

A guia metálica (molde) determinou as espessuras das bandejas, como era esperado. O aumento da espessura do molde (de 2,0 e 3,0mm) influenciou na gramatura das bandejas, independente da pressão aplicada.

Nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam-se os resultados de resistência à tração (tensão e alongamento na ruptura) e a deformação relativa em testes de perfuração ao modificar a pressão de termoprensagem e as espessuras das guias metálicas, para as formulações com três diferentes quantidades de fibras celulósicas (5%, 10% e 15%). O aumento da pressão na termoprensagem não influenciou na resistência máxima à tração e no alongamento do material para as bandejas com 5%, 10% e 15% de fibras celulósicas. Esse resultado era esperado, pois o molde impede que a pressão seja aplicada diretamente sobre a mistura durante a termoprensagem. As variações das espessuras de 1,0mm para 2,0mm das guias metálicas influenciaram a resistência à tração, o alongamento e a deformação relativa. A resistência à tração apresentou uma

leve redução quando a espessura do molde foi aumentada para 2,0 e 3,0mm. E a deformação relativa apresentou um aumento nas bandejas elaboradas com molde de espessura de 2,0 e 3,0mm.

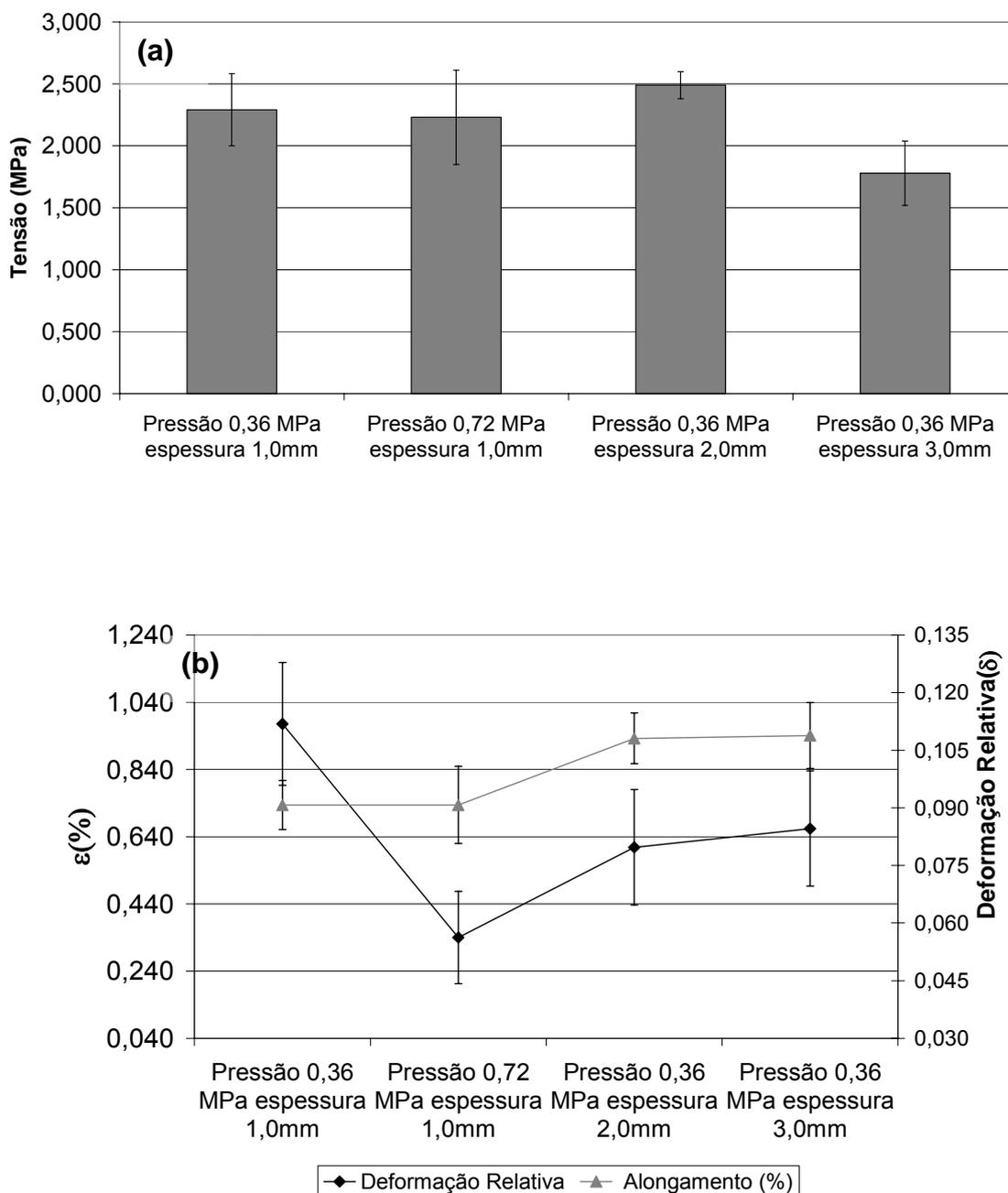


Figura 4.6. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 5% fibra celulósica.

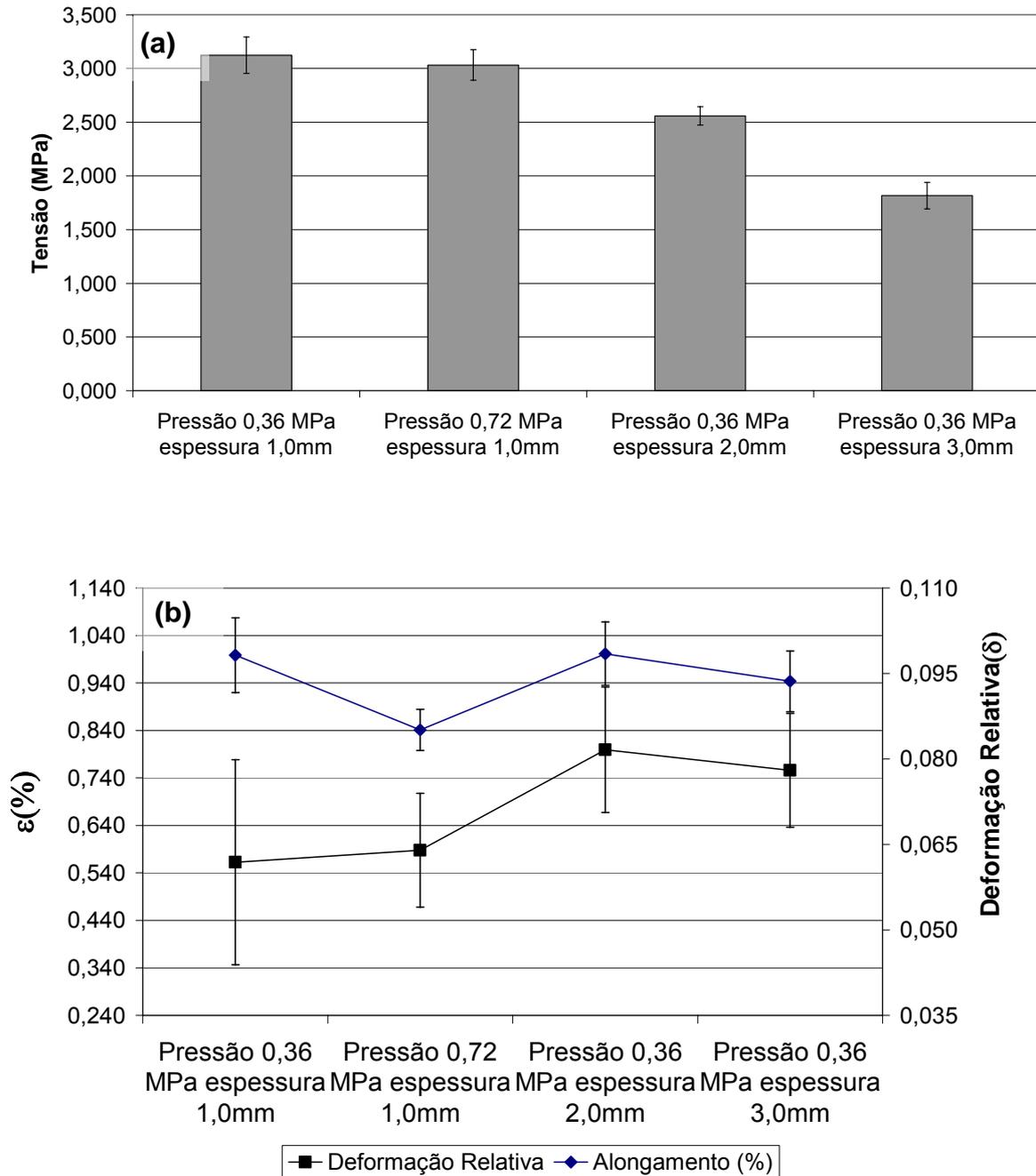


Figura 4.7. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 10% fibra celulósica.

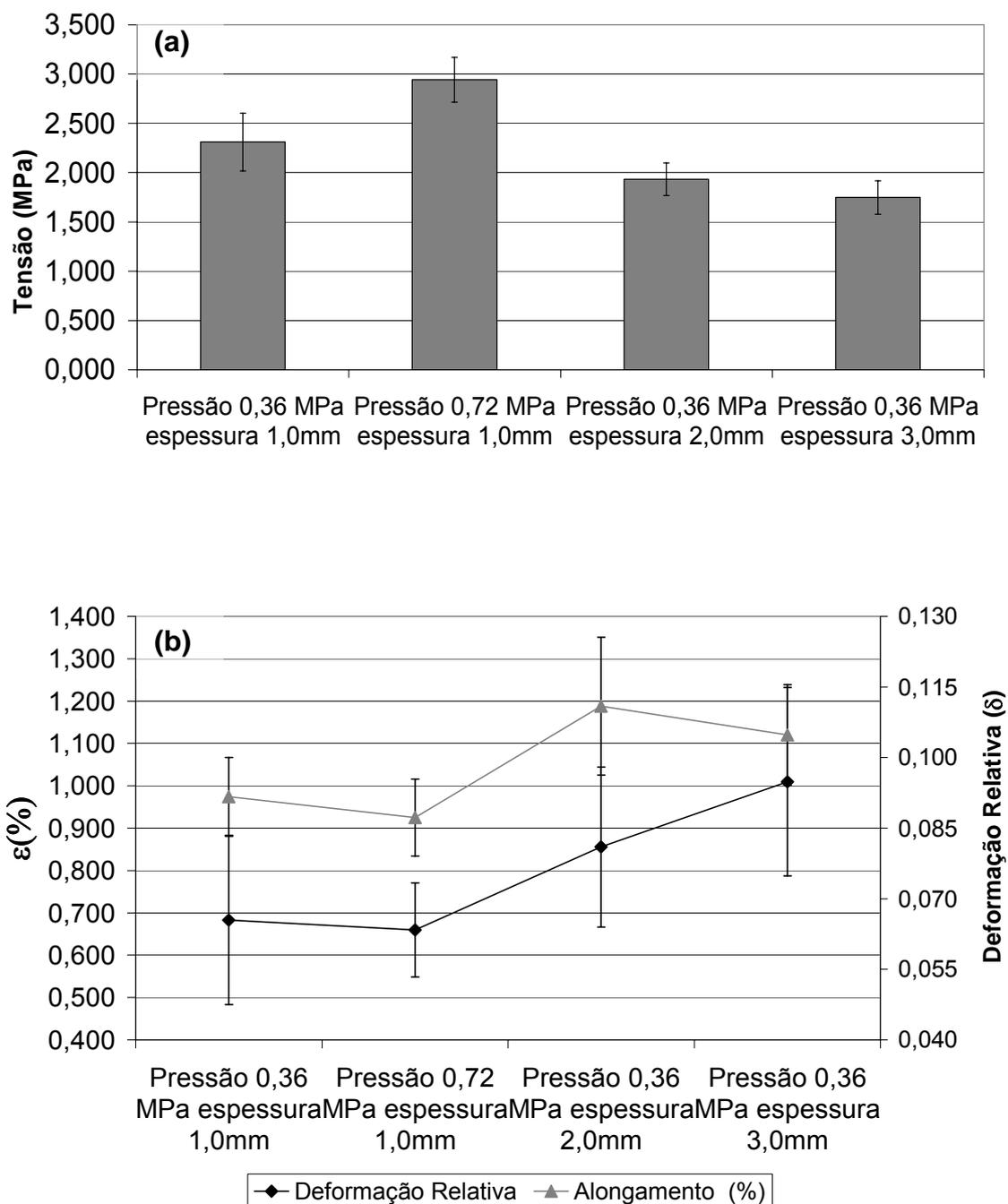


Figura 4.8. (a) Resistência à tração (b) alongamento e deformação relativa das bandejas de formulação com 15% fibra celulósica.

4.6 Determinação das composições das bandejas com melhores propriedades de resistência mecânica

Realizou-se o planejamento experimental para a obtenção de uma mistura com porcentagem de amido de mandioca, calcário e fibras celulósicas com as melhores propriedades mecânicas. O planejamento foi realizado após os resultados das análises de propriedades mecânicas das bandejas com diferentes concentrações de fibras celulósicas (5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%).

A figura 4.9 apresenta os resultados de resistência à tração e deformação relativa na perfuração das bandejas com diferentes proporções de fibras celulósicas, amido de mandioca e calcário obtidos no planejamento experimental restringindo as concentrações de fibras celulósicas de 5 a 20%, do amido de mandioca de 45 a 60% e do calcário de 35 a 50%. Os resultados obtidos na resistência à tração das amostras apresentaram pouca variação. Nos resultados de deformação relativa das amostras, os valores obtidos apresentaram uma região de máximo, na proporção de 7,5% de fibras celulósicas, 55% amido e 37,5% de calcário. Os experimentos com as proporções 10:50:40; 7,5:55:37,5 e 7,5:47,5:45 apresentaram os melhores resultados, sendo os valores de resistências à tração das amostras, respectivamente, 4,08MPa, 3,28MPa e 3,67MPa e a deformações relativas de 0,090; 0,097 e 0,092.

Para determinar as proporções dos componentes das misturas, superfícies de respostas foram construídas a partir das equações ajustadas, utilizando o “software” Statistica Starsoft for Windows 6.0. Comparando esses resultados com os resultados de resistência à tração e deformação relativa apresentadas anteriormente, obteve-se uma proporção de 11% de fibras celulósicas, 50% de amido de mandioca e 39% de calcário, como a mais adequada para a obtenção das bandejas com os melhores valores de resistência a tração e deformações relativas.

Na figura 4.10 são apresentadas as superfícies de respostas (para resistência à tração e deformação relativa) obtidas no planejamento experimental.

Na tabela 4.3, apresentam-se os coeficientes de regressão e a análise de variância dos modelos matemáticos obtidos no planejamento experimental, restringindo as concentrações de fibras celulósicas de 5 a 20%, do amido de mandioca de 45 a 60% e do calcário de 35 a 50%.

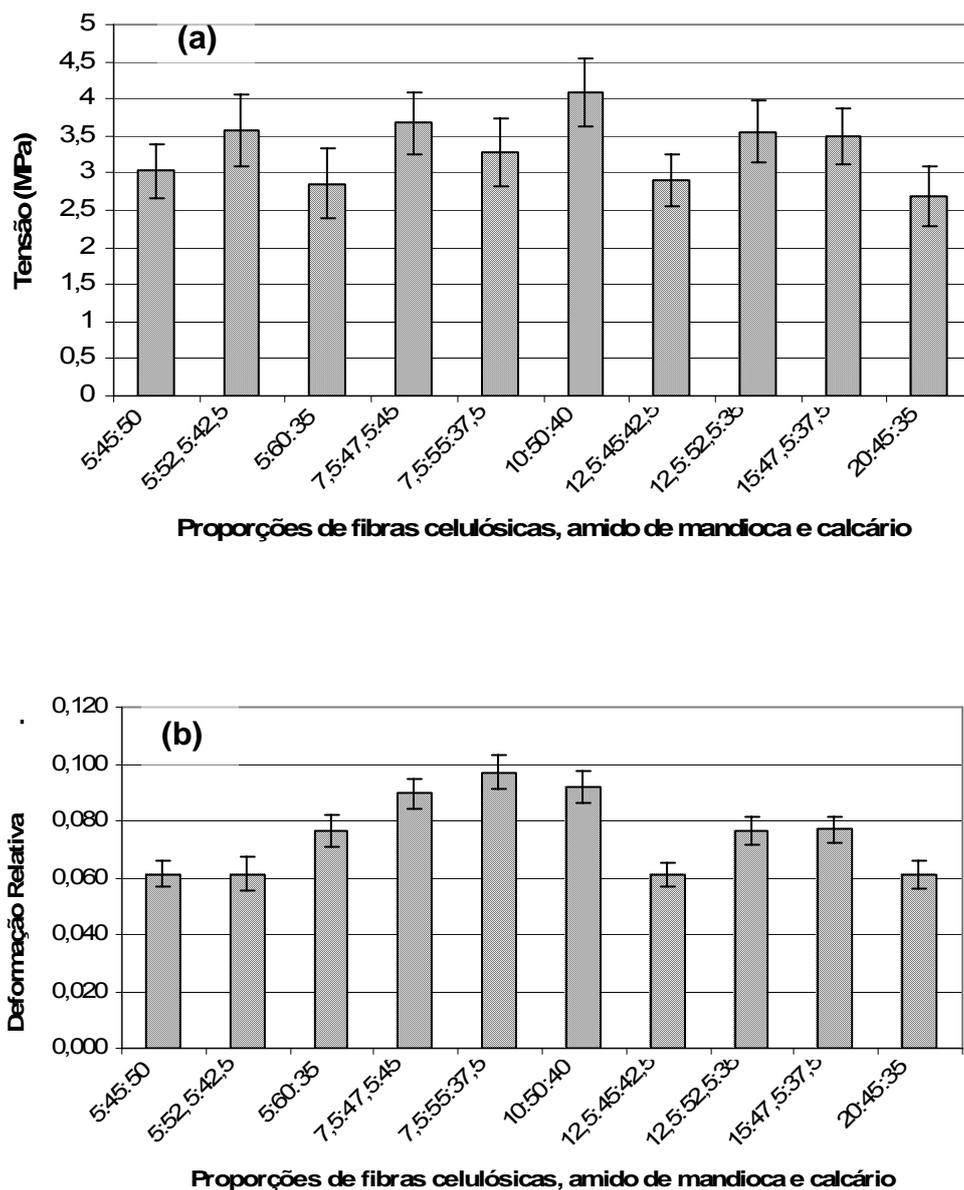


Figura 4.9. (a) Resistência à tração e (b) Deformação relativa (δ) nas bandejas com as proporções definidas no planejamento.

Tabela 4.3. Coeficientes de regressão e análise de variância dos modelos matemáticos das propriedades mecânicas.

Funções Respostas	Resistências Mecânicas	
	Tração	Deformação
B ₁	2,681	4,726
B ₂	2,724	6,277
B ₃	3,045	5,113
B ₁₂	3,811	2,406
B ₁₃	1,133	0,077
B ₂₃	3,179	-1,739
B ₁₂₃	-----	66,494
Significância do modelo (p)	1,4804	0,217
CV (%)	7,81	10,31
R ² ajustado	0,795	0,846

R² ajustado = coeficiente de determinação ajustado

Com relação aos modelos obtidos no planejamento experimental para resistência à tração (equação 4.1) e deformação relativa (equação 4.2), as capacidades preditivas dos mesmos não foram significativas em nível de 5%. Apesar dos coeficientes de determinações (R² dos ajustes) explicarem somente 79,5% e 84,6%, respectivamente, os valores previstos pelo modelo apresentaram-se próximos aos valores obtidos nos experimentos.

Modelo obtido na resistência à tração:

$$X = 2,681X_1 + 2,724X_2 + 3,045X_3 + 3,811X_1X_2 + 1,133X_1X_3 + 3,179X_2X_3 \quad (4.1)$$

Modelo obtido na deformação relativa:

$$X = 4,726X_1 + 6,277X_2 + 5,113X_3 + 2,406X_1X_2 + 0,077X_1X_3 - 1,739X_2X_3 + 66,494 X_1X_2X_3 \quad (4.2)$$

onde: X₁ = Fibras celulósicas;
X₂ = Amido de mandioca;
X₃ = Calcário.

As regiões centrais obtidas nos triângulos são os valores máximos obtidos nos ensaios do planejamento. Os mesmos resultados podem ser

observados na outra forma de apresentação gráfica, as calotas. Para obtenção das proporções de amido, calcário e fibras celulósicas com os melhores valores de resistência à tração e deformação relativa, os dois triângulos de respostas foram sobrepostos, para obtenção de um ponto em comum.

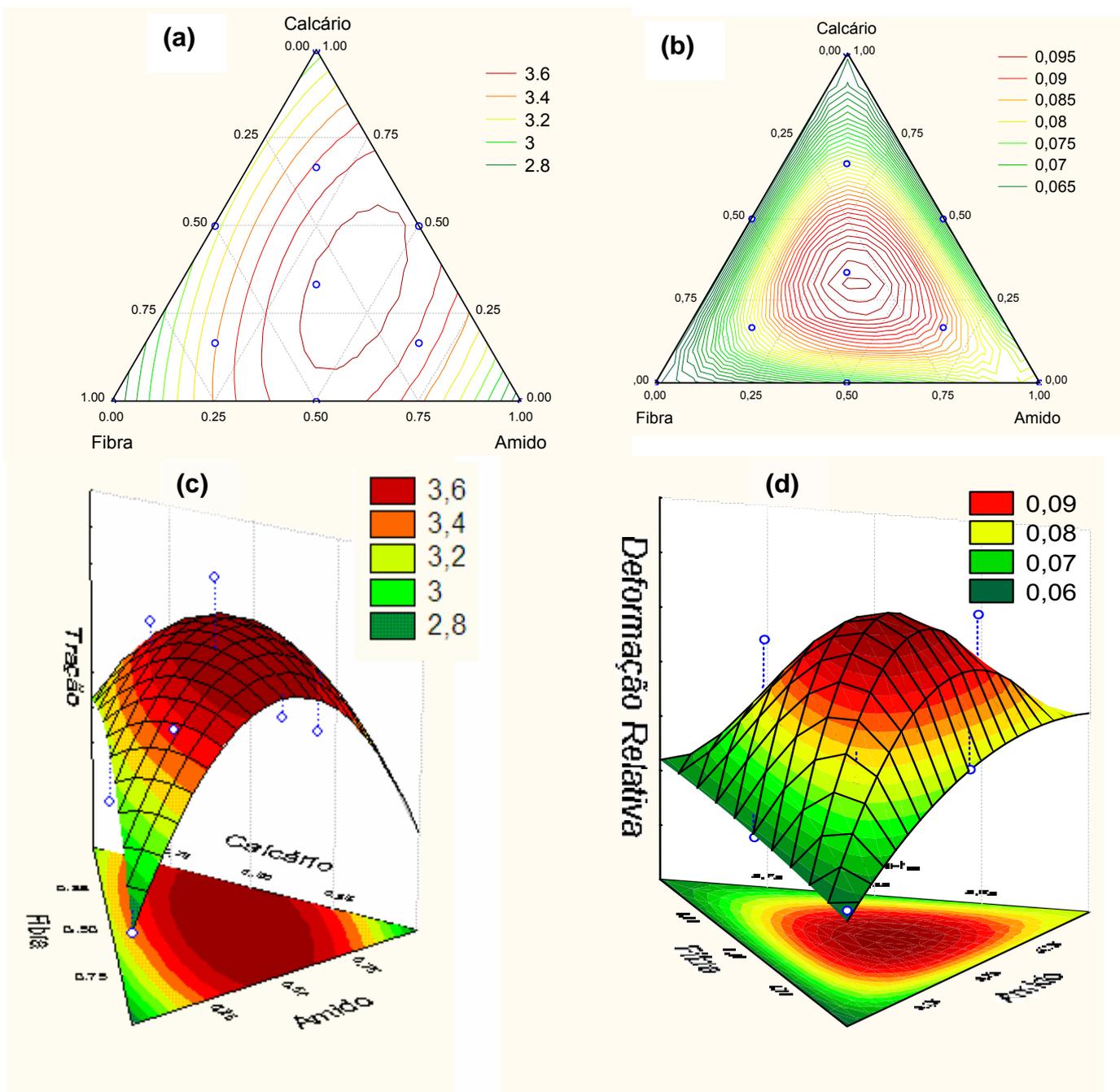


Figura 4.10. (a) Superfícies de respostas para resistência à tração; (b) Superfícies de respostas para deformação relativa; (c) Calota obtidas para resistência à tração; (d) Calota obtidas para deformação relativa.

Após a definição das proporções de 11% de fibras celulósicas, 50% de amido de mandioca e 39% de calcário foram realizados os estudos de absorção de água e de propriedades mecânicas das bandejas impregnadas com o acetato de amido. Também foram determinadas as isotermas de sorção de umidade dos materiais impregnados e não impregnados com acetato de amido. Microscopias eletrônicas de varredura das amostras foram realizadas para avaliar as estruturas dos materiais antes e após a impregnação com o acetato de amido.

4.7 Acetilação do amido

Após uma reação de acetilação do amido de mandioca foi obtido o acetato de amido. Um pó branco, insolúvel em água, porém solúvel em solventes orgânicos como a acetona e o clorofórmio. O rendimento de acetato obtido a partir de 75g de amido foi de 76,3%.

O grau de substituição (GS) foi feito em duplicata, fornecendo boa reprodutibilidade. A porcentagem de acetilação foi 49,23% e o grau de substituição foi de 1,48. Observa-se na figura 4.11 que o GS do acetato de amido aumentou com o aumento da temperatura da reação, conforme relatado na literatura (GROSSI et al., 199-; LEPENIOTIS e FEUER, 1997; LAROTONDA, 2002).

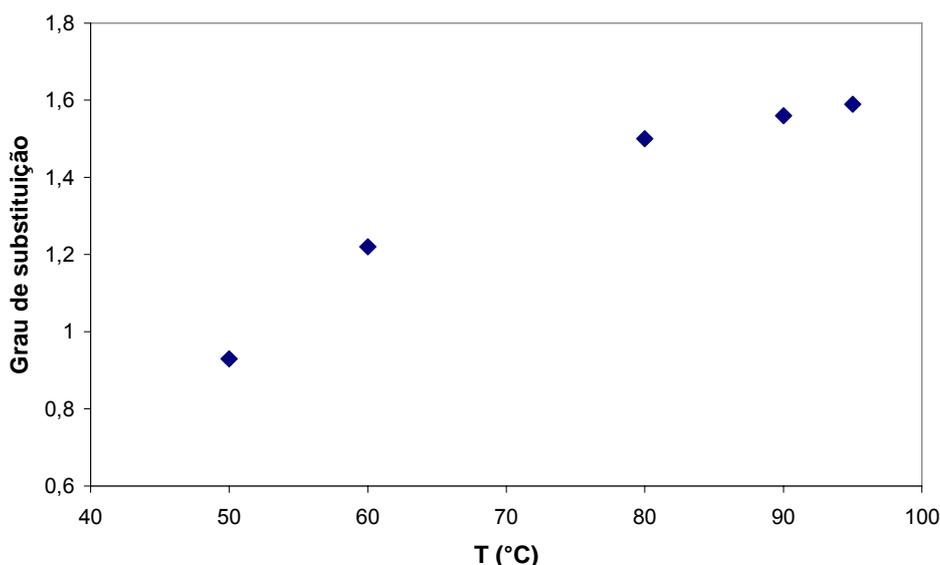


Figura 4.11 Influência da temperatura de reação no Grau de Substituição (GS).

O GS (grau de substituição) obtido foi satisfatório, pois segundo NARAYAN et al. (1999), um melhor balanço das propriedades mecânicas, resistência à umidade, processabilidade e taxa de biodegradação se encontra preferencialmente na faixa de 1,2 a 1,7 do grau de substituição.

4.7.1 Impregnação com Acetato de Amido

As amostras com diferentes tipos de impregnação foram feitas em triplicatas. O acetato foi diluído em clorofórmio em concentrações de 1:3, 1:5 e 1:10 (g/ml). Na figura 4.12, apresentam-se os resultados de massa específica dos compostos antes e após a impregnação.

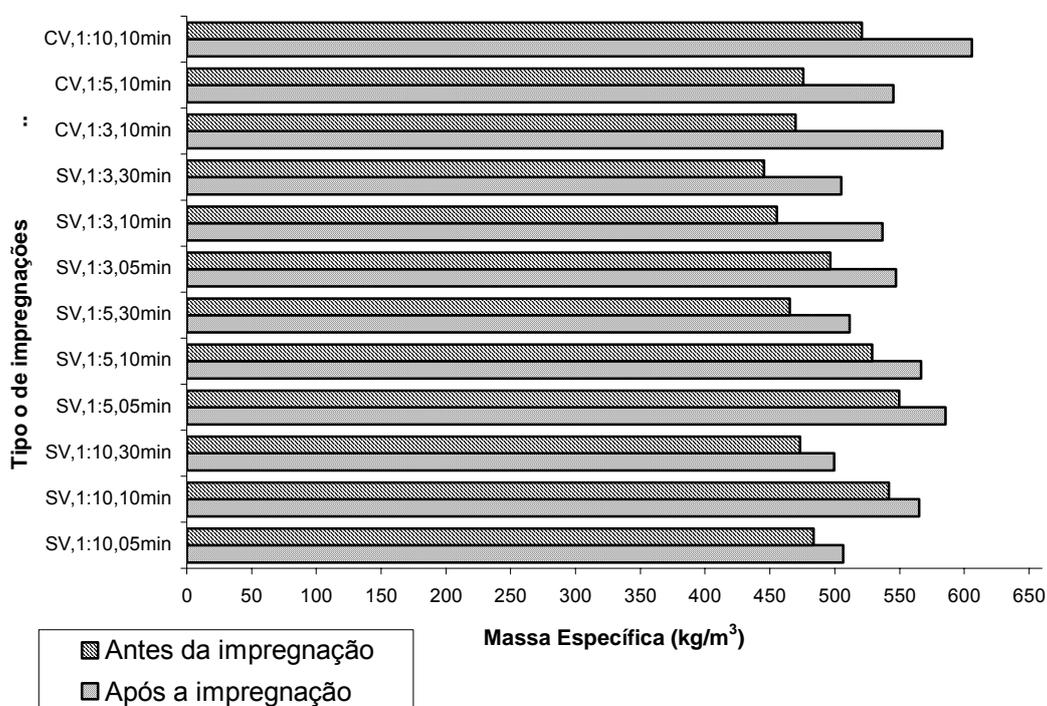


Figura 4.12 Influência da impregnação com acetato de amido na massa específica dos materiais (SV,1:3,05min = 5 min 1:3 g/ml; SV,1:3,10min = 10 min 1:3 g/ml; SV,1:3,30min = 30 min 1:3 g/ml; CV,1:3,10min = vácuo, 10 min 1:3 g/ml; SV,1:5,05min = 5 min 1:5 g/ml; SV,1:5,10min = 10 min 1:5 g/ml; SV,1:5,30min = 30 min 1:5 g/ml; CV,1:5,10min = vácuo, 10min 1:5 g/ml; SV,1:10,05min = 5 min 1:10 g/ml; SV,1:10,10min = 10 min 1:10 g/ml; SV,1:10,30min = 30 min 1:10 g/ml; CV,1:10,10min = vácuo,10 min 1:10 g/ml).

Conforme os resultados apresentados na figura 4.12, observa-se que as bandejas impregnadas com solução de acetato de amido/clorofórmio na proporção de 1:3 g/ml (diluição que tem maior quantidade de sólidos solúveis) tiveram os valores de massa específica maior que as bandejas impregnadas com acetato de amido nas concentrações de 1:5 e 1:10 g/ml.

Nos testes CV,1:10,10min, CV,1:5,10min e CV,1:3,10min em que as bandejas permaneceram imersas por 10 minutos sob vácuo em diferentes soluções de acetato de amido/clorofórmio, 1:3, 1:5 e 1:10 (g/ml), ocorreram aumentos na massa específica de 24%, 14% e 16%, respectivamente. O vácuo retira o ar contido na superfície e no interior do material, facilitando a entrada do acetato de amido e assim, preenchendo os poros do material (LAROTONDA et al.,2005).

Nos testes SV,1:10:05min, SV,1:10,10min e SV,1:10,30min, em que as bandejas ficaram imersas em soluções de acetato de amido/clorofórmio 1:10 (g/ml) por 5, 10 e 30 minutos, ocorreram aumentos na massa específica de 4,0%; 5,0% e 5,5%, respectivamente. Nos testes SV,1:5,05min, SV,1:5,10min e SV,1:5,30min, onde as imersões ocorreram por 5, 10 e 30 minutos, respectivamente, em soluções de acetato de amido/clorofórmio 1:5 (g/ml), foram observados aumentos na massa específica de 6,5%; 7,0% e 10%. Nos testes SV,1:3,05min, SV,1:3,10min e SV,1:3,30min, onde as imersões ocorreram por 5, 10 e 30 minutos, respectivamente, em soluções de acetato de amido/clorofórmio 1:3 (g/ml), foram observados aumentos na massa específica de 10%; 13% e 18%, respectivamente.

4.7.2 Resistência à tração das bandejas impregnadas e não impregnadas

Na figura 4.13 apresentam-se os valores de tração e alongamento na ruptura das bandejas impregnadas com as soluções com diferentes concentrações de acetato amido/clorofórmio (1:3, 1:5 e 1:10 g/ml) e com diferentes tempos de imersão (5, 10 e 30 minutos). As impregnações das bandejas com acetato de amido tiveram poucas influências sobre as propriedades mecânicas. A amostra (CV,1:3,10min) impregnada com solução de acetato de amido/clorofórmio 1:3 (g/ml), com vácuo por 10 minutos

apresentou o maior valor de resistência à tração. As amostras impregnadas com soluções de acetato de amido/clorofórmio 1:5 e 1:10 (g/ml) apresentaram poucas influencias na resistência a tração das bandejas.

As impregnações com soluções de acetato de amido/clorofórmio não influenciaram o alongamento na ruptura das bandejas.

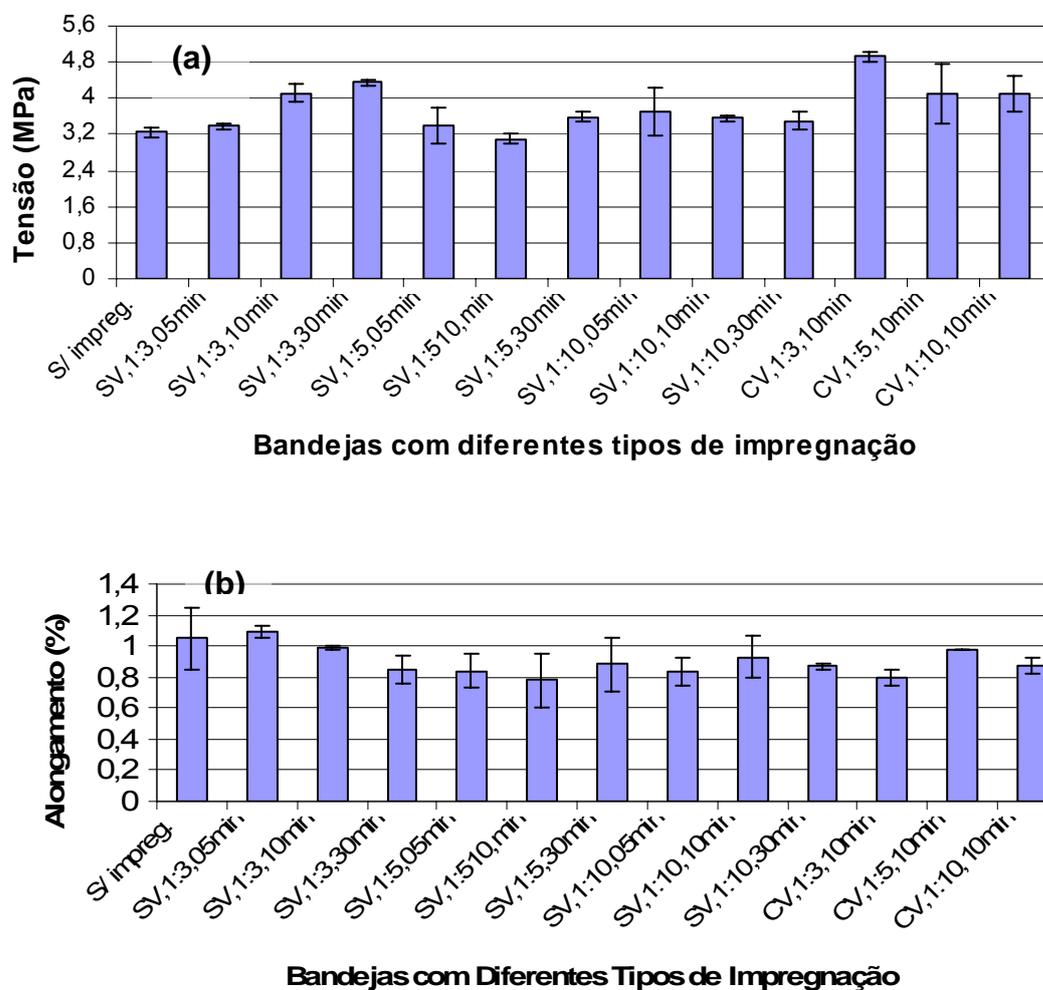


Figura 4.13. (a) Resistência à tração (b) Alongamento na tração das bandejas impregnadas com soluções acetato de amido/clorofórmio (SV,1:3,05min = 5 min 1:3 g/ml; SV,1:3,10min = 10 min 1:3 g/ml; SV,1:3,30min = 30 min 1:3 g/ml; CV,1:3,10min = vácuo, 10 min 1:3 g/ml; SV,1:5,05min = 5 min 1:5 g/ml; SV,1:5,10min = 10 min 1:5 g/ml; SV,1:5,30min = 30 min 1:5 g/ml; CV,1:5,10min = vácuo, 10min 1:5 g/ml; SV,1:10,05min = 5 min 1:10 g/ml; SV,1:10,10min = 10 min 1:10 g/ml; SV,1:10,30min = 30 min 1:10 g/ml; CV,1:10,10min = vácuo,10 min 1:10 g/ml).

4.7.3 Resistência à Perfuração

Na figura 4.14 apresentam-se as curvas de forças x deformações relativas aos ensaios de perfuração das bandejas impregnadas com soluções de diferentes concentrações de acetato de amido/clorofórmio (1:3, 1:5 e 1:10 g/ml) em diferentes tempos de imersão (5, 10 e 30 minutos). As curvas resultantes de resistência a perfuração seguem uma tendência, porém com muitas variações entre as amostras. Essas variações são explicadas pela dificuldade de reprodução das amostras, pelo processo artesanal utilizado.

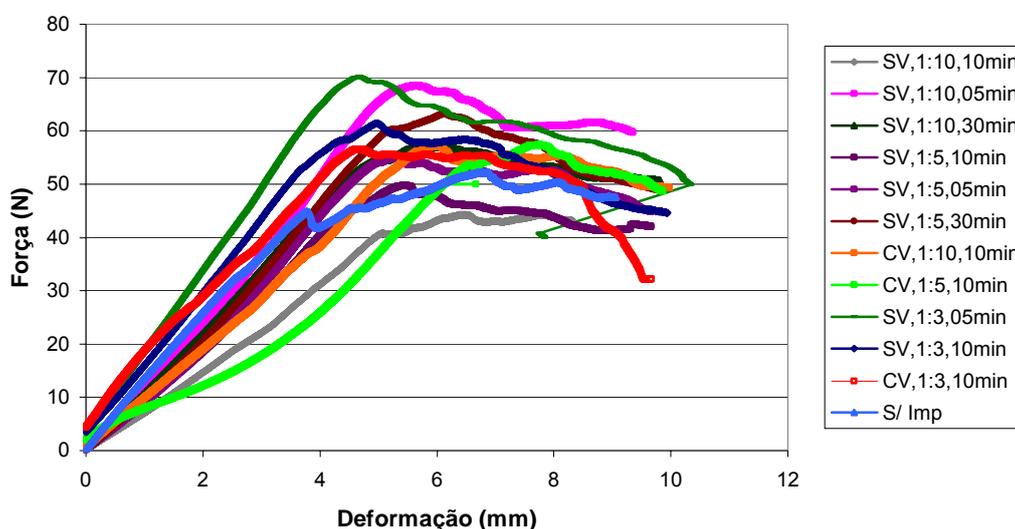


Figura 4.14 Curvas obtidas nas análises de resistência a perfuração das bandejas impregnadas com soluções acetato de amido/clorofórmio (1:3, 1:5 e 1:10 g/ml) e diferentes tempo de imersão das amostras (SV,1:3,05min = 5 min 1:3 g/ml; SV,1:3,10min = 10 min 1:3 g/ml; SV,1:3,30min = 30 min 1:3 g/ml; CV,1:3,10min = vácuo, 10 min 1:3 g/ml; SV,1:5,05min = 5 min 1:5 g/ml; SV,1:5,10min = 10 min 1:5 g/ml; SV,1:5,30min = 30 min 1:5 g/ml; CV,1:5,10min = vácuo, 10min 1:5 g/ml; SV,1:10,05min = 5 min 1:10 g/ml; SV,1:10,10min = 10 min 1:10 g/ml; SV,1:10,30min = 30 min 1:10 g/ml; CV,1:10,10min = vácuo,10 min 1:10 g/ml).

Na figura 4.15 são apresentados os valores das forças de ruptura divididos pelas espessuras das amostras.

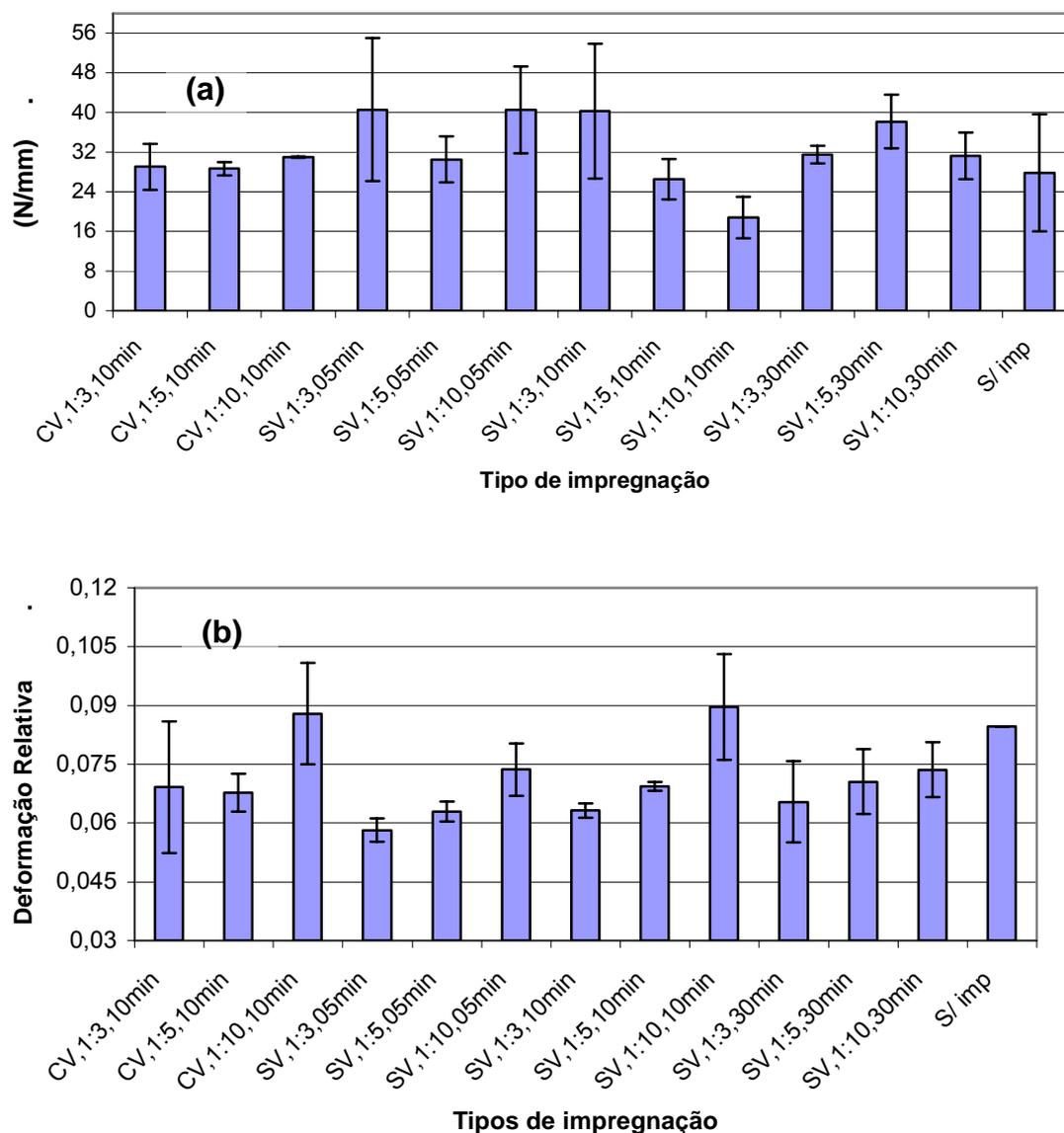


Figura 4.15. Deformações máximas das bandejas impregnadas (SV,1:3,05min = 5 min 1:3 g/ml; SV,1:3,10min = 10 min 1:3 g/ml; SV,1:3,30min = 30 min 1:3 g/ml; CV,1:3,10min = vácuo, 10 min 1:3 g/ml; SV,1:5,05min = 5 min 1:5 g/ml; SV,1:5,10min = 10 min 1:5 g/ml; SV,1:5,30min = 30 min 1:5 g/ml; CV,1:5,10min = vácuo, 10min 1:5 g/ml; SV,1:10,05min = 5 min 1:10 g/ml; SV,1:10,10min = 10 min 1:10 g/ml; SV,1:10,30min = 30 min 1:10 g/ml; CV,1:10,10min = vácuo,10 min 1:10 g/ml).

Conforme foi apresentado na figura 4.15, as forças máximas para perfurar as bandejas com diferentes impregnações apresentaram resultados com grande variação, entre 30N e 100N.

As amostras impregnadas com soluções de acetato de amido/clorofórmio com maior concentração (1:3 e 1:5 g/ml) tiveram uma menor deformação relativa (δ) nos ensaios de perfuração. As bandejas impregnadas com soluções de acetato de amido/clorofórmio com menor concentração (1:10 g/ml) mostraram-se mais maleáveis.

4.8 Absorção de água pelas bandejas

Na figura 4.16 apresentam-se os resultados da quantidade de água absorvida pelas bandejas impregnadas com soluções de diferentes concentrações de acetato de amido/clorofórmio (1:3, 1:5 e 1:10 g/ml) em diferentes tempos de imersão (5, 10 e 30 minutos).

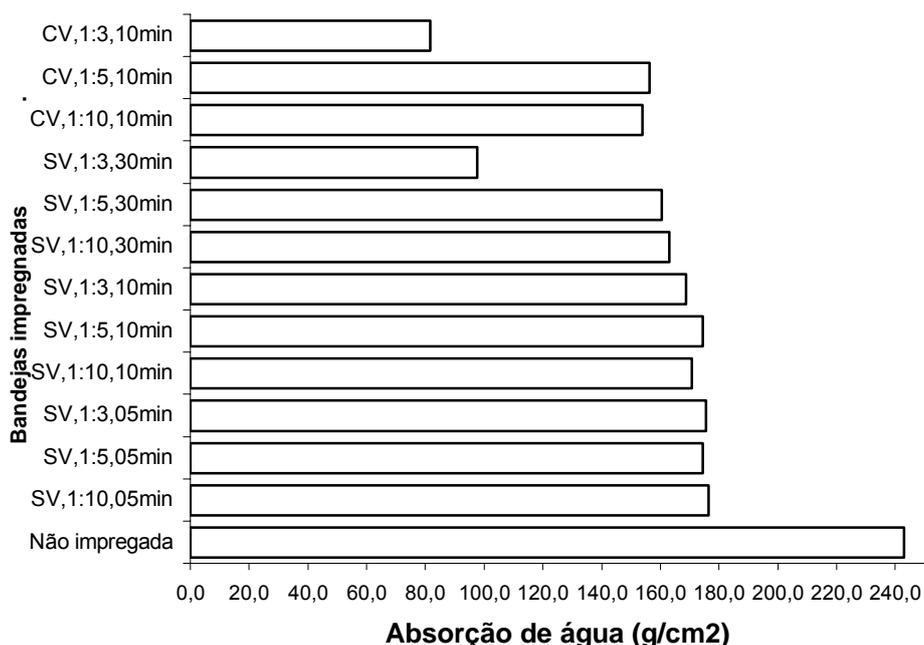


Figura 4.16 Absorção de água da bandeja com diferentes tipos de impregnação (SV,1:3,05min = 5 min 1:3 g/ml; SV,1:3,10min = 10 min 1:3 g/ml; SV,1:3,30min = 30 min 1:3 g/ml; CV,1:3,10min = vácuo, 10 min 1:3 g/ml; SV,1:5,05min = 5 min 1:5 g/ml; SV,1:5,10min = 10 min 1:5 g/ml; SV,1:5,30min = 30 min 1:5 g/ml; CV,1:5,10min = vácuo, 10min 1:5 g/ml; SV,1:10,05min = 5 min

1:10 g/ml; SV,1:10,10min = 10 min 1:10 g/ml; SV,1:10,30min = 30 min 1:10 g/ml; CV,1:10,10min = vácuo,10 min 1:10 g/ml).

A absorção de água foi reduzida 33% na maioria das bandejas impregnadas com soluções de acetato de amido/clorofórmio. A absorção de água foi reduzida em 66% nas amostras CV,1:3,10min e SV,1:3,30min, impregnadas com solução de acetato de amido/clorofórmio em concentração 1:3 (g/ml), com vácuo, a 10 minutos e sem vácuo a 30 minutos. As amostras não impregnadas com acetato de amido absorveram aproximadamente 80g/cm² a mais de água que as amostras impregnadas. A impregnação com soluções de acetato de amido/cloroformio 1:10 (g/ml) reduzem a absorção de água e, devido ao custo do acetato de amido, são mais viáveis economicamente.

Shogren (2002) investigou a elaboração de bandejas de amido com a adição de vários componentes hidrofóbico na tentativa de aumentar a resistência das bandejas à absorção de água. As bandejas com adição de cera parafina, óleo vegetal, óleo de silicone, resina, ácido esteárico, ácido cítrico, ácido butanotetracarboxílico, anidrido succinico, resina etanodiol, e resina melanina não aumentaram a resistência à absorção de água. O citrato monoestearico apresentou significativa redução da absorção de água.

4.9 Isoterma de sorção

As isotermas de sorção das bandejas com e sem impregnação com soluções de acetato de amido/clorofórmio a 25°C são apresentadas na figura 4.17. O modelo de GAB ajustou satisfatoriamente os dados experimentais de sorção de umidade das amostras impregnadas e não impregnadas. Os valores das constantes são apresentados na tabela 4.4.

O teor de umidade na monocamada das bandejas foi maior para as bandejas sem impregnação com soluções de acetato de amido/clorofórmio ($X_{o_{imp}} = 0,0168$ e $X_{o_{s/imp}} = 0,0269$), conforme era esperado, pois o acetato de amido é hidrofóbico (LAROTONDA et al., 2005).

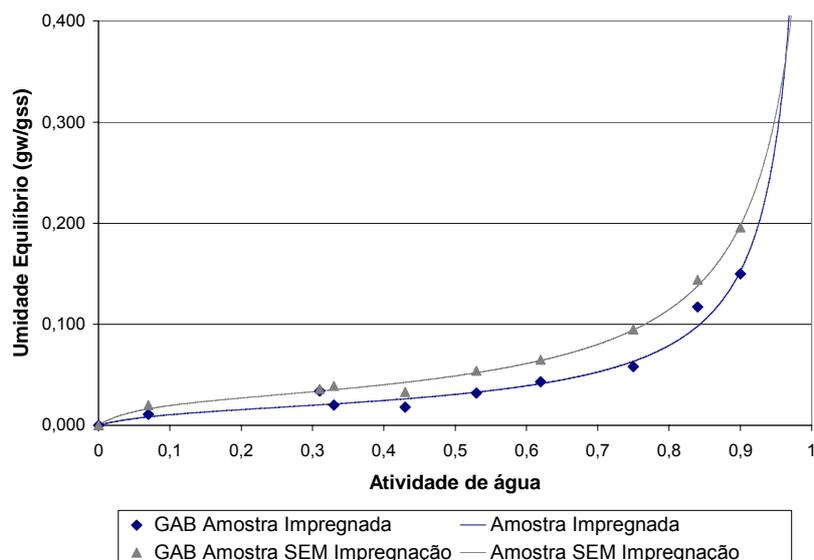


Figura 4.17 Isotherma de sorção das bandejas sem e com impregnação com acetato de amido.

Tabela 4.4 Valores das constantes de GAB

<i>Constantes</i>	<i>Amostras Não Impregnada Modelo Linear</i>	<i>Amostras Impregnadas Modelo Linear</i>
<i>K</i>	0,9989	0,9613
<i>X₀</i>	0,0168	0,0269
<i>C</i>	11,574	17,981
<i>R² (Ajustado) GAB</i>	0,9645	0,9941

4.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura das bandejas mostra a estrutura formada após a termoprensagem. A MEV foi realizada para se visualizar o espaço poroso no interior das bandejas, formados pela evaporação da água. A figura 4.18 é uma micrografia característica das bandejas obtidas.

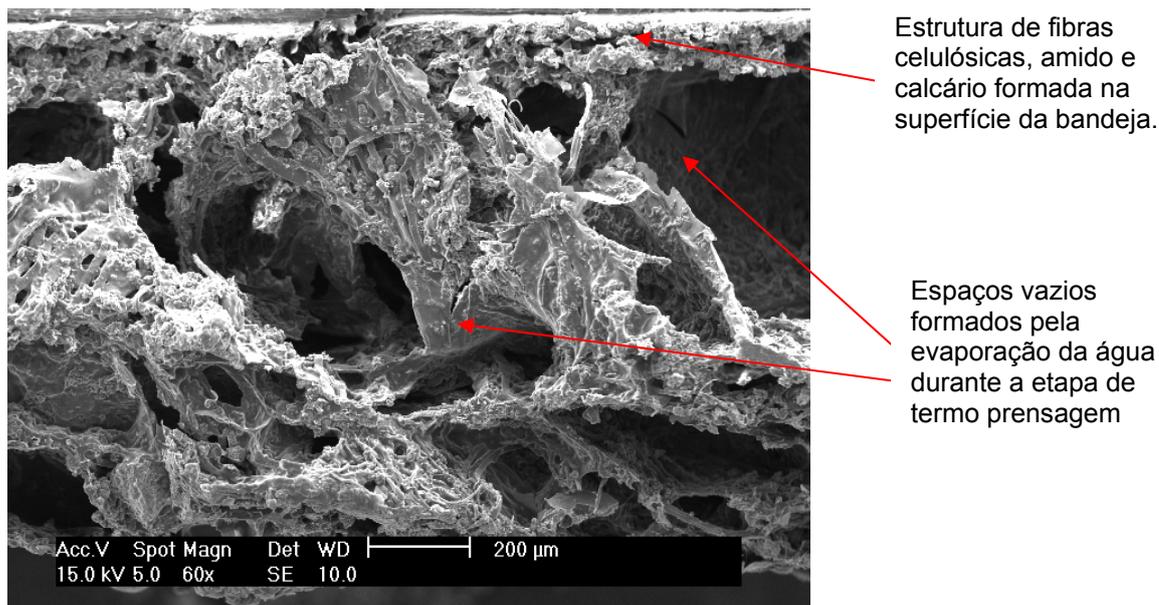
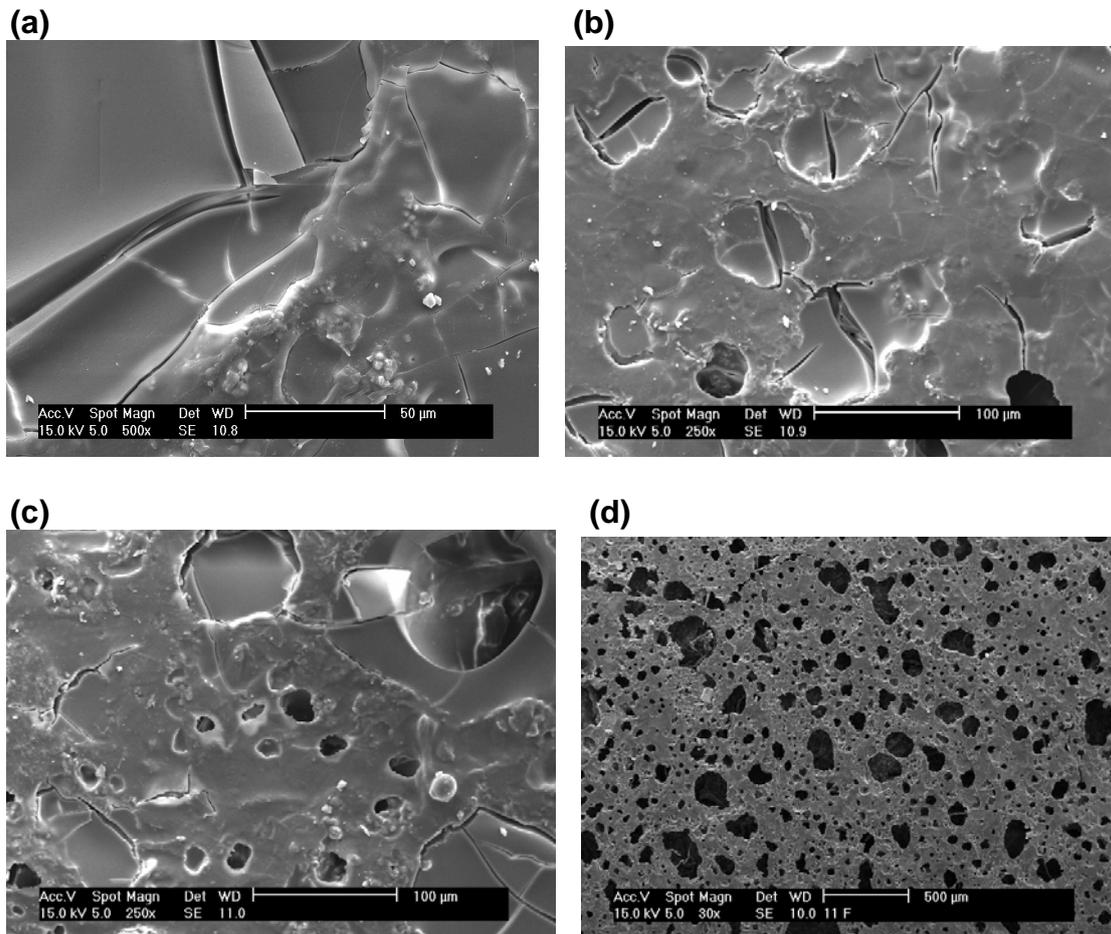


Figura 4.18 Microscopia eletrônica das bandejas sem impregnação

Na figura 4.19 são apresentadas micrografias das superfícies das bandejas impregnadas com acetato de amido. Pode se observar que o acetato de amido diminuiu a porosidade na superfície das bandejas. Constatou-se também que as bandejas impregnadas com soluções de acetato/clorofórmio apresentaram um fino filme quebradiço na superfície. LAROTONDA et al. (2005), MATSUI et al. (2003), publicaram micrografias de papel kraft e de bandejas de bagaço de mandioca semelhantes as micrografias apresentadas na figura 4.19.

Na figura 4.20 apresenta-se as micrografias de fraturas transversais das bandejas, evidenciando aspectos da estrutura interna das mesmas.



4.19 (a) Superfície da bandeja impregnada a vácuo, (b) Superfície da bandeja impregnada com solução acetato/clorofórmio 1:3 (g/ml), sem vácuo, (c) Superfície da bandeja impregnada com solução de acetato/clorofórmio 1:5, sem vácuo (d) Superfície das bandejas sem vácuo.

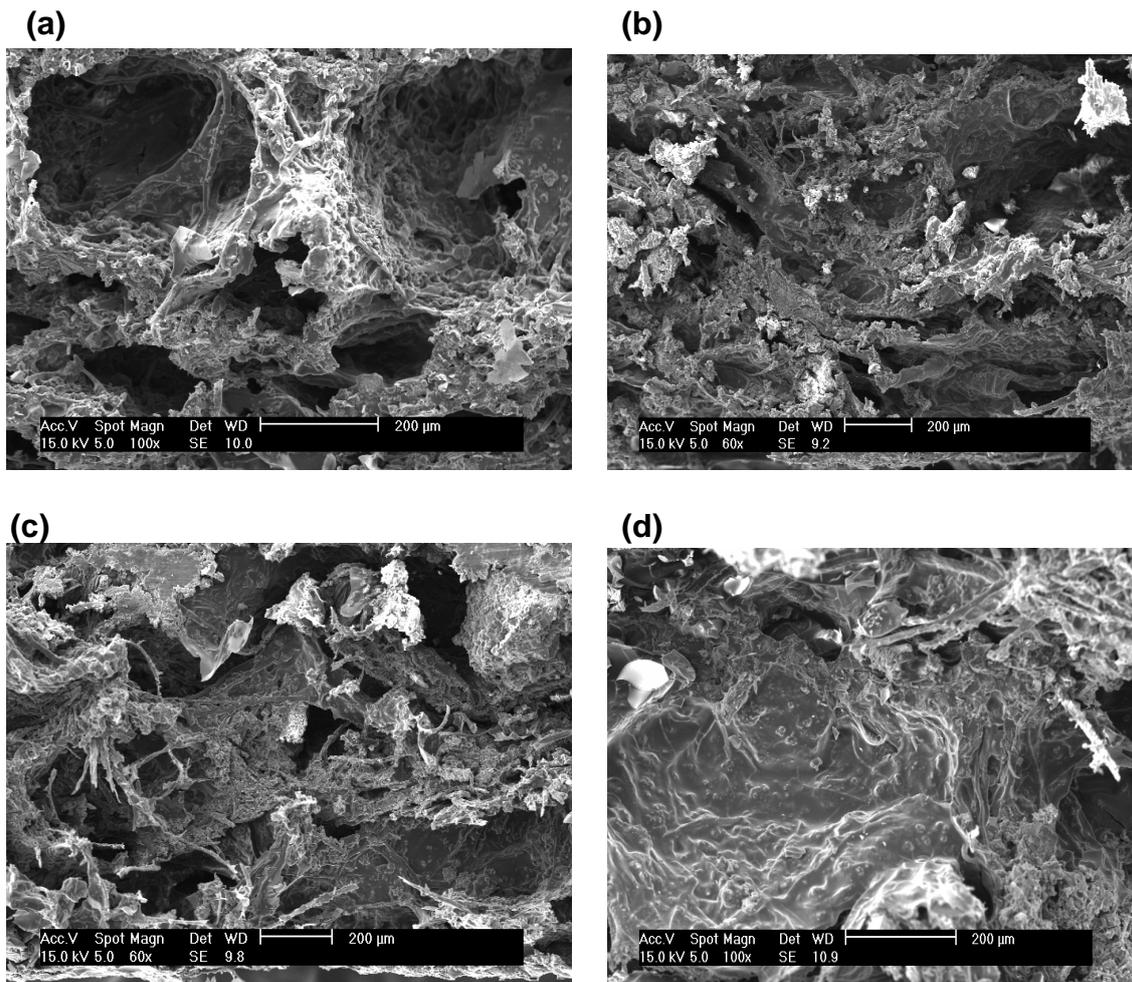


Figura 4.20 (a) Seção transversal das bandejas sem impregnação, (b) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:5, sem vácuo (c) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:3, sem vácuo (d) Seção transversal das bandejas com impregnação 1:3, à vácuo.

5. CONCLUSÕES

O processo desenvolvido e as matérias-primas utilizadas na elaboração das bandejas mostraram-se viáveis tecnologicamente e de baixo custo.

A formulação obtida com as melhores propriedades mecânicas foi 11% de fibras celulósicas, 50% de amido de mandioca e 39% de calcário.

A impregnação das bandejas com soluções de acetato de amido/clorofórmio não influenciou na resistência a tração e alongamento na ruptura. As bandejas impregnadas com acetato de amido/clorofórmio apresentaram-se menos deformáveis em soluções mais concentradas de acetato de amido/clorofórmio. A impregnação diminuiu significativamente a absorção de água pelas bandejas.

As bandejas biodegradáveis feitas de amido de mandioca, calcário e fibras celulósicas apresentaram propriedades que podem ser comparadas com as propriedades das bandejas comerciais de poliestireno expandido papel (PSP). Pela estrutura das bandejas biodegradáveis serem mais porosas e com grande capacidade de absorção de água, elas são mais indicadas para o acondicionamento de frutas e vegetais. Para o acondicionamento de frios é necessário um revestimento na superfície da bandeja em contato com o produto. Este revestimento pode ser o próprio plástico filme que estaria envolvendo o produto. O material obtido pode ter outras aplicações, como em materiais de papelaria, entre outros.

Outras possibilidades de estudos a serem desenvolvidos são melhorias no sistema prensa-moldes, para reduzir perdas de material e tornar as bandejas mais homogêneas. Testar outros tipos de fibras (bagaço de cana-de-açúcar, torta de semente de girassol) e componentes hidrofóbicos para estar melhorando as propriedades mecânicas e resistência na absorção de água.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABAM, **Associação Brasileira de Produtores de Amido de Mandioca**. Disponível em: <www.abam.com.br/producao.html>. Acesso em 12/10/2004.

ABNT NBR NM ISSO 535 Papel e Cartão. Determinação da capacidade de absorção de água. Método de Cobb (1999).

ACEPE, Associação Brasileira das Indústrias de Ploestireno Expandido.

Disponível em: <<http://www.acepe.pt>>. Acesso em 30/05/2005.

ANDERSEN P. J., HODSON S. K. Thermoplastic starch compositions incorporating particulate filler component: **USA Patent n° 6.231.970** (2001).

ANDERSEN P.J., ONG S., CHRISTENSEN B. J., HODSON S. K. Compositions and methods for manufacturing starch-based compositions: **USA Patent n° 6.168.857** (2001).

BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria** 2° ed., Campinas: Ed. Unicamp, 2003.

BOBBIO F. O., BOBBIO P.A. Introdução a química de alimentos 2° ed., São Paulo: LivrariaVarela, 1995

Calcário Disponível em: <<http://www.calcario.com.br/>>. Acesso em 07/10/2005.

CEREDA, M. P. **Resíduos da industrialização da mandioca** 1° ed, São Paulo: Paulocéia, 1994.

CHA J. Y., CHUNG P. A., SEIB P. A., FLORES R. A., HANNA M. A. Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content: **Industrial Crops and products** 14 (2001) 23-30.

CHEFTEL, J.; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos** Zaragoza: Acribia, vol. 1, 1976.

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 – **Anais do 6° Congresso Brasileiro de Polímeros** – Gramado, RS, 2001.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/mandioca.htm>. Acesso em 20/09/2004.

FAO, **Foods and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <http://apps.fao.org/page/colletions>. Acesso em: 19/09/2004.

FEIL, H. Biodegradable plastics from vegetable raw materials: Agro Foods Industry Hi-Tech. Julho/Agosto, 1995.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos** Zaragoza: Acribia, 1993.

FEUER, B. I. Method of making starch acetate using acid catalyst: **USA Patent n° 5.710.269** (1998).

FRINGANT C., DESBRIÈRES J., RINAUDO M. Physical proprieties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristic: **Polymer** 13(1996) 2663-2673.

GRAAF R. A., BROEKROELOFS G. A., JANSSEN L. P. B. M., BEENACKERS A. A. C. M. The kinetics of the acetylation of gelatinized potato starch: **Carbohydrate Polymers** 28 (1995) 137-144.

GROSSI R. C., MAZIERO F. L., RIBEIRO F. L., MOREIRE M. G., MORAES F. F. **Production of biodegradable plastic from cassava starch** (199-)

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** 14 (2001) 201-212.

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

GLENN G.M., HSU J., **Compression-formed starch-based plastic**: *Industrial Crops and products* 7 (1997) 37-44.

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

HOFMANN T., LINKE L., TSIAPOURIS, A., ZIEMS A. Porous materials made from starch: *Chemistry Eng. Technology* 21 (1998) 580 – 584.

IAGRO, Agência Estadual da Defesa Sanitária Animal e Vegetal. Disponível em: <www.iagro.gov.br>. Acesso em 15/05/2005.

IBAÑEZ, M. Em busca da vida curta: indústria investe na pesquisa de plásticos biodegradáveis para atenuar o problema do lixo – **Revista Época** – nº31, 1998.

IQSC, **Instituto de Química de São Carlos – USP**. Disponível em: www.iqsc.sc.usp.br/pet/sem_amido.htm. Acesso em: 05/05/2005.

IGLESIAS H. A. CHRIFRE J. M. Water sorption parameters for food and food components: **Handbook of Food Isotherm. Academic Press** (1995).

IZANETI, I.C.B.B., AS, M.L. Educação ambiental como instrumento de mudança na concepção de gestão dos resíduos sólidos domiciliares e na preservação do meio ambiente – Meio ambiente, desenvolvimento e cidadania para as Ciências Sociais 34 (2003) 1-9.

LAWTON J. W., SHOGREN R.L., TIEFENBACHER K.F., Aspen fiber addition improves the mechanical properties of baked cornstarch foams: **Industrial Crops and products** 19 (2004) 41-48.

LAROTONDA F. D. S., MATSUI K. N., SOLDI V., LAURINDO J. B. Biodegradable Films Made from Raw and Acetylated Cassava Starch: **Brazilian Archives of Biology and Tecnology – An International Journal** 47 (2004) 477 – 484.

LAROTONDA F. D. S. Desenvolvimento de biofilmes a partir da fécula de mandioca. Florianópolis: UFSC, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

LAROTONDA F. D.S., MATSUI K. N., SOBRAL P. J. A. LAURINDO J. B. Hygroscopicity and water vapor permeability of kraft paper impregnated with starch acetate: **Journal of Food Engineering** 71 (2005) 394-402.

LAWTON J. W., SHOGREN R.L., TIEFENBACHER K.F., Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameter, structure and properties: **Industrial Crops and products** 16 (2002) 69-79.

LAWTON J. W., SHOGREN R.L., TIEFENBACHER K.F., Structure and morphology of baked starch foams: **Polymer** 25 (1998) 6649-6655.

LEITE P. J. F., LIMA A. A. G., LIMA A. M. F. NASCIMENTO F. R. Poliestireno biodegradável para embalagens descartáveis para embalagens descartáveis: desenvolvimento da blenda pela incorporação de amido de mandioca: **TECBAHIA Revista Baiana de Tecnologia** 14 (1999) 126 – 130.

LEPENIOTIS S., FEUER B. I. Synthesis of starch acetate: statistical designed experiments to optimize the reaction conditions: **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 36 (1997) 229-243.

MARTELLI S. M. Obtenção e caracterização de filmes de queratina de pena de frango. Florianópolis: UFSC, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002

MATSUI K. N., LAROTONDA F. D. S., PAES S. S., LUIZ D. B., PIRES A. T. N., LAURINDO J. B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties: **Carbohydrate Polymers** 55 (2004) 237 – 243.

MATSUI K. S., LAROTONDA F.D.S., PAES S.S., LAURINDO J.B., Impregnation of kraft paper with cassava-starch acetate – analysis of the tensile strength, water absorption and water vapor permeability: **Starch** 55 (2003) 504-510.

MINEROPAR, Minerais do Paraná S.A. Disponível em:< www.pr.gov.br >. Acesso em: 09/11/2005.

MILADINOV V. D., HANNA M. A. Temperatures and ethanol effects on the properties of extruded modified starch: **Industrial Crops and products** 13 (2001).

MURRAY, J. D. Acetylation process and product: **USA Patent n° 2.376.378** (1995).

NARAYAN R., BLOEMBERGEN S., LATHIA A. Method of preparing biodegradable modified-starch moldable products and films: **USA Patent n° 5.869.647** (1999).

NARAYAN, R. Starch based biodegradable plastic & products: **Proceedings from Third International Symposium on Natural Polymers and Composites and Workshop o Progress in Production and Processing of Cellulose Fibers and Natural Polymers**. São Pedro - SP , 2000.

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

ROBINSON, D. S. **Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos** 1° ed, Zaragoza: Acribia, 1991.

ROCKLAND L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 °C and 40°C: *Analytics Chemistry* 32 (1960) 1375-1376.

SMITH, W.F. **Princípios básicos de Ciência e Engenharia de Materiais** 3° ed. Portugal: McGraw Hill, 1998.

SHOGREN R. L., LAWTON J. W., TIEFENBACHER K. F., CHEN L. Starch-poly(vinyl alcohol) foamed articles prepared by a baking process: *Journal Applications Polymer Science* 68 (1998) 2129-2140.

SHOGREN R. L., LAWTON J. W., DOANE W. M., TIEFENBACHER K. F. Structure and morphology of baked starch foams: *Polymer* 39 (1998) 6649-6655.

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

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

SOTERO, A. P. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. Disponível em:< www.uniemp.br/labjor/newsagosto2000.htm>. Acesso: 20/06/2004.

TIEFENBACHER K. F. Starch-based foam materials – use and degradation properties: Journal Macromol. Science Pure Application Chemistry A30 (1993) 727 – 731.

TOMKA I. Thermoplastic processable starch or starch derivative polymer mixtures: **USA Patent n° 6.117.925** (2000).

IGCE, Departamento de Petrologia e Metalogenia. Fundação Heinz Ebert. UNESP Disponível em:

<<http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/sedimentares/calcarios.html>>.

Acesso em 07/10/2005

WILLET J.L., SHOGREN R.L., **Processing and properties of extruded starch/polymer foams:** Polymer 43 (2002) 5935-5947.

WUZBURG, O. B. Acetylation – **Methods in Carbohydrate Chemistry** – Vol. 4, 1964.

XU Y. X., DZENIS Y., HANNA M. A. Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams: **Industrial Crops and products** (2004) 1-8.

ANEXOS