



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Doutorado



PPGEM

**BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA: PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

por

Áleft Verlanger Rocha Gomes

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Mecânica.*

ÁLEFT VERLANGER ROCHA GOMES

**BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA: PRODUÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientadora: Prof^a. Dra. Kelly Cristiane Gomes – UFPB

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite – UFERSA.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

G633b Gomes, Áleft Verlanger Rocha.

Biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar e cera de carnaúba : produção e caracterização / Áleft Verlanger Rocha Gomes. - João Pessoa, 2024.
96 f. : il.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes da Silva.
Coorientação: Ricardo Henrique de Lima Leite.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Materiais biodegradáveis - Uso. 2. Planejamento central composto. 3. Propriedades mecânicas. 4. Biodegradabilidade. 5. Isotermas de sorção de umidade. I. Gomes da Silva, Kelly Cristiane. II. Leite, Ricardo Henrique de Lima. III. Título.

UFPB/BC

CDU 502.174.2(043)

BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

por

ÁLEFT VERLANGER ROCHA GOMES

Tese aprovada em 28 de fevereiro de 2024

Profa. Dra. KELLY CRISTIANE GOMES DA SILVA
Orientadora – UFPB

Prof. Dr. RICARDO HENRIQUE DE LIMA LEITE
Coorientador – UFERSA

Prof. Dr. BRUNO ALESSANDRO SILVA GUEDES DE LIMA
Examinador Interno – UFPB

Prof. Dr. FRANCISCO RICCELLY P FEITOSA
Examinador Interno – UFPB

Profa. Dra. JOELDA DANTAS
Examinadora Externa – UFPB

Prof. Dr. RENNAN PEREIRA DE GUSMAO
Examinador Externo – UFCG

Prof. Dr. Chrystian Gregório Medeiros de Lima
Examinador Externo – UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho, concedendo paciência, paz e saúde durante toda essa jornada.

Aos meus orientadores, Rodinei Medeiros (*in memoriam*), Kelly Gomes e Ricardo Leite, pelo tempo dedicado, por toda a confiança, carinho e ensinamentos.

Aos professores que compõem a banca examinadora, agradeço por dedicarem vossos tempo e orientações para engrandecimento desta Tese.

Aos técnicos dos laboratórios do LSR, LACOM e LabFilm - UFPB, bem como ao técnico Francisco Leonardo do laboratório de Processos Químicos da UFERSA, que contribuíram com a pesquisa, meu muito obrigado pela grande ajuda na realização da parte experimental do trabalho.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro na forma de bolsa, que possibilitou o suporte para a realização deste trabalho e pelo auxílio financeiro na parte experimental.

A minha mãe, meus irmãos, minha vó e minha esposa, meu muito obrigado pela paciência, dedicação e amor, motivos que sempre me conduziram a realização dos meus sonhos.

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho.

BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

RESUMO

Os materiais biodegradáveis vêm sendo cada vez mais aperfeiçoados devido à preocupação com o desenvolvimento sustentável. Alguns desses materiais que tem ganhado notoriedade são os biocompósitos, os quais surgem como alternativa aos compósitos de matrizes poliméricas sintéticas, visto que podem ser eliminados sem prejudicar o meio ambiente. Com isso o propósito deste trabalho foi obter pelo método de moldagem (casting) biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80, otimizando as suas propriedades por intermédio da utilização de um Planejamento Central Composto. As propriedades mecânicas foram obtidas por meio dos ensaios de tração. Foi realizada uma Microscopia Eletrônica de Varredura nas superfícies fraturadas dos corpos de prova para explicar a interação entre a matriz de amido de milho e os outros componentes. Foi realizada a análise da biodegradabilidade dos biocompósitos para avaliar a degradação promovida por microrganismos. Para avaliar o efeito da água nos biocompósitos foram obtidas isotermas de sorção de umidade. A cor e a densidade dos biocompósitos também foram analisadas. Por meio do Planejamento Central Composto, foram obtidos modelos significativos das superfícies de resposta para as propriedades dos ensaios de tração. Os resultados destacam a importância do bagaço de cana-de-açúcar como agente de reforço, além de elucidar sobre o impacto da cera de carnaúba e tween 80 na ligação interfacial e no desempenho mecânico. A análise da superfície de resposta oferece informações valiosas para otimizar formulações de biocompósitos para atender requisitos específicos de aplicação. Quanto à absorção de umidade, os resultados obtidos nas isotermas de sorção de umidade revelam que a adição de cera de carnaúba e o bagaço de cana de açúcar reduzem a absorção de água pelos biocompósitos.

Palavras-Chaves: planejamento central composto, propriedades mecânicas, biodegradabilidade, isotermas de sorção de umidade.

CORN STARCH, SUGARCANE BAGASSE, AND CARNAUBA WAX BIOCOMPOSITES: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Biodegradable materials have been increasingly refined due to concerns about sustainable development. Some of these materials that have gained prominence are biocomposites, which emerge as an alternative to composites of synthetic polymer matrices, as they can be disposed of without harming the environment. Therefore, the purpose of this study was to obtain biocomposites of corn starch, sugarcane bagasse, carnauba wax, and tween 80 by the casting method, optimizing their properties through the use of a Central Composite Design. Mechanical properties were obtained through tensile tests. Scanning Electron Microscopy was performed on the fractured surfaces of the specimens to explain the interaction between the corn starch matrix and the other components. Biodegradability analysis of the biocomposites was conducted to assess degradation promoted by microorganisms. Moisture sorption isotherms were obtained to evaluate the effect of water on the biocomposites. The color and density of the biocomposites were also analyzed. Significant response surface models for the tensile test properties were obtained through the Central Composite Design. The results highlight the importance of sugarcane bagasse as a reinforcing agent, as well as elucidating the impact of carnauba wax and tween 80 on interfacial bonding and mechanical performance. Response surface analysis offers valuable insights for optimizing biocomposite formulations to meet specific application requirements. Regarding moisture absorption, the results obtained from moisture sorption isotherms reveal that the addition of carnauba wax and sugarcane bagasse reduces water absorption by the biocomposites.

Keywords: Central Composite Design, mechanical properties, biodegradability, moisture sorption isotherms.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – APRESENTAÇÃO	11
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	11
1.2 OBJETIVO GERAL	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE	16
REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO II – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE MILHO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA.....	25
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2 METODOLOGIA.....	26
2.2.1 Materiais.....	26
2.2.2 Planejamento Experimental	27
2.2.3 Obtenção do pó do bagaço de cana-de-açúcar.....	28
2.2.4 Preparação dos Biocompósitos	29
2.2.5 Ensaio de Tração	29
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
2.2.7 Análise Estatística.....	30
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
2.3.1 Análise morfológica	30
2.3.2 Valores médios	35
2.3.3 Superfícies de resposta	38
2.4 CONCLUSÕES.....	43
REFERÊNCIAS	44
CAPÍTULO III – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO NA DENSIDADE DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE MILHO.....	50
3.1 INTRODUÇÃO	50
3.2 METODOLOGIA.....	51

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
3.4 CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS	55

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DA COR DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, CERA DE CARNAÚBA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	59
4.1 INTRODUÇÃO	59
4.2 METODOLOGIA.....	60
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.4 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS	64

CAPÍTULO V – PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE UMIDADE E BIODEGRADABILIDADE DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, CERA DE CARNAÚBA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	68
5.1 INTRODUÇÃO	68
5.2 METODOLOGIA.....	69
5.2.1 Materiais.....	70
5.2.2 Planejamento experimental	70
5.2.3 Obtenção do pó do bagaço da cana-de-açúcar.....	70
5.2.4 Preparação dos biocompósitos	71
5.2.5 Isotermas de sorção de umidade	72
5.2.6 Análise de biodegradabilidade	73
5.2.7 Análise estatística.....	73
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.3.1 Isotermas de sorção de umidade	74
5.3.2 Biodegradabilidade.....	82
5.4 CONCLUSÕES.....	87
REFERÊNCIAS	88

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	94
APÊNDICES	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma da metodologia utilizada nos experimentos.....	17
Figura 2.1 – Aspecto externo dos biocompósitos obtidos onde (a) a (o) correspondem, respectivamente, aos ensaios de 1 a 15.....	31
Figura 2.2 – Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal dos biocompósitos com ampliação de 200x para os ensaios (a) 1, (b) 3, (d) 5, (f) 6 e (g) 8; e de 1000x para os ensaios (c) 3, (e) 5, (h) 8 e (i) 6	33
Figura 2.3 – Superfícies de resposta para o limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (ME) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos biocompósitos em função da concentração de cera de carnaúba (CC) e bagaço de cana-de-açúcar (BC) com tween 80 (T80) fixados em (a, d e g – 0%), (b, e e h – 5%), e (c, f e i – 10%).....	39
Figura 3.1 – Variação da densidade dos biocompósitos em função da composição (em níveis) da cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC) e tween 80 (T80).....	53
Figura 5.1 – Isotermas de sorção dos biocompósitos (a) 1 e 5, (b) 1 e 3, (c) 1 e 2, (d) 4 e 8, (e) 6 e 8, (f) 7 e 8, (g) 9 e 10, (h) 11 e 12, (i) 13 e 14.....	75
Figura 5.2 – Superfícies de resposta para os parâmetros x_m e C do modelo de GAB em função da concentração de cera de carnaúba (CC) e bagaço de cana-de-açúcar (BC), com tween 80 (T80) fixado em (a e d - 0%), (b e e - 5%) e (c e f - 10%)	80
Figura 5.3 - Análise da variação de massa dos biocompósitos (a) 1 e 5, (b) 1 e 3, (c) 1 e 2, (d) 4 e 8, (e) 6 e 8, (f) 7 e 8, (g) 9 e 10, (h) 11 e 12, (i) 13 e 14	83
Figura 5.4 – Análise visual da biodegradabilidade dos biocompósitos.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Matriz do planejamento central composto com valores reais e codificados para as variáveis independentes.....	28
Tabela 2.2 – Valores médios e desvio padrão das variáveis dependentes dos biocompósitos, com Y_1 = limite de resistência à tração (MPa), Y_2 = módulo de elasticidade (MPa) e Y_3 = deformação na ruptura (%).....	36
Tabela 2.3 – Modelos codificados propostos para descrever Y_1 (limite de resistência à tração), Y_2 (módulo de elasticidade) e Y_3 (deformação na ruptura) dos biocompósitos estudados dentro do domínio experimental.....	38
Tabela 3.1 – Densidade aparente dos biocompósitos (resultados estão apresentados como média $\pm$ intervalo de confiança para um valor $p < 0,05$).....	52
Tabela 4.1 – Aparência e parâmetros de cor dos biocompósitos (resultados estão apresentados como média $\pm$ intervalo de confiança a um nível de significância de 5%). A Cor* foi obtida usando o seguinte website: https://www.nixsensor.com/free-color-converter/	62
Tabela 5.1 – Matriz do planejamento central composto com valores reais e codificados com cera de carnaúba (X_1 e CC), bagaço de cana-de-açúcar (X_2 e BC) e tween 80 (X_3 e T80).....	71
Tabela 5.2 – Parâmetros do modelo de GAB para as isotermas de sorção de umidade dos biocompósitos.....	77
Tabela 5.3 – Modelos codificados propostos para descrever Y_1 (x_m), Y_2 (C) e Y_3 (K) para os biocompósitos estudados dentro do domínio experimental.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

A_a – Atividade de água

a^* , b^* e L – Parâmetros de cor

BC – Bagaço de cana-de-açúcar

CC – Cera de carnaúba

ε_R – deformação na ruptura (ε_R)

GAB – Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer

IA – Índice de amarelamento

IB – Índice de brancura

K , C e x_m – Parâmetros do modelo de GAB

ME – Módulo de elasticidade

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PCC – Planejamento Central Composto

LRT – Limite de Resistência à Tração

T80 – Tween 80

X – Quantidade de umidade absorvida (g de água/g de sólido)

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A proliferação de plásticos, definidos como materiais sintéticos compostos por polímeros de cadeia longa, derivados principalmente de fontes não renováveis como petróleo e gás natural, tem revolucionado diversas indústrias, especialmente a de embalagens de alimentos, devido à sua versatilidade e baixo custo de produção. No entanto, o uso generalizado de plásticos descartáveis tem desencadeado uma crise ambiental global, resultando em poluição generalizada e ameaçando a biodiversidade, especialmente nos ecossistemas marinhos (JAMBECK *et al.*, 2015; SAITO; KATTE; NAGATO, 2023; ZHANG *et al.*, 2023; THEOBALD *et al.*, 2024).

A poluição por plásticos, que resulta na acumulação de milhões de toneladas de resíduos plásticos nos oceanos anualmente, tornou-se uma das principais preocupações ambientais da atualidade (SAITO; KATTE; NAGATO, 2023; THEOBALD *et al.*, 2024). Além disso, a persistência dos plásticos no ambiente, que podem levar centenas de anos para se decompor, agrava ainda mais o problema da poluição (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; MENG *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023; HU *et al.*, 2024).

Diante desse cenário, a resolução da ONU sobre a redução do uso de plásticos, United Nations Environment Programme (2019), adotada em Nairobi, Quênia, destaca a urgência de ações coordenadas em níveis local, nacional e global para enfrentar a crise dos plásticos. Essa resolução visa promover a redução, reutilização e reciclagem de plásticos, buscando mitigar os impactos ambientais associados ao seu uso indiscriminado.

Nesse contexto, é crucial repensar o modelo de produção e consumo de plásticos, buscando alternativas mais sustentáveis, como embalagens biodegradáveis e sistemas de reciclagem eficientes. Além disso, a conscientização pública sobre o impacto dos plásticos no meio ambiente desempenha um papel fundamental na promoção de práticas mais sustentáveis de consumo e descarte de plásticos (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017; MENG *et al.*, 2023; HU *et al.*, 2024).

Os bioplásticos, que são um subconjunto dos biopolímeros, surgem como uma alternativa promissora aos plásticos convencionais, sendo definidos como materiais

poliméricos derivados de fontes renováveis, como plantas, microorganismos e resíduos agrícolas, ou ainda como plásticos convencionais modificados para facilitar a biodegradação (ZHANG *et al.*, 2023; HU *et al.*, 2024). Esses materiais se decompõem em compostos naturais sob condições apropriadas e geralmente são produzidos a partir de matérias-primas renováveis (*biobased*) (ZHOU *et al.*, 2024).

Dentre as fontes de bioplásticos mais comumente utilizadas estão as de amido, um biopolímero natural que pode ser empregado na fabricação de embalagens, especialmente de filmes (AGARWAL, 2021; APRIYANTO; COMPART; FETTKE, 2022; OTHMAN; SHAPI'I; RONZI, 2024). Em meio aos diferentes tipos de amido utilizados em bioplásticos, destacam-se a fécula de mandioca (MENEZES *et al.*, 2021), fécula de batata (SAHNOUN *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2023), amido de banana (PELISSARI *et al.*, 2017), além do amido de milho (GEBRESAS; MAROSSY, 2023; YILMAZ; TUGRUL, 2023), que é o produzido em maior quantidade (OTHMAN; SHAPI'I; RONZI, 2024).

O mercado para bioplásticos tem experimentado um crescimento significativo nos últimos anos, impulsionado pela preocupação com a sustentabilidade ambiental e pela demanda por materiais mais ecológicos em diversas indústrias, incluindo embalagens, agricultura, automotiva e eletrônica (ALI *et al.*, 2024; HU *et al.*, 2024; THOMAS *et al.*, 2024).

No entanto, apesar do potencial dos bioplásticos para reduzir a dependência de recursos não renováveis e minimizar os impactos ambientais associados aos plásticos convencionais, ainda existem desafios significativos a serem superados. Um dos principais desafios é a disponibilidade limitada de matérias-primas renováveis em escala suficiente para atender à demanda crescente por bioplásticos. Além disso, questões relacionadas à biodegradabilidade e compostabilidade dos bioplásticos, bem como à viabilidade econômica de sua produção em larga escala, também precisam ser abordadas (BROCKHAUS; PETERSEN; KERSTEN, 2016; BHATIA *et al.*, 2021).

Apesar dos desafios, as perspectivas para os bioplásticos são promissoras, com avanços contínuos em tecnologias de produção e pesquisas voltadas para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e eficientes. Com o apoio de políticas governamentais e incentivos à inovação, os bioplásticos têm o potencial de desempenhar um papel crucial na transição para uma economia mais circular e sustentável (ROBAIANA *et al.*, 2020; LOMBARDI; RANA; FELLNER, 2021; PICUNO *et al.*, 2021; PINCELLI *et al.*, 2021).

Os bioplásticos costumam apresentar propriedades mecânicas inferiores aos plásticos convencionais. Uma abordagem eficaz para melhorar suas propriedades é incorporar fibras vegetais como reforço (GOMES *et al.*, 2019a; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Essas fibras, além de serem de baixo custo, possuem propriedades mecânicas satisfatórias e são provenientes de fontes renováveis.

A combinação de uma matriz de bioplástico reforçada com fibras vegetais resulta nos chamados biocompósitos. Estes materiais oferecem uma vantagem ambiental significativa, pois podem ser descartados sem causar danos ao meio ambiente. Além disso, os biocompósitos representam uma alternativa sustentável aos compósitos de matrizes com plásticos convencionais, que são biorecalcitrantes e podem ter efeitos prejudiciais à saúde humana (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; JAWAID; SAPUAN; ALOTHMAN, 2017; GOMES *et al.*, 2019b)

Os biocompósitos não apenas proporcionam uma maneira de reduzir o impacto ambiental associado aos resíduos plásticos, mas também oferecem oportunidades para aplicações em uma ampla gama de setores, incluindo embalagens, construção, automotivo e produtos de consumo. Sua versatilidade e aplicações potenciais destacam seu papel crucial no desenvolvimento de materiais sustentáveis para o futuro (JAWAID; SAPUAN; ALOTHMAN, 2017; BUSHRA; SUBHANI; ISLAM, 2023; SYDUZZAMAN *et al.*, 2023).

As categorias e classificações das fibras vegetais ou fibras lignocelulósicas utilizadas em biocompósitos são feitas de acordo com a sua origem, partindo das plantas das quais derivam. Essas fibras são materiais renováveis, baratos, completamente ou parcialmente recicláveis, biodegradáveis e ecologicamente corretos (RAMESH; PALANIKUMAR; REDDY, 2017).

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar a adesão interfacial entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, aperfeiçoando as propriedades físicas e mecânicas dos biocompósitos. Dentre as fibras lignocelulósicas mais utilizadas estão a fibra de coco (GOMES *et al.*, 2019b; BABU; NARAYANANKUTTY, 2022; BOTH *et al.*, 2022), de sisal (GOMES *et al.*, 2019a; RANA; KUMAR; GUPTA, 2023), de juta (CHAITANYA; CHEEDARALA; SONG, 2020; BAIGH *et al.*, 2023; VELASCO-PARRA *et al.*, 2023) e de algodão (SHI *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2023).

Uma outra fibra que se destaca na utilização em biocompósitos, especialmente pela baixa densidade, é o bagaço de cana-de-açúcar (MAHMUD; ANANNYA, 2021; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Essa propriedade é desejável para muitas aplicações,

em particular para produção de embalagens. Os biopolímeros à base de amido apresentam valores de densidade como $1,210 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PELISSARI *et al.*, 2017), $1,432 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (IBRAHIM *et al.*, 2014) e $1,730 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (EDHIREJ *et al.*, 2017). Com a incorporação de fibras vegetais ocorre uma redução na densidade de compósitos de matriz biopolimérica, devido à maior densidade desta em relação às fibras, bem como à formação de poros em grandes concentrações de reforço (PELISSARI *et al.*, 2017; GOMES, *et al.*, 2019b; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023).

Apesar de melhorar as propriedades mecânicas com a incorporação de fibras lignocelulósicas, os biocompósitos com matriz de amido são altamente hidrofílicos e higroscópicos, o que significa que têm uma afinidade natural pela água e tendem a absorvê-la do ambiente. Portanto, para melhorar a resistência à água desses materiais, é necessária a adição de lipídios em sua composição. Os lipídios são substâncias hidrofóbicas, ou seja, têm uma aversão à água, o que ajuda a reduzir a capacidade de absorção de umidade. Essa adição de lipídios não apenas melhora a resistência à água dos biocompósitos, mas também pode conferir outras propriedades desejáveis, como aumento da durabilidade e estabilidade dimensional (RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014; GOMES *et al.*, 2019b; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020).

Um componente bastante utilizado em associação com biopolímeros é a cera de carnaúba, que por possuir uma característica hidrofóbica, aumenta a resistência à absorção de água pelos biocompósitos, em especial os de matrizes de amido que apresenta um caráter hidrofílico (SANTOS *et al.*, 2017; DEVI *et al.*, 2022).

Entretanto, a inclusão de altas concentrações de cera de carnaúba nas matrizes biopoliméricas de amido impacta negativamente nas propriedades mecânicas, conforme destacado por Gomes *et al.* (2019a). Isso se deve ao fato de que a cera, sendo um componente apolar, não estabelece uma boa adesão interfacial com a matriz de amido, que é polar, resultando em uma interface fraca entre os dois materiais do biocompósito. Para mitigar essa tensão interfacial entre as substâncias hidrofóbicas (apolares) e hidrofílicas (polares), alguns estudos empregam surfactantes, substâncias anfifílicas que possuem partes polar e apolar, permitindo uma ligação eficiente com ambos os componentes (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018).

As propriedades dos biocompósitos desempenham um papel crucial na avaliação da sua aplicabilidade e desempenho (JAWAID; SAPUAN; ALOTHMAN, 2017; PULIKKALPARAMBIL *et al.*, 2023). Portanto, é necessário observar propriedades como

resistência mecânica, sorção de umidade, densidade, biodegradabilidade, cor aspecto visual para determinar a adequação do biocompósito para diferentes aplicações industriais.

Por exemplo, em setores como a indústria automotiva, construção civil e embalagens, as propriedades mecânicas dos biocompósitos são essenciais para garantir a durabilidade e segurança dos produtos finais (PULIKKALPARAMBIL *et al.*, 2023; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023). No campo da embalagem de alimentos, as propriedades de barreira, como a resistência à umidade são fundamentais para preservar a qualidade e o frescor dos alimentos durante o armazenamento e transporte (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MENEZES *et al.*, 2021; SCHUTZ *et al.*, 2024).

Além disso, as propriedades dos biocompósitos também podem influenciar sua biodegradabilidade, tornando-os uma escolha atraente em aplicações que requerem descarte ambientalmente amigável, como embalagens biodegradáveis e produtos de uso único (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; SCHUTZ *et al.*, 2024). Enquanto que a cor dos biocompósitos deve ser levada em consideração pensando em aplicação na indústria de embalagens, visto que a aparência pode ser significativa na aceitação de um produto, seja ele comestível ou não, por parte do consumidor (MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023). Portanto, entender e otimizar as propriedades dos biocompósitos é essencial para maximizar seu potencial de uso em uma ampla gama de aplicações industriais, promovendo ao mesmo tempo a sustentabilidade e a inovação tecnológica.

Neste contexto, o presente estudo analisou a influência da variação dos componentes de biocompósitos à base de amido de milho reforçados com bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80, nas suas propriedades mecânicas, ópticas, densidade, biodegradabilidade e sorção de umidade.

1.2 OBJETIVO GERAL

Obter, caracterizar, otimizar e aplicar biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um método para obtenção dos biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80;

- Caracterizar os biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80 em relação às suas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas;
- Obter modelos que correlacionem as propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba e tween 80 com a sua composição, a fim de otimizá-los e aplicar como embalagem.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O presente trabalho está dividido em 05 (cinco) capítulos.

Inicialmente, no Capítulo I introduz o tema acerca da demanda da sustentabilidade ambiental e as possibilidades dos materiais a serem empregados na substituição dos plásticos, em especial sobre os tipos de biocompósitos existentes, explicitando-se os objetivos do trabalho e que nortearam a metodologia a ser desenvolvida na pesquisa.

Os Capítulos II e III são dedicados a caracterização mecânica e análise microestrutural dos biocompósitos desenvolvidos, evidenciando o planejamento experimental adotado, os métodos de fabricação, os ensaios e caracterizações realizados e por fim uma análise estatística dos parâmetros mais relevantes, visando a otimização da obtenção dos biocompósitos, bem como o efeito da variação da composição na densidade dos mesmos.

Nos Capítulos IV e V são analisados a cor dos biocompósitos produzidos em função de suas composições, bem como avaliado sua influência no produto final, além das propriedades de sorção de umidade e biodegradabilidade.

Por fim, são apresentadas as recomendações de trabalhos futuros, seguidas dos apêndices com os trabalhos publicados oriundas da tese.

Na Figura 1.1 pode ser observado um fluxograma detalhado da metodologia utilizada nos ensaios dos capítulos deste trabalho.

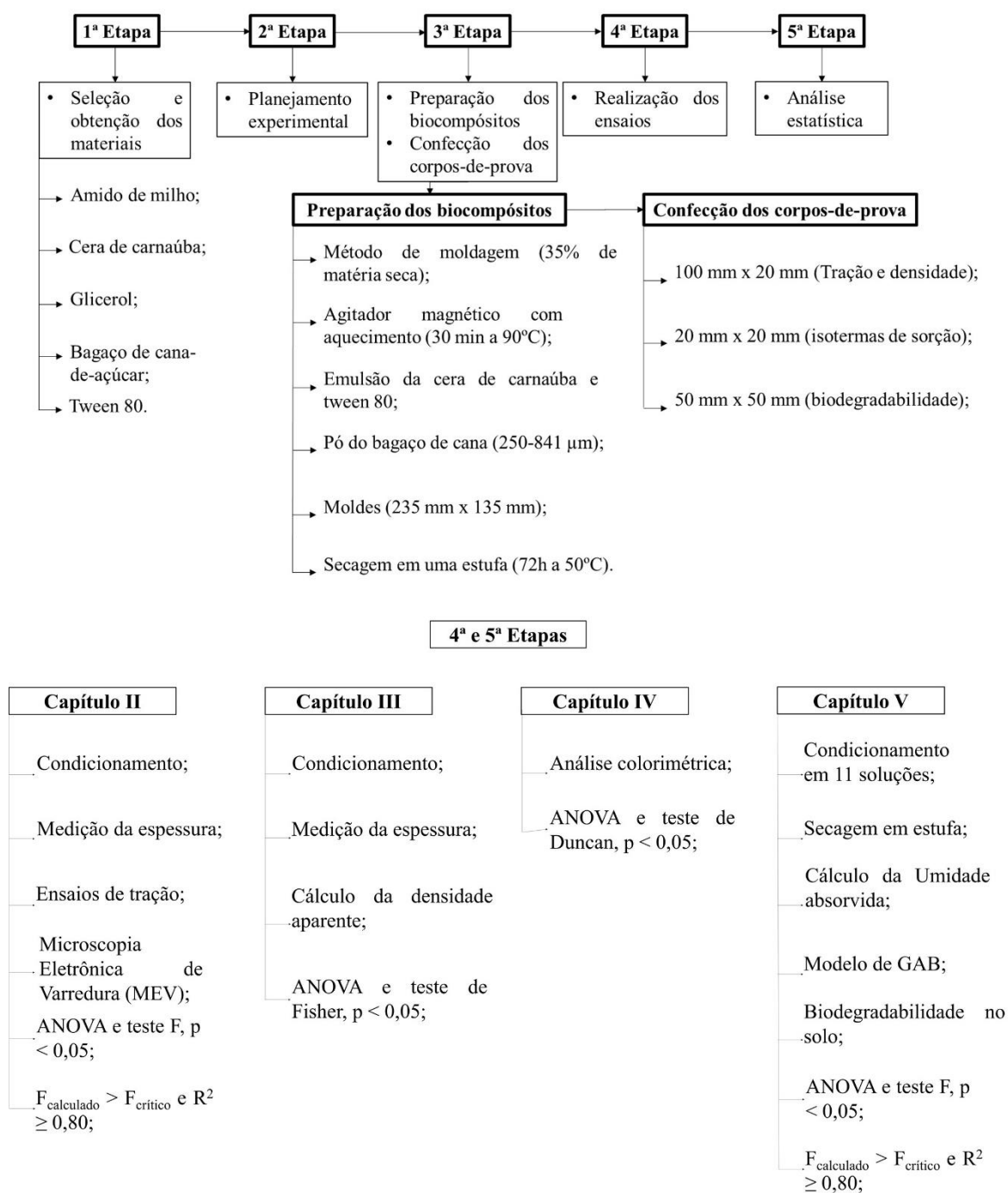


Figura 1.1 – Fluxograma da metodologia utilizada nos experimentos.

REFERÊNCIAS

ALI, Z.; ABDULLAH, M.; YASIN, M. T.; AMANAT, K.; AHMAD, K.; AHMED, I.; QAISIRANI, M. M.; KHAN, J. Organic waste-to-bioplastics: Conversion with eco-friendly

technologies and approaches for sustainable environment. **Environmental Research**, v. 244, p. 1-24, 2024.

AGARWAL, S. Major factors affecting the characteristics of starch-based biopolymer films. **European Polymer Journal**, v. 160, p. 1-14, 2021.

APRIYANTO, A.; COMPART, J.; FETTKE, J. A review of starch, a unique biopolymer – Structure, metabolism and in planta modifications. **Plant Science**, v. 318, p. 1-8, 2022.

BABU, S. A.; NARAYANANKUTTY, S. K. Investigation on the thermal-flammability and mechanical performance of coir fiber reinforced biocomposites. **Material Today: Proceedings**, v. 51, p. 2569-2572, 2022.

BAIGH, T. A.; NANZEEBA, F.; HAMIM, H. R.; HABIB, M. A. A comprehensive study on the effect of hybridization and stacking sequence in fabricating cotton-blended jute and pineapple leaf fibre biocomposites. **Heliyon**, v. 9, p. 1-19, 2023.

BHATIA, S. K.; OTARI, S. V.; JEON, J.; GURAV, R.; CHOI, Y. K.; BHATIA, R. K.; PUGAZHENDHI, A.; KUMAR, V.; BANU, J. R.; YOON, J.; CHOI, K. Y.; YANG, Y. H. Biowaste-to-bioplastic (polyhydroxyalkanoates): Conversion technologies, strategies, challenges, and perspective. **Bioresource Technology**, v. 326, p. 1-14, 2021.

BOTH, A. K.; LINDERMAN, J. A.; MADIREDDY, G.; HELLE, M. A.; CHEUNG, C. L. Valorization of coco coir into biocomposite materials through water-based chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 178, p. 1-11, 2022.

BROCKHAUS, S.; PETERSEN, M.; KERSTEN, W. A crossroads for bioplastics: exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 84-95, 2016.

BUSHRA, A.; SUBHANI, A.; ISLAM, N. A comprehensive review on biological and environmental applications of chitosan-hydroxyapatite biocomposites. **Composites Part C: Open Access**, v. 12, p. 1-24, 2023.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018.

CHAITANYA, S.; CHEEDARALA, R. K.; SONG, J. I. Microwave-synthesized Mg^{+2} doped jute fibers and their application as a reinforcement in biocomposites. **Composites Part B**, v. 197, p. 1-11, 2020.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 20-27, 2014.

DEVI, L. S.; KALITA, S.; MUKHERJEE, A.; KUMAR, S. Carnauba wax-based composite films and coatings: recent advancement in prolonging postharvest shelf-life of fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 129, p. 296-305, 2022.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75-83, 2017.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, p. 1-10, 2020.

GEBRESAS, G. A.; MAROSSY, T. S. A comparative study of carboxylic acids on the cross-linking potential of corn starch films. **Journal of Molecular Structure**, v. 1277, p. 1-10, 2023.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, v. 3, p. 1-5, 2017.

GOMES, A. V. R.; LEITE, R. H. L.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Influence of Composition on Mechanical Properties of Cassava

Starch, Sisal Fiber and Carnauba Wax Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-9, 2019a.

GOMES, A. V. R.; GONÇALVES, F. C. P.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Effect of Carnauba Wax and Coconut Fiber Contents on Tensile Properties of Corn Starch-Based Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-7, 2019b.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

HU, L.; HE, L.; CAI, L.; WANG, Y.; WU, G.; ZHANG, D.; PAN, X.; WANG, Y. Deterioration of single-use biodegradable plastics in high-humidity air and freshwaters over one year: Significant disparities in surface physicochemical characteristics and degradation rates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 1-9, 2024.

IBRAHIM, H.; FARAG, M.; MEGAHEDE, H.; MEHANNY, S. Characteristics of starch based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11-19, 2014.

JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANDRADY, A.; NARAYAN, R.; LAW, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, p. 768-771, 2015.

JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (EDS.). **Green Biocomposites: Manufacturing and Properties**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

LOMBARDI, M.; RANA, R.; FELLNER, J. Material flow analysis and sustainability of the Italian plastic packaging management. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, p. 1-9, 2021.

MAHMUD, M. A.; ANANNYA, F. R. Sugarcane bagasse – A source of cellulosic fiber for diverse applications. **Heliyon**, v. 7, p. 1-14, 2021.

MAHMUD, M. A.; BELAL, S. A.; GAFUR, M. A. Development of a biocomposite material using sugarcane bagasse and modified starch for packaging purposes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 1856-1874, 2023.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 1-12, 2023.

MENEZES, F. L. G.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; ARIA, A. I.; AROUCHA, E. M. M. TiO₂-enhanced chitosan/cassava starch biofilms for sustainable food packaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 1-10, 2021.

MENG, K.; TENG, Y.; REN, W.; WANG, B.; GEISSEN, V. Degradation of commercial biodegradable plastics and temporal dynamics of associated bacterial communities in soils: A microcosm study. **Science of the Total Environment**, v. 865, p. 1-11, 2023.

OTHMAN, S. H.; SHAPI'I, R. A.; RONZI, N. D. A. Starch biopolymer films containing chitosan nanoparticles: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 329, p. 1-21, 2024.

PELISSARI, F. M.; MAHECHA, M. M. A.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154-167, 2017.

PICUNO, C.; ALASSALI, A.; CHONG, Z. K.; KUCHTA, K. Flows of post-consumer plastic packaging in Germany: An MFA-aided case study. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 169, p. 1-10, 2021.

PINCELI, I. P.; CASTILHOS JÚNIOR, A. M.; MATIAS, M. S.; RUTKOWSKI, E. W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781-790, 2021.

PULIKKALPARAMBIL, H.; BABU, A.; THILAK, A.; VIGHNESH, N. P.; RANGAPPA, S. M.; SIENGCHIN, S. A review on sliding wear properties of sustainable biocomposites: Classifications, fabrication and discussions. **Heliyon**, v. 9, p. 1-15, 2023.

RANA, S. S.; KUMAR, R.; GUPTA, M. K. Investigation of mechanical and thermal behavior of sisal fibre reinforced polymer biocomposites. **Material Today: Proceedings**, p. 1-6, 2023.

REZA, M. M.; BEGUM, H. A.; UDDIN, A. J. Potentiality of sustainable corn starch based biocomposites reinforced with cotton filter waste of spinning mill. **Heliyon**, v. 9, p. 1-14, 2023.

ROBAIANA, M.; MURILLO, K.; ROCHA, E.; VILLAR, J. Circular economy in plastic waste – Efficiency analysis of European countries. **Science of the Total Environment**, v. 730, p. 1-12, 2020.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A.; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based film. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147–151, 2014.

SAHNOUN, N.; ABDELAZIZ, A.; TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; BESSA, W.; MAHDJOUR, A. S.; THAKUR, S. Unrevealing the role of the sulfonitric media composition on the design and properties of potato starch-based nitrogen-rich biopolymer. **Industrial Crops & Products**, v. 205, p. 1-12, 2023.

SAITO, J.; KATTE, Y.; NAGATO, E. G. The molecular level degradation state of drift plastics in the Sea of Japan coastline. **Marine Pollution Bulletin**, v. 197, p.1-7, 2023.

SANTOS, F. K. G.; OLIVEIRA SILVA, K. N.; XAVIER, T. D. N.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

SCHUTZ, G. F.; GONÇALVES, S. A.; ALVES, R. M. V.; VIEIRA, R. P. A review of starch-based biocomposites reinforced with plant fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 261, p. 1-20, 2024.

SHI, Y.; JIANG, J.; YE, H.; SHENG, Y.; ZHOU, Y.; FOONG, S. Y.; SONNE, C.; CHONG, W. W. F.; LAM, S. S.; XIE, Y.; LI, J.; GE, S. Transforming municipal cotton waste into a multilayer fibre biocomposite with high strength. **Environmental Research**, v. 218, p. 1-7, 2023.

SYDUZZAMAN, M.; RUMI, S. S.; FAHMI, F. F.; AKTER, M.; DINA, R. B. Mapping the recent advancements in bast fiber reinforced biocomposites: A review on fiber modifications, mechanical properties, and their applications. **Results in Materials**, v. 20, p. 1-21, 2023.

THEOBALD, B.; RISANI, R.; DONALDSON, L.; BRIDSON, J. H.; KINGSBURY, J. M.; PANTOS, O.; WEAVER, L.; LEAR, G.; POCHON, X.; ZAIKO, A.; SMITH, D. A.; ANDERSON, R.; DAVY, B.; DAVY, S.; DOAKE, F.; MASTERTON, H.; AUDREZET, F.; MADAY, S. D. M.; WALLBANK, J. A.; BARBIER, M.; GREENE, A. F.; PARKER, K.; HARRIS, J.; NORTHCOTT, G. L.; ABBEL, R. An investigation into the stability and degradation of plastics in aquatic environments using a large-scale field-deployment study. **Science of the Total Environment**, v. 917, p. 1-14, 2024.

THOMAS, A. P.; KASA, V. P.; DUBEY, B. K.; SEN, R.; SARMAH, A. K. Synthesis and commercialization of bioplastics: Organic waste as a sustainable feedstock. **Science of the Total Environment**, v. 904, p. 1-16, 2023.

United Nations Environment Programme, 2019, *Single-use plastics: A roadmap for sustainability*. Nairóbi, Quênia.

VELASCO-PARRA, J. A.; VALENCIA, F. R.; LOPEZ-ARRIZA, A.; RAMÓN-VALENCIA, B.; CASTILLO-LÓPEZ, G. Jute fibre reinforced biocomposite: Seawater immersion effects on tensile properties and its application in a ship hull design by finite-element analysis. **Ocean Engineering**, v. 290, p. 1-7, 2023.

WANG, C.; SU, J.; LIU, T.; GE, S.; LIEW, R. K.; ZHANG, H.; NAUSHAD, M.; LAM, S. S.; NG, H. S.; SONNE, C.; FAN, W. A sustainable strategy to transform cotton waste into renewable cellulose fiber self-reinforcing composite paper. **Journal of Cleaner Production**, v. 429, p. 1-9, 2023.

YANG, N.; ZOU, F.; TAO, H.; GUO, L.; CUI, B.; FANG, Y.; LU, L.; WU, Z.; YUAN, C.; ZHAO, M.; LIU, P.; DONG, D.; GAO, W. Effects of primary, secondary and tertiary structures on functional properties of thermoplastic starch biopolymer blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 236, p. 1-11, 2023.

YILMAZ, A.; TUGRUL, N. Effect of ultrasound-microwave and microwave-ultrasound treatment on physicochemical properties of corn starch. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 98, p. 1-6, 2023.

ZHANG, L.; YOU, H.; CHEN, J.; HUANG, B.; CUI, Y.; HOSSAIN, K. B.; CHEN, Q.; CAI, M.; QIAN, Q. Surface structures changes and biofilm communities development of degradable plastics during aging in coastal seawater. **Marine Pollution Bulletin**, v. 193, p.1-12, 2023.

ZHOU, T.; ZHOU, J.; FENG, Q.; YANG, Q.; JIN, Y.; LI, D.; XU, Z.; CHEN, C. Mechanically strong, hydrostable, and biodegradable all-biobased transparent wood films with UV-blocking performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 255, p. 1-8, 2024.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE MILHO COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E CERA DE CARNAÚBA

2.1 INTRODUÇÃO

Com o aumento do consumo e da produção de embalagens plásticas nos últimos anos em todo o mundo, surgiram preocupações com a quantidade de resíduos gerados e o uso sustentável dos recursos. Os plásticos têm uma baixa taxa de degradação devido à sua composição química, e a sua decomposição liberta substâncias químicas nocivas, representando uma ameaça significativa para o ambiente e a saúde humana (SHANMUGAM *et al.*, 2021). Além disso, os microplásticos resultantes da degradação de polímeros de cadeia longa têm efeitos adversos nos seres humanos e no ambiente (ROYCHAND; PRAMANIK, 2020).

Vários estudos têm sido realizados para melhorar a gestão de resíduos plásticos, propondo um modelo de economia circular para abordar essas questões (ROBAIANA *et al.*, 2020; LOMBARDI; RANA; FELLNER, 2021; PICUNO *et al.*, 2021; PINCELLI *et al.*, 2021). Uma das propostas desse modelo é a integração de resíduos e recursos para reintroduzir matérias-primas secundárias no mercado (ROBAIANA *et al.*, 2020).

O bagaço de cana-de-açúcar, uma fibra lignocelulósica comumente encontrada em muitos países do mundo, surge como resíduo agrícola com potencial para se tornar matéria-prima, principalmente na produção de biocompósitos, que são materiais biodegradáveis produzidos a partir de fontes renováveis (SHANMUGAM *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2021).

Como os biopolímeros à base de amido exibem propriedades mecânicas pobres em comparação com materiais poliméricos sintéticos, as fibras lignocelulósicas podem ser utilizadas em biocompósitos de matriz amida devido aos grupos hidroxila em sua superfície que promovem interação através de ligações de hidrogênio para aumentar essas propriedades (GOMES *et al.*, 2019; JANTASRIRAD *et al.*, 2021; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Essa boa adesão interfacial, juntamente com o intertravamento mecânico, aumenta a resistência mecânica através da transferência de tensão da matriz para o reforço, o qual apresenta maior resistência (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MALEKZADEH;

TATARI; FIROUZABADI, 2023; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023).

Por outro lado, biocompósitos com matriz à base de amido exibem alta capacidade de absorção de umidade, afetando suas propriedades mecânicas e ciclo de vida global, sendo necessária a adição de materiais hidrofóbicos, como ceras, para reduzir essa absorção (OLIVEIRA *et al.*, 2018). A cera de carnaúba surge como alternativa devido à sua fonte renovável e característica hidrofóbica, aumentando a resistência à absorção de água pelos biocompósitos (SANTOS *et al.*, 2017; DEVI *et al.*, 2022).

Entretanto, alguns estudos relatam que um alto teor de cera de carnaúba pode formar aglomerados e afetar negativamente as propriedades mecânicas dos biocompósitos (GOMES *et al.*, 2019ab). Como a cera de carnaúba é primariamente apolar, enquanto os biopolímeros de amido são hidrofílicos e polares, eles não exibem boa ligação interfacial. Para reduzir a tensão interfacial entre substâncias hidrofóbicas (apolares) e hidrofílicas (polares), alguns estudos utilizam um surfactante, uma substância anfifílica com partes polares e apolares que pode se ligar a ambas as substâncias (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018).

O presente estudo investiga a influência de diferentes concentrações dos reforços na integridade estrutural e propriedades mecânicas de biocompósitos à base de amido de milho usando um planejamento central composto (PCC). As variáveis independentes investigadas foram os teores de cera de carnaúba, bagaço de cana-de-açúcar e surfactante à base de ésteres de sorbitano etoxilados (tween 80) utilizados na produção dos biocompósitos. As variáveis de resposta estudadas foram o limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (ME) e deformação na ruptura (ϵ_R). Adicionalmente, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para avaliar a microestrutura e as interações interfaciais, auxiliando no entendimento do comportamento dos biocompósitos.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Materiais

Para a composição dos biocompósitos foram utilizados amido de milho (Unilever, Garanhuns, Brasil), cera de carnaúba tipo I (Agrocera, Russas, Brasil), bagaço de cana-de-açúcar obtido de resíduos agrícolas (Mossoró, Brasil), glicerol (Dinâmica Química

Contemporânea, São Paulo, Brasil) e tween 80 (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, Brasil).

2.2.2 Planejamento Experimental

Um planejamento central composto (PCC) com três fatores e composto por oito pontos fatoriais, seis axiais e cinco repetições no ponto central, resultando em 19 ensaios, foi utilizado para avaliar a influência dos teores de cera de carnaúba, bagaço de cana-de-açúcar e tween 80 nas propriedades mecânicas de biocompósitos à base de amido de milho. Uma equação polinomial de segunda ordem foi utilizada para desenvolver modelos empíricos que correlacionaram as respostas às variáveis independentes como mostrado na forma geral na Eq. (2.1).

$$Y_i = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_{11} X_1^2 + \alpha_{22} X_2^2 + \alpha_{33} X_3^2 + \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{13} X_1 X_3 + \alpha_{23} X_2 X_3 + \epsilon_i \quad (2.1)$$

Onde Y_i ($i = 1, 2$ ou 3) representa as variáveis dependentes com Y_1 sendo o limite de resistência à tração (LRT) em Mpa, Y_2 o módulo de elasticidade (ME) em Mpa, e Y_3 a deformação na ruptura (ϵ_R) em porcentagem; X_1 , X_2 e X_3 são, respectivamente, as variáveis independentes (fatores) cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC), e tween 80 (T80) expressos em porcentagem; α_0 é o intercepto; α_1 , α_2 e α_3 coeficientes lineares; α_{11} , α_{22} e α_{33} coeficientes quadráticos; α_{12} , α_{13} e α_{23} coeficientes de interação; e ϵ_i é o erro. A homocedasticidade foi assumida para respostas em todo o domínio experimental. O planejamento experimental com valores reais e codificados pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Matriz do planejamento central composto com valores reais e codificados para as variáveis independentes.

Pontos	Ensaio	Valores reais (%)			Valores codificados		
		Cera de carnaúba (CC)	Bagaço de cana-de-açúcar (BC)	Tween 80 (T80)	X ₁	X ₂	X ₃
Fatorial	1	6,08	6,08	2,03	-1	-1	-1
	2	6,08	6,08	7,97	-1	-1	+1
	3	6,08	23,92	2,03	-1	+1	-1
	4	6,08	23,92	7,97	-1	+1	+1
	5	23,92	6,08	2,03	+1	-1	-1
	6	23,92	6,08	7,97	+1	-1	+1
	7	23,92	23,92	2,03	+1	+1	-1
	8	23,92	23,92	7,97	+1	+1	+1
Axial	9	0,00	15,00	5,00	-1,68	0	0
	10	30,00	15,00	5,00	+1,68	0	0
	11	15,00	0,00	5,00	0	-1,68	0
	12	15,00	30,00	5,00	0	+1,68	0
	13	15,00	15,00	0,00	0	0	-1,68
	14	15,00	15,00	10,00	0	0	+1,68
Central	15	15,00	15,00	5,00	0	0	0
	16	15,00	15,00	5,00	0	0	0
	17	15,00	15,00	5,00	0	0	0
	18	15,00	15,00	5,00	0	0	0
	19	15,00	15,00	5,00	0	0	0

2.2.3 Obtenção do pó do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi lavado, cortado em tamanhos menores e seco em estufa com renovação de ar (TE-394/1, Tecnal) a 80°C por 120 horas. Em seguida, o material foi triturado em moinho de facas (SL-31, Solab), e o pó obtido foi peneirado em um agitador de peneiras (LUCA 04/01, Lucadema). As peneiras (Granutest) utilizadas foram 9, 20, 32, 60, 100, 200 e 270 Mesh. A maior quantidade de pó obtida e utilizada para produção de biocompósitos foi entre 20 e 60 Mesh, correspondendo a uma faixa de 250-841 μm . Após

peneirado, o bagaço de cana em pó foi armazenado em um recipiente hermeticamente fechado.

2.2.4 Preparação dos Biocompósitos

Os biocompósitos foram fabricados utilizando 35% de matéria seca pelo método de moldagem. A massa de matéria seca é a soma das massas de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar, cera de carnaúba, glicerol e tween 80. Algumas preparações de teste foram feitas com diferentes composições para determinar as massas dos biocompósitos em uma estrutura coesa, sendo possível a realização dos ensaios. A relação entre amido de milho e glicerol utilizado foi de 80:20. As massas de cera de carnaúba, bagaço de cana-de-açúcar e tween 80 variaram de acordo com os teores estabelecidos no planejamento experimental para cada ensaio. Amido de milho, glicerol e água osmolizada foram misturados sob agitação constante em agitador magnético com aquecedor (LUCA-0851, Lucadema) a uma temperatura mantida constante de 90°C em banho térmico até a completa gelatinização do amido. Uma mudança no aspecto da mistura de opaco para translúcido indica gelatinização completa do amido, que ocorre em cerca de 30 minutos de aquecimento. Em outro agitador magnético com aquecimento, cera de carnaúba e tween 80 foram misturadas sob agitação constante a 90°C em banho térmico até a formação de uma emulsão, na qual amido gelatinizado foi adicionado em pequenas quantidades e a mistura homogeneizada. O pó de bagaço de cana-de-açúcar foi incorporado a essa mistura sob agitação constante utilizando agitador planetário (PHP500 TURBO, Philco) até completa homogeneização. Em seguida, as blendas foram prensadas em moldes com dimensões de 235 mm x 135 mm e, após a desmoldagem, foram secas em estufa com renovação de ar (TE-394/1, Tecnal) a 50°C por 72 horas.

2.2.5 Ensaio de Tração

Os corpos de prova com dimensões de 100 mm x 20 mm foram preparados de acordo com a norma ASTM D3039M e ensaiados em máquina universal de ensaios (DL 10000, EMIC) para obtenção das propriedades de limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (EM) e deformação na ruptura (ϵ_R). Foram utilizadas células de carga de 5kN e 5 mm/min de velocidade de ensaio. Os ensaios foram realizados a 20°C, e os corpos de prova

foram equilibrados a 43,2% de umidade relativa mantida com solução saturada de carbonato de potássio preparada de acordo com a norma ASTM E104-20a. O comprimento utilizado foi de 70 mm, e as seções fixadas às garras tinham uma extensão de 15 mm. Cinco corpos de prova foram ensaiados para cada ensaio do planejamento central composto. A espessura de cada corpo de prova foi medida em cinco pontos aleatórios usando um micrômetro analógico EDA com resolução de 0,01 mm. As médias desses valores foram empregadas para determinar as propriedades mecânicas de cada corpo-de-prova.

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia das superfícies de fratura dos biocompósitos. As amostras foram fixadas em suporte metálico com fita de carbono e, em seguida, metalizadas com ouro. A análise foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (VEGA 3, Tescan), operando a uma tensão de 10kV, e as imagens foram obtidas por um detector secundário de elétrons, com aumentos de 200x e 1000x, e distância de trabalho de aproximadamente 15 mm.

2.2.7 Análise Estatística

Toda a análise estatística dos dados obtidos através do planejamento experimental foi realizada utilizando-se o software Statistica® 13.5 (TIBCO software Inc., USA). A análise de variância (ANOVA) e o teste F foram realizados para verificar se os modelos obtidos foram estatisticamente significativos com $p < 0.05$. As superfícies de resposta foram representadas como curvas de nível tridimensionais para os modelos onde o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao $F_{\text{crítico}}$ e o $R^2 \geq 0.85$. A fim de obter um modelo com o subconjunto de termos que maximiza o valor do R_{ajustado} , alguns coeficientes de regressão foram desconsiderados.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1 Análise morfológica

Na Figura 2.1 pode ser observada a aparência externa dos biocompósitos preparados com matriz de amido de milho reforçada com bagaço de cana-de-açúcar (BC), cera de carnaúba (CC) e tween 80 (T80).

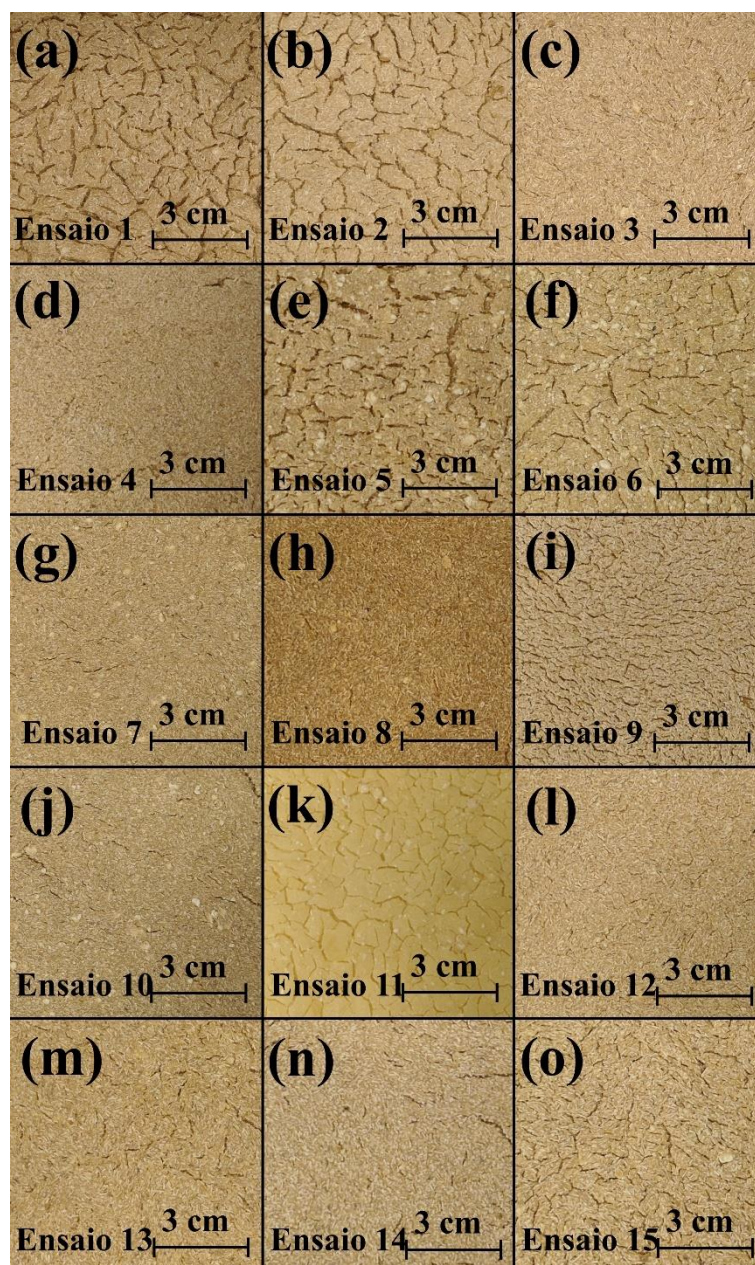


Figura 2.1 – Aspecto externo dos biocompósitos obtidos onde (a) a (o) correspondem, respectivamente, aos ensaios de 1 a 15.

O biocompósito com menor concentração de reforço pode ser visto na Figura 2.1(a), onde há falta de integridade estrutural, evidenciada pela presença de fissuras. O mesmo aspecto é observado nas Figuras 2.1(b), (e), (f), (i), (k) e (o), onde esses biocompósitos

compartilham um baixo teor de BC. Por outro lado, os demais biocompósitos com menor número de trincas contêm maior concentração de BC, mostrando que as discontinuidades na matriz estão associadas à baixa concentração desse componente, responsável pela integridade estrutural dos biocompósitos. Esse comportamento pode ser devido ao bom intertravamento mecânico entre as fibras lignocelulósicas, como o BC, e o amido na matriz (GOMES *et al.*, 2019a; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). Essas discontinuidades na matriz dos biocompósitos prejudicam suas propriedades mecânicas (MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). LAI *et al.* (2023) observaram que qualquer alteração na morfologia pode afetar significativamente o mecanismo de deformação dos biocompósitos durante a aplicação da carga no ensaio de tração.

Nas Figuras 2.1(e), (f), (g), (j) e (k), observa-se uma grande quantidade de aglomerados de CC. No caso dos biocompósitos dos ensaios 5, 7 e 10, essa heterogeneidade pode ser atribuída à alta concentração de CC em relação aos demais componentes. Nos biocompósitos 5 e 7, a relação entre CC e T80 é de 12:1, enquanto no biocompósito 10 é de 6:1. Por outro lado, nos biocompósitos dos ensaios 6 e 11, apesar de uma boa proporção (3:1) entre CC e T80 em ambas, há apenas 6,08% e 0% de BC, respectivamente. GOMES *et al.* (2019ab) e MEHYAR *et al.* (2012) observaram que um alto teor de CC leva à formação de aglomerados desse componente devido à sua incompatibilidade com a matriz amido. Outros autores também observaram que a incorporação de lipídios em altas concentrações reduz a resistência mecânica e a flexibilidade, pois se posicionam na interface entre outros componentes, enfraquecendo a continuidade estrutural da matriz pela formação de concentradores de tensões (GOMES *et al.*, 2019a; SABERI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2023).

Na Figura 2.2 podem ser observadas imagens selecionadas de MEV da seção transversal de alguns dos biocompósitos preparados neste trabalho.

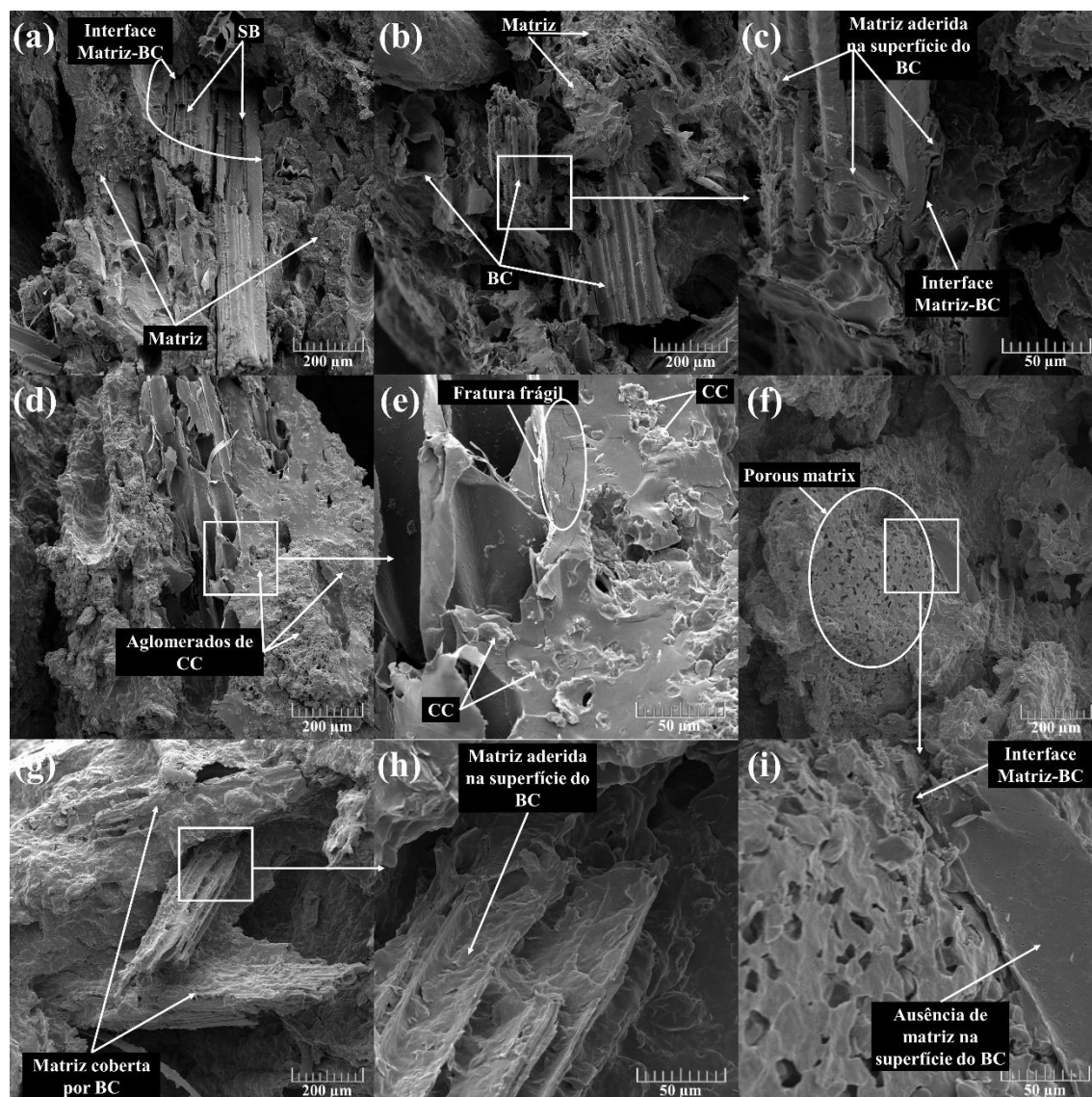


Figura 2.2 – Micrografias eletrônicas de varredura da seção transversal dos biocompósitos com ampliação de 200x para os ensaios (a) 1, (b) 3, (d) 5, (f) 6 e (g) 8; e de 1000x para os ensaios (c) 3, (e) 5, (h) 8 e (i) 6.

A Figura 2.2(a) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 1 com 6,08% de CC, 6,08% de BC e 2,03% de T80. É possível observar um bom intertravamento mecânico entre o BC e a matriz de amido, evidenciado pela fibra permanecer aderida à matriz após a ruptura do material submetido às tensões de tração. O intertravamento mecânico é um tipo de ligação mecânica formada pela ação de prensão entre materiais (MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023), sendo o principal mecanismo responsável pela transferência de tensões entre a matriz amido e o BC (GOMES *et al.*, 2019a). Espera-se que este bom intertravamento mecânico melhore as propriedades mecânicas dos biocompósitos.

A Figura 2.2(b) mostra o corte transversal do biocompósito do ensaio 3 com 6,08% de CC, 23,92% de BC e 2,03% de T80. Como pode ser visto, as fibras de BC são tipicamente

encontradas em feixes e não como fibras individuais, como também visto por Silva, Oliveira e Frollini (2019). A alta concentração de BC gera aglomerados de fibras, ocorrência comum em altos níveis de fibras lignocelulósicas adicionadas às matrizes de amido, como indicado em outros estudos (GOMES *et al.*, 2019a; GONZÁLEZ *et al.*, 2022; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023), levando a uma redução na flexibilidade dos biocompósitos.

A Figura 2.2(c) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 3 com um aumento de 1000x, onde a matriz aderida à superfície do BC é observada. Essa aderência, juntamente com a ausência de arrancamento da fibra da matriz, indica boa adesão interfacial entre o BC e a matriz, provavelmente devido à presença de grupos hidroxila na superfície desses componentes que promovem interação através de ligações de hidrogênio (GOMES *et al.*, 2019a; JANTASRIRAD *et al.*, 2021; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Assim, o aumento na concentração de BC provavelmente aumenta a resistência mecânica dos biocompósitos.

A Figura 2.2(d) apresenta o corte transversal do biocompósito do ensaio 5 com 23,92% de CC, 6,08% de BC e 2,03% de T80. Agrupamentos de CC são observados na matriz de amido devido à pobre adesão interfacial da matriz de amido hidrofílico com as partículas hidrofóbicas de CC. SABERI *et al.* (2017), GOMES *et al.* (2019a) e ZHAO *et al.* (2023) observaram que a incorporação de lipídios em altas concentrações reduz a resistência mecânica e a flexibilidade dos biocompósitos. Essa diminuição ocorre devido à formação de concentradores de tensões, visto que a CC se posiciona na interface entre o BC e a matriz, enfraquecendo a continuidade estrutural.

A Figura 2.2(e) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 5 com um aumento de 1000x. A superfície frágil de fratura é indicada pelas fissuras formadas no interior da matriz durante a aplicação da carga de tração. Também é possível observar a ausência de matriz aderida na superfície do BC, indicando uma pobre adesão interfacial (MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Isso dificulta a transferência de tensões entre a matriz e o BC, potencialmente reduzindo a resistência mecânica dos biocompósitos.

A Figura 2.2(f) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 6 com 23,92% de CC, 6,08% de BC e 7,97% de T80. É possível observar a presença de poros na matriz, reduzindo a continuidade na estrutura da rede polimérica e afetando adversamente a resistência mecânica e flexibilidade dos biocompósitos. Estudos têm observado que a presença de descontinuidades na matriz pode afetar significativamente o mecanismo de deformação dos biocompósitos durante os ensaios de tração, impactando negativamente as

propriedades mecânicas dos biocompósitos (LAI *et al.*, 2023; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Esse comportamento pode ser devido à alta concentração de T80, que leva ao aumento da interação do surfactante com a matriz de amido de milho. Isto reduz as interações amilose-amilose e amilose-BC, além de formar agregados com grupos funcionais hidrofóbicos entre as cadeias de amido, diminuindo a continuidade estrutural da rede (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; SABERI *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018). A Figura 2.2(i) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 6 em aumento de 1000x, onde é perceptível a falta de revestimento de BC pela matriz, indicando pobre adesão interfacial entre esses componentes. Essa falta de adesão reduz a transferência de tensões da matriz para o reforço, prejudicando a resistência dos biocompósitos.

A Figura 2.2(g) mostra a seção transversal do biocompósito do ensaio 8 com 23,92% de CC, 23,92% de BC e 7,97% de T80. A ausência de arrancamento da fibra da matriz e o revestimento do BC pela matriz amido indicam bom intertravamento mecânico entre eles. Além disso, como visto na Figura 2(h), a seção transversal do biocompósito do ensaio 8 com aumento de 1000x, o BC tem uma boa quantidade de matriz aderida à sua superfície. Esses comportamentos podem ser explicados pela forte interação entre o BC e amido de milho na matriz devido à presença de grupos hidroxila na superfície desses componentes, promovendo interação através de ligações de hidrogênio (GOMES *et al.*, 2019a; JANTASRIRAD *et al.*, 2021; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Isso proporciona uma boa transferência de tensões da matriz para o BC, melhorando a resistência mecânica dos biocompósitos.

2.3.2 Valores médios

Os valores médios das variáveis dependentes para os biocompósitos com as diferentes composições estudadas podem ser vistos na Tabela 2.2: limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (ME) e deformação na ruptura (ϵ_R).

Tabela 2.2 – Valores médios e desvio padrão das variáveis dependentes dos biocompósitos, com Y_1 = limite de resistência à tração (MPa), Y_2 = módulo de elasticidade (MPa) e Y_3 = deformação na ruptura (%).

Ensaio	Composição (%)			Variáveis de resposta		
	CC (X_1)	BC (X_2)	T80 (X_3)	LRT (Y_1)	ME (Y_2)	ϵ_R (Y_3)
1	6,08 (-1)	6,08 (-1)	2,03 (-1)	0,84 $\pm$ 0,20	19,6 $\pm$ 3,0	5,92 $\pm$ 0,78
2	6,08 (-1)	6,08 (-1)	7,97 (+1)	0,11 $\pm$ 0,05	4,6 $\pm$ 1,5	3,59 $\pm$ 0,75
3	6,08 (-1)	23,92 (+1)	2,03 (-1)	1,64 $\pm$ 0,16	64,0 $\pm$ 14,3	2,84 $\pm$ 0,33
4	6,08 (-1)	23,92 (+1)	7,97 (+1)	0,19 $\pm$ 0,10	19,4 $\pm$ 7,1	2,04 $\pm$ 0,79
5	23,92 (+1)	6,08 (-1)	2,03 (-1)	0,21 $\pm$ 0,08	13,9 $\pm$ 4,8	2,27 $\pm$ 0,29
6	23,92 (+1)	6,08 (-1)	7,97 (+1)	0,10 $\pm$ 0,03	7,5 $\pm$ 2,4	2,44 $\pm$ 0,29
7	23,92 (+1)	23,92 (+1)	2,03 (-1)	1,17 $\pm$ 0,32	45,1 $\pm$ 16,4	2,86 $\pm$ 0,50
8	23,92 (+1)	23,92 (+1)	7,97 (+1)	1,04 $\pm$ 0,41	29,8 $\pm$ 14,4	3,90 $\pm$ 0,71
9	0,00 (-1,68)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,12 $\pm$ 0,03	9,5 $\pm$ 5,7	2,81 $\pm$ 0,27
10	30,00 (+1,68)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,69 $\pm$ 0,37	34,3 $\pm$ 19,6	2,62 $\pm$ 0,89
11	15,00 (0)	0,00 (-1,68)	5,00 (0)	0,16 $\pm$ 0,04	6,9 $\pm$ 1,7	5,40 $\pm$ 1,04
12	15,00 (0)	30,00 (+1,68)	5,00 (0)	1,17 $\pm$ 0,14	47,3 $\pm$ 8,8	2,71 $\pm$ 0,28
13	15,00 (0)	15,00 (0)	0,00 (-1,68)	1,18 $\pm$ 0,14	46,2 $\pm$ 7,1	2,80 $\pm$ 0,37
14	15,00 (0)	15,00 (0)	10,00 (+1,68)	0,24 $\pm$ 0,03	13,7 $\pm$ 2,6	2,28 $\pm$ 0,35
15	15,00 (0)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,42 $\pm$ 0,13	15,5 $\pm$ 6,6	3,25 $\pm$ 0,14
16	15,00 (0)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,40 $\pm$ 0,09	18,1 $\pm$ 3,4	2,80 $\pm$ 0,57
17	15,00 (0)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,34 $\pm$ 0,07	13,5 $\pm$ 2,8	3,47 $\pm$ 1,67
18	15,00 (0)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,51 $\pm$ 0,10	29,7 $\pm$ 3,1	2,60 $\pm$ 0,32
19	15,00 (0)	15,00 (0)	5,00 (0)	0,28 $\pm$ 0,03	14,4 $\pm$ 6,3	2,76 $\pm$ 0,33

O maior valor médio do LRT foi de 1,64 MPa para o biocompósito 3 com 6,08% de CC, 23,92% de BC e 2,03% de T80, enquanto o menor valor médio foi de 0,10 MPa para o biocompósito 6 contendo 23,92% de CC, 6,08% de BC e 7,97% de T80. O maior valor médio foi observado no experimento com alta porcentagem de BC, o que pode ser atribuído à sua boa interação com a matriz amido de milho e sua resistência superior à matriz. Essa característica permite a transferência eficiente de tensões da matriz para o reforço (CHEN *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2019a; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; KHALILI *et al.*, 2023).

O menor valor médio observado no biocompósito com alto teor de CC e T80 pode ser atribuído à maior interação do surfactante com a matriz de amido de milho. Essa interação

reduz as interações amilose-amilose e amilose-BC, além de formar agregados com grupos funcionais hidrofóbicos entre as cadeias amido, reduzindo a continuidade na estrutura da rede e afetando negativamente o LRT do material (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; SABERI *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018). Outra consideração importante é a natureza hidrofóbica da CC, que não apresenta forte interação com a matriz amido e o BC. Em teores mais elevados, a CC não apresenta boa dispersão dentro da matriz e tende a formar aglomerados (GOMES *et al.*, 2019b).

Com relação ao ME, o maior valor médio também foi apresentado pelo biocompósito 3, sendo de 64,0 MPa, enquanto o menor valor médio foi de 4,6 MPa para o biocompósito 2 com 6,08% CC, 6,08% BC e 7,97% T80. Assim, observa-se um aumento na rigidez dos biocompósitos com maiores teores de BC, atribuído à boa adesão interfacial e ao intertravamento mecânico do BC na matriz de amido de milho, como demonstrado nas imagens de MEV. Isso contribui para uma elevada resistência à deformação, exigindo maior tensão para deformar os biocompósitos (GOMES *et al.*, 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; KHALILI *et al.*, 2023). Em altas concentrações de T80, há uma redução do ME, resultando em uma menor tensão necessária para deformar o biocompósito. Esse comportamento deve-se, novamente, à interação entre o tensoativo e a matriz de amido de milho, que reduz o efeito estabilizador do BC na matriz e compromete a transferência de tensão nos biocompósitos.

O valor médio máximo para o ϵ_R foi de 5,92% para o biocompósito 1 com 6,08% CC, 6,08% BC e 2,03% T80, enquanto o menor valor médio foi de 2,04% para o biocompósito 4 contendo 6,08% CC, 23,92% BC e 7,97% T80. A redução na capacidade do material de sofrer deformação sem ruptura ocorre devido à alta concentração de T80 que interage com o amido da matriz e reduz o número de grupos hidroxila disponíveis para ligações de hidrogênio com o BC. Além disso, a formação de agregados com grupos funcionais hidrofóbicos entre as cadeias amido impacta negativamente a continuidade estrutural da rede, enfraquecendo o material, como observado por CHEN, KUO E LAI (2009). Além disso, biocompósitos com maior teor de BC reduzem a mobilidade entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a flexibilidade e a deformação na ruptura do material (JANTASRIRAD *et al.*, 2021; KHALILI *et al.*, 2023; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023).

2.3.3 Superfícies de resposta

Os modelos codificados propostos para descrever limite de resistência à tração (Y_1), o módulo de elasticidade (Y_2), e deformação na ruptura (Y_3) dos biocompósitos estudados dentro do domínio experimental juntamente com os valores de R^2 , $R_{ajustado}$, $F_{calculado}$ e $F_{crítico}$ para os modelos estão descritos na Tabela 2.3. Apenas termos estatisticamente significativos foram considerados nos modelos finais. Os valores de R^2 foram maiores que 0.85 e $F_{calculado}$ foram maiores que $F_{crítico}$ para $p < 0.05$, indicando que os modelos são estatisticamente significativos.

Tabela 2.3 – Modelos codificados propostos para descrever Y_1 (limite de resistência à tração), Y_2 (módulo de elasticidade) e Y_3 (deformação na ruptura) dos biocompósitos estudados dentro do domínio experimental.

Modelos ajustados*	R^2	$R_{ajustado}$	$F_{calculado}$	$F_{crítico}$
$Y_1 = 1,689 - 0,064 \cdot X_1 - 0,322 \cdot X_3 + 0,001 \cdot X_2^2 + 0,014 \cdot X_3^2$ $+ 0,002 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,009 \cdot X_1 \cdot X_3$	0,936	0,885	14,8	2,41
$Y_2 = 26,569 + 1,443 \cdot X_2 - 6,830 \cdot X_3 + 0,352 \cdot X_3^2 +$ $0,179 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,182 \cdot X_2 \cdot X_3$	0,894	0,827	10,4	2,38
$Y_3 = 10,111 - 0,286 \cdot X_1 - 0,429 \cdot X_2 - 0,411 \cdot X_3 + 0,005 \cdot X_2^2$ $+ 0,010 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,020 \cdot X_1 \cdot X_3$	0,902	0,823	9,07	2,41

(*) Estatisticamente significativos para $p < 0,05$.

As superfícies de resposta dos modelos ajustados com base nos dados experimentais foram geradas, como ilustrado na Figura 2.3, a fim de avaliar o impacto da composição dos biocompósitos em suas propriedades mecânicas. As superfícies de resposta representam a variação do limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (ME) e deformação na ruptura (ϵ_R) em função de duas variáveis independentes (CC e BC), enquanto uma terceira variável independente (T80) é mantida em níveis constantes de 0%, 5% ou 10%.

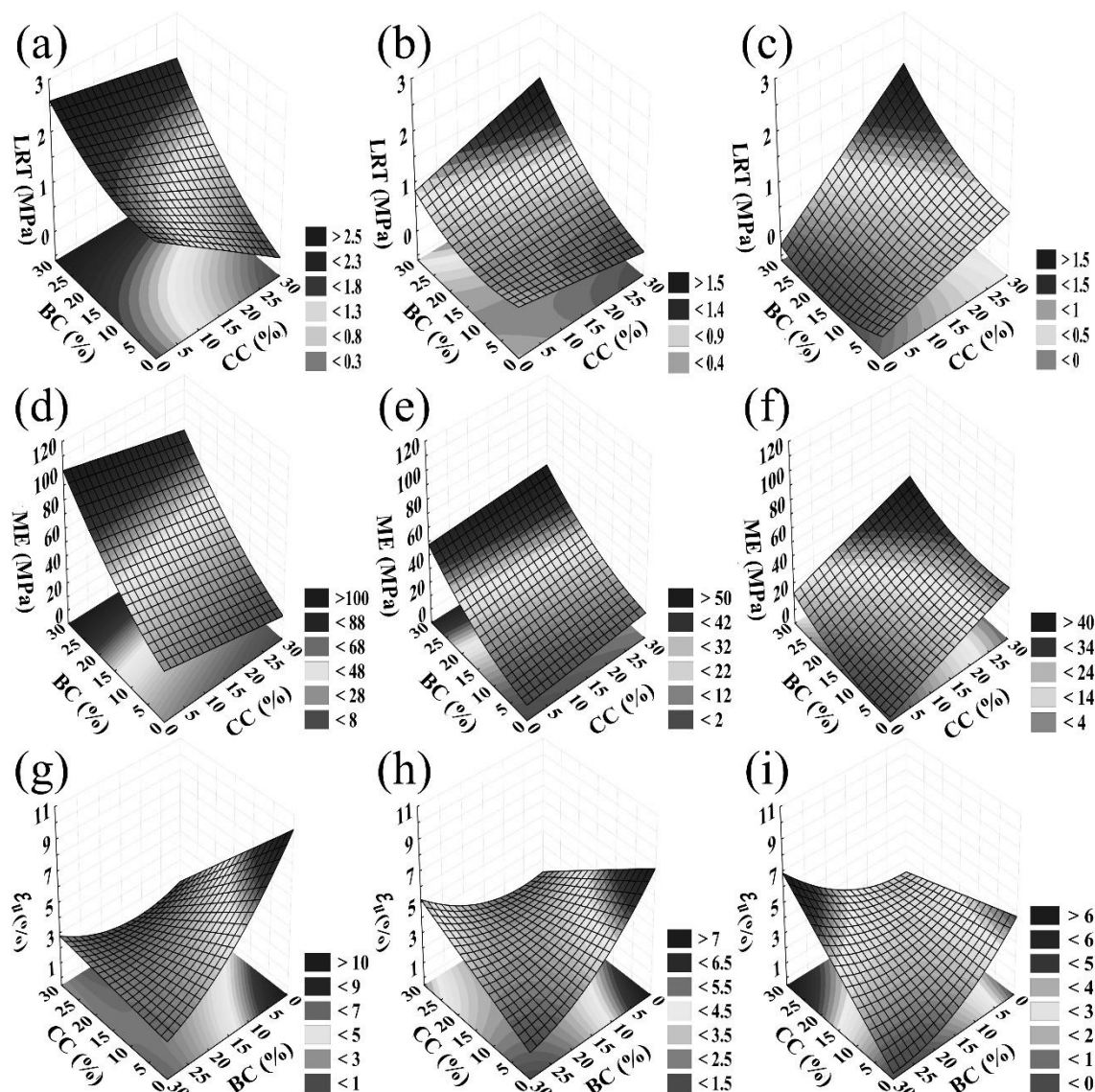


Figura 2.3 – Superfícies de resposta para o limite de resistência à tração (LRT), módulo de elasticidade (ME) e deformação na ruptura (ϵ_R) dos biocompósitos em função da concentração de cera de carnaúba (CC) e bagaço de cana-de-açúcar (BC) com tween 80 (T80) fixados em (a, d e g – 0%), (b, e e h – 5%), e (c, f e i – 10%).

Observa-se redução do LRT com a incorporação da CC em baixas concentrações de BC e T80, como pode ser observado nas Figuras 2.3(a) e (b), e indicado pelo seu parâmetro linear negativo no modelo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a CC ser composta por ésteres alifáticos de cadeias longas, apresentando caráter apolar predominante. Consequentemente, não apresenta forte interação com a matriz hidrofílica do amido, resultando em redução na adesão interfacial e pobre transferência de tensão (OLIVEIRA *et al.*, 2018, DEVI *et al.*, 2022, SABERI *et al.*, 2017, RODRIGUES *et al.*, 2014). GOMES *et al.* (2019a) observaram que, em níveis elevados de CC, o número de partículas de cera situadas na interface fibra-matriz aumenta, diminuindo, assim, a ligação interfacial e a

transferência de tensões entre elas. Da mesma forma, o LRT é reduzido com a adição de T80, evidenciado pela diminuição dos valores da variável resposta da Figura 3(a) para as Figuras 2.3(b) e (c), bem como por seus parâmetros lineares negativos e quadráticos positivos no modelo, indicando um declínio acentuado no valor do LRT. Isso possivelmente é atribuído à interação do surfactante com a matriz de amido de milho, reduzindo as interações amilose-amilose e formando agregados entre as cadeias de amido com os grupos funcionais hidrofóbicos do surfactante, prejudicando a formação estrutural como evidenciado pelas imagens de MEV. Além disso, dificulta a interação da amilose do amido com o BC, pois reduz o número de grupos polares disponíveis, diminuindo as ligações de hidrogênio e diminuindo a transferência de tensões da matriz para a fibra (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; SABERI *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018).

Por outro lado, em altas concentrações de CC, a adição de BC leva a um aumento do LRT, como observado nas Figuras 2.3(a), (b) e (c), e no parâmetro linear positivo da interação entre esses dois fatores. O aumento do LRT com a adição do BC também é evidenciado pelo seu parâmetro quadrático positivo no modelo. Esses comportamentos podem ser explicados pela forte interação entre o BC e a matriz de amido de milho, como geralmente ocorre entre o amido e as fibras lignocelulósicas. O BC e a matriz de amido interagem formando ligações de hidrogênio através de seus grupos hidroxila na superfície, resultando em uma boa transferência de tensões entre a matriz e o BC, o que leva a uma maior resistência (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; KHALILI *et al.*, 2023; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). GOMES *et al.* (2019) e GONZÁLEZ *et al.* (2022) também observaram que a incorporação de fibras lignocelulósicas em matrizes de amido resulta em aumento da resistência à tração e cristalinidade dos biocompósitos devido à presença de celulose nessas fibras.

Um aumento do LRT também pode ser observado na interação entre CC e T80, como visto nas Figuras 2.3(a), (b) e (c), nas quais, considerando a concentração mínima de BC (0%). Observa-se redução do valor do LRT com T80 fixado em 0% e elevação da CC, enquanto há um aumento do LRT com T80 em 10% e incorporação da CC. Outra indicação é o parâmetro linear positivo da interação entre os dois componentes. Esse comportamento possivelmente se deve à ação do T80 como substância anfifílica capaz de se ligar a substâncias polares e apolares, como a matriz de amido de milho e a CC, respectivamente.

Assim, há uma redução da tensão superficial entre o CC e a matriz, o que promove melhor adesão interfacial e boa transferência de tensão da matriz para o reforço (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018).

Com relação ao ME, com o aumento do teor de T80, é vista uma redução dos valores de ME da Figura 2.3(d) para as Figuras 2.3(e) e (f) e por seus parâmetros lineares negativos e quadráticos positivos no modelo, indicando uma diminuição acentuada no valor do ME. Isso pode ser observado nas Figuras 2.3(d), (e) e (f), onde um aumento significativo no valor do ME é indicado com o T80 fixado em 0% e a incorporação do BC, enquanto que o aumento é menos pronunciado com o T80 em 5% e 10%, apesar do aumento do BC. O coeficiente negativo do parâmetro linear da interação entre esses dois fatores no modelo também evidencia esse comportamento.

Uma possível explicação para essa redução no valor do ME é a interação do surfactante com a matriz de amido de milho, levando a uma diminuição das interações amilose-amilose e dificultando a interação da amilose com o BC. Além disso, agregados podem se formar com a cadeia hidrofóbica do surfactante entre as cadeias de amido, afetando negativamente a continuidade estrutural da rede (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018). Assim, o efeito da fibra, estabilizando a matriz e distribuindo a tensão por todo o biocompósito, é prejudicado, promovendo uma redução na rigidez do biocompósito e na carga necessária para deformá-lo.

Entretanto, observa-se aumento do valor do ME com a incorporação do T80, em associação com a CC, evidenciado pelo parâmetro linear positivo da interação entre os fatores do modelo e visto nas Figuras 2.3(d), (e) e (f). Observa-se, com o BC a 0%, uma redução do valor do ME com T80 fixado a 0% e elevação da CC, enquanto há um aumento do ME com T80 a 10% e incorporação de CC. Esse comportamento pode ser explicado pela redução da tensão superficial entre a CC e a matriz de amido com a adição de T80, o que promove um melhor revestimento do reforço pela matriz, aumentando a resistência da ligação entre ambos os componentes e, consequentemente, aumentando a rigidez dos biocompósitos (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018).

Observa-se, ainda, aumento do valor do ME com a incorporação do BC, o que pode ser observado nas Figuras 2.3(d), (e) e (f), e também em seu parâmetro linear positivo do modelo. Provavelmente, esse aumento na rigidez dos biocompósitos com a adição do BC deve-se à forte interação entre fibras lignocelulósicas e o amido de milho, proporcionando

um bom intertravamento do BC na matriz de amido, como pode ser observado nas imagens do MEV. Como observado em outros estudos, a incorporação de fibras em matrizes de amido cria uma rede estrutural compacta, estabilizando a matriz e distribuindo uniformemente as tensões por todo o material (GOMES *et al.*, 2019a; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023; KHALILI *et al.*, 2023).

Observa-se uma diminuição no valor do ε_R com a incorporação da CC, o que é indicado pelo seu parâmetro linear negativo do modelo e apresentado nas Figuras 2.3(g), (h) e (i), considerando a concentração mínima de BC (0%). Esse comportamento possivelmente se deve à rigidez e fragilidade causadas na matriz amido pela adição excessiva de CC devido ao seu efeito antiplastificante (MEHYAR *et al.*, 2012; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2012, CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014, MUSCAT *et al.*, 2014). Além disso, com maior teor de CC, ocorre a substituição da interação mais forte cadeia-cadeia do polímero pela interação mais fraca polímero-cera, enfraquecendo a continuidade da matriz do biocompósito (ZHAO *et al.*, 2023), como evidenciado nas imagens de MEV.

Da mesma forma, a incorporação do BC reduz acentuadamente o ε_R , como observado em seus parâmetros lineares negativos e quadráticos positivos e nas Figuras 2.3(g), (h) e (i), considerando a concentração mínima de CC (0%). Esse comportamento pode ser explicado pelo provável aumento da cristalinidade dos biocompósitos com a adição do BC, reduzindo a mobilidade entre as cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a flexibilidade e alongamento do material (GOMES *et al.*, 2019; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023; KHALILI *et al.*, 2023; EDHIREJ *et al.*, 2017).

Entretanto, é possível observar um aumento no ε_R dos biocompósitos com a incorporação da CC juntamente com o BC, como pode ser visto no coeficiente positivo do parâmetro linear da interação entre os dois fatores e nas Figuras 2.3(g), (h) e (i). Esse aumento deve-se à compacta rede estrutural gerada com a incorporação do BC, reduzindo o número de fissuras observadas em biocompósitos com altas concentrações de CC e, conseqüentemente, melhorando a flexibilidade e mobilidade entre as cadeias poliméricas da matriz.

Uma redução no ε_R pode ser observada com o aumento do teor de T80, indicado pelo parâmetro linear negativo desse fator no modelo, bem como pela diminuição dos valores da variável de resposta da Figura 2.3(g) para as Figuras 2.3(h) e (i). Essa redução possivelmente se deve às interações T80, em baixos níveis de CC, com o amido de milho da matriz,

diminuindo as interações amilose-amilose. Assim, a continuidade na estrutura da rede polimérica é afetada negativamente e, conseqüentemente, enfraquece a matriz (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010). LAI *et al.* (2023) também observaram que grandes cavidades formadas não são favoráveis ao estiramento da matriz, o que explica o baixo ε_R deste biocompósito. Por outro lado, com a incorporação de T80 associado à CC, observa-se o aumento do valor do ε_R , indicado pelo coeficiente positivo do parâmetro linear da interação entre os dois fatores. Esse comportamento também é visualizado pela redução da queda acentuada no valor do ε_R com o aumento da CC da Figura 3(g) para as Figuras 2.3(h) e (i), considerando a concentração mínima de BC (0%). Uma possível explicação para esse comportamento é que a emulsão formada por CC com o T80 reduz a interação desse componente com a matriz, reduzindo a fragilidade e aumentando a elasticidade e o alongamento dos biocompósitos (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI FLÔRES; RECH, 2018).

2.4 CONCLUSÕES

Com base na extensa análise dos biocompósitos preparados com matriz de amido de milho reforçada com bagaço de cana-de-açúcar (BC), cera de carnaúba (CC) e tween 80 (T80), várias conclusões podem ser tiradas. A concentração de BC impacta significativamente a integridade estrutural dos biocompósitos. Concentrações mais baixas de BC resultam em descontinuidades estruturais e propriedades mecânicas reduzidas, uma vez que este componente desempenha um papel crucial permitindo a integridade estrutural ao se interligar efetivamente com a matriz de amido. Concentrações mais elevadas de BC levam a uma melhor adesão interfacial e melhor resistência mecânica devido à transferência efetiva de tensões da matriz para o reforço. A CC em altas concentrações tende a formar aglomerados dentro da matriz do amido, afetando negativamente a ligação interfacial e resultando em diminuição da resistência mecânica e flexibilidade. A incorporação de T80, especialmente em altas concentrações, pode reduzir a resistência mecânica e a flexibilidade pela formação de agregados com grupos funcionais hidrofóbicos, interrompendo a continuidade estrutural da matriz. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocompósitos confirma um bom intertravamento mecânico entre o BC e a matriz de amido, levando a propriedades mecânicas melhoradas. O limite de resistência à tração (LRT) aumenta com o maior teor de BC devido à forte adesão interfacial, enquanto concentrações

excessivas de CC e T80 diminuem o LRT. O módulo de elasticidade (ME) é aumentado com o BC e reduzido com maiores concentrações de T80. A deformação na ruptura (ϵ_R) diminui com maiores concentrações de CC e T80, mas aumenta quando T80 está associado à CC devido à fragilidade reduzida. Com base nas observações, uma formulação ótima de biocompósito deve visar uma maior concentração de BC para aumentar a resistência mecânica e melhorar a integridade estrutural. A consideração cuidadosa das concentrações de BC e T80 é essencial para evitar impactos negativos nas propriedades mecânicas e alcançar um equilíbrio entre a ligação interfacial e a continuidade estrutural.

REFERÊNCIAS

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D3039/D3039M – 17**: Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. In: Annual Book of ASTM, 2017.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM E104 – 20a**: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. In: Annual Book of ASTM, 2020.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018.

CHEN, C. H.; KUO, W. S.; LAI, L. S. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 714-721, 2009.

CHEN, S.; CHENG, L.; HUANG, H.; ZOU, F.; ZHAO, H. P. Fabrication and properties of poly (butylene succinate) biocomposites reinforced by waste silkworm silk fabric. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 95, p. 125-131, 2017.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food hydrocolloids**, v. 38, p.20-27, 2014.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Carbohydrate Polymers**, v. 28, p. 59-67, 2012.

DEVI, L. S.; KALITA, S.; MUKHERJEE, A.; KUMAR, S. Carnauba wax-based composite films and coatings: recent advancement in prolonging postharvest shelf-life of fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 129, p. 296-305, 2022.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybridcomposites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75-83, 2017.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 1-10, 2019.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, p. 1-10, 2020.

GOMES, A. V. R.; LEITE, R. H. L.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Influence of Composition on Mechanical Properties of Cassava Starch, Sisal Fiber and Carnauba Wax Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-9, 2019a.

GOMES, A. V. R.; GONÇALVES, F. C. P.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Effect of Carnauba Wax and Coconut Fiber Contents on Tensile Properties of Corn Starch-Based Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-7, 2019b.

GONZÁLEZ, I. B.; GIMENO, M. M. O.; RUBIO, A. L.; ABAD, A. M.; FERNÁNDEZ, A. G.; SANZ, M. M. Sustainable starch biocomposite films fully-based on white rice (*Oryza sativa*) agroindustrial byproducts. **Food and Bioproducts Processing**, v. 136, p. 47-58, 2022.

JANTASRIRAD, S.; MAYAKUN, J.; NUMNUAM, A.; KAEWTATIP, K. Effect of filler and sonication time on the performance of brown alga (*Sargassum plagiophyllum*) filled cassava starch biocomposites. **Algal Research**, v. 56, p. 1-7, 2021.

KHALILI, H.; BAHLOUL, A.; ABLOUH, E.; SEHAQUI, H.; KASSAB, Z.; HASSANI, F. S. A.; ACHABY M. E. Starch biocomposites based on cellulose microfibrils and nanocrystals extracted from alfa fibers (*Stipa tenacissima*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 226, p. 345-356, 2023.

LAI, D. S.; OSMAN, A. F.; ADNAN, S. A.; IBRAHIM, I.; SALIMI, M. N. A.; MUSTAPHA, M. J. Toughening mechanism of thermoplastic starch nano-biocomposite with the hybrid of nanocellulose/nanobentonite. **Polymer**, v. 274, p. 1-19, 2023.

LOMBARDI, M.; RANA, R.; FELLNER, J. Material flow analysis and sustainability of the Italian plastic packaging management. **Journal of Cleaner Production**, v.287, p. 1-9, 2021.

MAHMUD, M. A.; BELAL, S. A; GAFUR, M. A. Development of a biocomposite material using sugarcane bagasse and modified starch for packaging purposes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 1856-1874, 2023.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn

starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 1-12, 2023.

MEHYAR, G. F.; AL-ISMAIL, K.; HAN, J. H.; CHEE, G. W. Characterization of Edible Coatings Consisting of Pea Starch, Whey Protein Isolate, and Carnauba Wax and their Effects on Oil Rancidity and Sensory Properties of Walnuts and Pine Nuts. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 52-59, 2012.

MUSCAT, D.; TOBIN, M. J.; GUO, Q.; ADHIKARI, B. Understanding the distribution of natural wax in starch-wax films using synchrotron-based FTIR (S-FTIR). **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 125–135, 2014.

OLIVEIRA, V. R. L.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; SILVA, K. N. O. Use of biopolymeric coating hydrophobized with beeswax in post-harvest conservation of guavas. **Food Chemistry**, v. 259, p. 55-64, 2018.

PICUNO, C.; ALASSALI, A.; CHONG, Z. K.; KUCHTA, K. Flows of post-consumer plastic packaging in Germany: An MFA-aided case study. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 169, p. 1-10, 2021.

PINCELLI, I. P.; CASTILHOS JÚNIOR, A. M.; MATIAS, M. S.; RUTKOWSKI, E. W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. *Waste Management*. 2021; 126: 781-790. **Polymers**, v. 28, p. 59-67, 2012.

REZA, M. M.; BEGUM, H. A.; UDDIN, A. J. Potentiality of sustainable corn starch based biocomposites reinforced with cotton filter waste of spinning mill. **Heliyon**, v. 9, p. 1-14, 2023.

ROBAIANA, M.; MURILLO, K.; ROCHA, E.; VILLAR, J. Circular economy in plastic waste - Efficiency analysis of European countries. **Science of the Total Environment**. V. 730, p. 1-12, 2020.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A.; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based film. **Food hydrocolloids**, v.38, p. 147-151, 2014.

ROYCHAND, R.; PRAMANIK, B. K. Identification of micro-plastics in Australian road dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 1-5, 2020.

SABERI, B.; CHOCKCHASAWASDEE, S.; GOLDING, J. B.; SCARLETT, C. J.; STATHOPOULOS, C. E. Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant. **Food hydrocolloids**, v. 72, p. 174-184, 2017.

SANTOS, F. K. G.; OLIVEIRA SILVA, K. N.; XAVIER, T. D. N.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

SHANMUGAM, V.; MENSAH, R. A.; FÖRSTH, M.; SAS, G.; RESTÁS, Á.; ADDY, C.; XU, Q.; JIANG, L.; NEISIANY, R. E.; SINGHA, S.; GEORGE, G.; JOSE, T.; BERTO, F.; HEDENQVIST, M. S.; DAS, O.; RAMAKRISHNA, S. Circular economy in biocomposite development: State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Composites Part C: Open Access**, v. 5, p; 1-16, 2021.

SILVA, C. G.; OLIVEIRA, F.; FROLLINI, E. Sugarcane Bagasse Fibers Treated and Untreated: Performance as Reinforcement in Phenolic-Type Matrices Based on Lignosulfonates. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 3515-3524, 2019.

SINGH, S. P.; JAWAID, M.; CHANDRASEKAR, M.; SENTHILKUMAR, K.; YADAV, B.; SABA, N.; SIENGCHIN, S. Sugarcane wastes into commercial products: Processing methods, production optimization and challenges. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, p. 1-14, 2021.

SRIVASTAVA, V.; SINGH, S.; DAS, D. Rice husk fiber-reinforced starch antimicrobial biocomposite film for active food packaging. **Journal of Cleaner Production**, v. 421, p. 1-13, 2023.

ZHAO, P.; YAN, X.; CHENG, M.; WANG, Y.; WANG, Y.; WANG, K.; WANG, X.; WANG, J. Effect of Pickering emulsion on the physical properties, microstructure and bioactivity of corn starch/cassia gum composite films. **Food hydrocolloids**, v. 141, v. 1-15, 2023.

CAPÍTULO III

INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO NA DENSIDADE DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE MILHO

3.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros derivados do petróleo são os mais utilizados na indústria de embalagens para diversas aplicações como filmes, bolsas, recipientes, bandejas e outros componentes, em especial na indústria de embalagens para alimentos (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018; MENEZES *et al.*, 2021; PINCELI *et al.*, 2021; STARK; MATUANA, 2021). Entretanto, há uma preocupação crescente da sociedade com as questões ambientais e desenvolvimento sustentável, que força os pesquisadores e a indústria a desenvolverem novos materiais, dentro de um conceito de química verde, que refere-se a um ambiente sustentável que utiliza materiais e métodos biocompatíveis, biodegradáveis, renováveis, econômicos e simples (MALLAKPOUR; SIROUS; HUSSAIN, 2021; STARK; MATUANA, 2021).

Dentre esses materiais ambientalmente sustentáveis, se sobressaem os biocompósitos, que são materiais constituídos por uma matriz biopolimérica reforçada com fibras vegetais. Esses materiais podem ser eliminados sem prejudicar o meio ambiente e surgem como alternativa aos compósitos de matrizes poliméricas sintéticas que são perigosos, biorecalcitrantes e possuem efeitos agressivos à saúde humana (JAWAID; SAPUAN; ALOTHMAN, 2017; PINCELI *et al.*, 2021).

A adição das fibras vegetais às matrizes biopoliméricas tem como principal objetivo o aumento na resistência à tração (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; GOMES *et al.*, 2019; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023), visto que os biopolímeros, em especial à base de amido, apresentam uma baixa resistência mecânica. Enquanto que a densidade dos biopolímeros a base de amido é elevada, com valores como $1,210 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PELISSARI *et al.*, 2017), $1,432 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (IBRAHIM *et al.*, 2014) e $1,730 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (EDHIREJ *et al.*, 2017). Com a incorporação de fibras vegetais ocorre uma redução na densidade de compósitos de matriz biopolimérica, devido à maior densidade desta em relação às fibras, bem como à formação de poros em grandes concentrações de reforço (PELISSARI *et al.*, 2017; GOMES, *et al.*, 2019; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023).

Com relação à aplicação prática de embalagens como bandejas, a densidade é uma das propriedades físicas mais importantes, sendo desejável uma baixa densidade, visto que reduz os custos de produção na fabricação (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020). Portanto, o propósito deste trabalho é avaliar a influência da variação da composição na densidade de biocompósitos de amido de milho, bagaço de cana-de-açúcar e cera de carnaúba produzidos pelo método de moldagem (*casting*).

3.2 METODOLOGIA

Para a produção dos biocompósitos foram utilizados amido de milho, cera de carnaúba tipo I, bagaço de cana-de-açúcar obtido de resíduos agrícolas, glicerol e tween 80. As variáveis independentes utilizadas foram os percentuais de cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC), e tween 80 (T80) e as formulações dos biocompósitos podem ser observadas na Tabela 3.1.

Após ser lavado em água corrente e cortado em pedaços menores, o bagaço da cana-de-açúcar foi levado para secagem em uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) a 80°C durante 120 h. Subsequentemente, o material foi moído em um moinho de facas tipo Willey SL – 31 da SOLAB e o pó obtido foi peneirado em um agitador de peneiras LUCA-04/01 da Lucadema. A maior quantidade de pó obtido e que foi utilizado para produção dos biocompósitos foi entre 20 e 60 Mesh.

O método utilizado para produção dos biocompósitos foi o de moldagem (*casting*) com 35% de massa seca. Para pesagem dos materiais foi utilizada uma balança analítica de precisão digital (AY220 da Marte) com resolução de 0,0001g. O amido de milho, glicerol (20%) e água destilada foram misturados sob agitação constante por um agitador magnético com aquecimento LUCA-0851 da Lucadema por aproximadamente 30 minutos, a 90°C em um banho térmico, até a completa gelatinização do amido. Em outro agitador, a cera de carnaúba e o tween 80 foram misturados sob agitação constante, a uma temperatura de 90°C em um banho térmico, até formar uma emulsão, na qual foi adicionada o amido gelatinizado em pequenas quantidades até homogeneizar. O pó do bagaço de cana-de-açúcar com granulometria entre 250-841 μm foi incorporado a esta mistura sob agitação constante por meio de um agitador planetário PHP500 TURBO da Philco. Em seguida, as misturas foram prensadas em moldes com 235 mm x 135 mm e, após desmoldadas, foram encaminhadas

para secagem em uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) a 50°C durante 72 h.

Após a secagem, foram obtidos os corpos de prova de 20 mm x 20 mm, que foram condicionados até obtenção de massa constante antes da caracterização em um recipiente hermeticamente fechado a 20°C e umidade relativa (UR) de $75,5 \pm 0,2\%$, mantida utilizando uma solução saturada de NaCl, preparada conforme a norma ASTM E104-20a.

As espessuras dos corpos de prova foram medidas com um micrômetro analógico da EDA com resolução de 0,01 mm. Os corpos de prova foram pesados em uma balança analítica de precisão digital (AY220 da Marte) com resolução de 0,0001g e foi calculada a densidade aparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), segundo a norma ASTM D792, por meio da razão entre massa e volume do corpo de prova. Foram realizadas cinco repetições das medidas nos biocompósitos e calculadas a média.

Para comparar as densidades das diferentes composições dos biocompósitos foi realizada uma ANOVA e o teste de Fisher para verificar se as diferenças eram estatisticamente significativas com $p < 0,05$, utilizando o software Statistica® 12.5 (StatSoft, Inc., USA).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 3.1 podem ser observados os valores da densidade aparente dos biocompósitos.

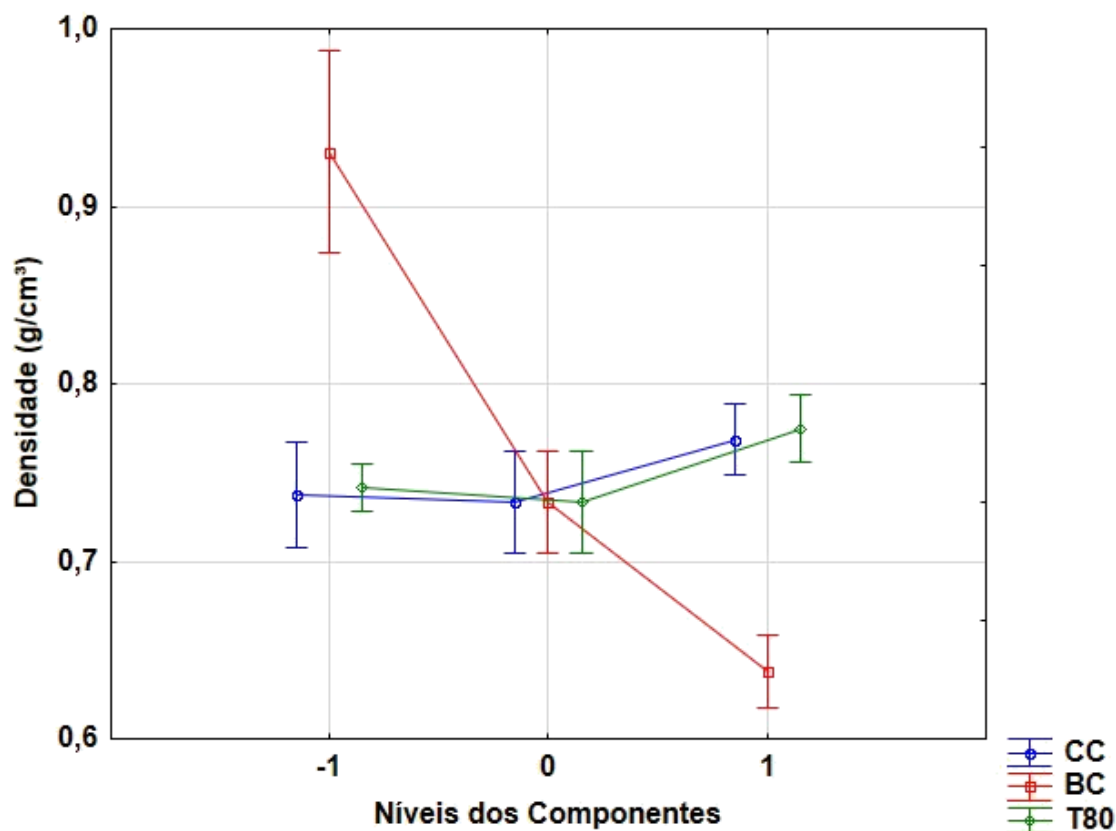
Tabela 3.1 – Densidade aparente dos biocompósitos (resultados estão apresentados como média $\pm$ intervalo de confiança para um valor $p < 0,05$).

Ensaio	% CC (nível)	% BC (nível)	% T80 (nível)	Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
1	0 (-1)	15 (0)	5 (0)	$0,737 \pm 0,030^{\text{ab}}$
2	30 (+1)	15 (0)	5 (0)	$0,769 \pm 0,020^{\text{ae}}$
3	15 (0)	0 (-1)	5 (0)	$0,931 \pm 0,057^{\text{c}}$
4	15 (0)	30 (+1)	5 (0)	$0,638 \pm 0,020^{\text{d}}$
5	15 (0)	15 (0)	0 (-1)	$0,742 \pm 0,013^{\text{ab}}$
6	15 (0)	15 (0)	10 (+1)	$0,775 \pm 0,019^{\text{e}}$
7	15 (0)	15 (0)	5 (0)	$0,734 \pm 0,029^{\text{b}}$

Fonte: Autoria Própria (2023)

A variação da densidade em função da composição (em níveis) de cada um dos componentes dos biocompósitos pode ser observada na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Variação da densidade dos biocompósitos em função da composição (em níveis) da cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC) e tween 80 (T80).



Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se que com a adição da cera de carnaúba não há uma variação significativa na densidade dos biocompósitos, que apresentam um valor médio de $0,737 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para o ensaio 1, que não tem cera de carnaúba em sua composição, e de $0,734 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ no caso do ensaio 7, que possui 15% de cera de carnaúba em sua composição. Contudo um aumento na concentração da cera de carnaúba promove um aumento significativo da densidade dos biocompósitos, como pode ser visto na Figura 3.1, bem como na diferença significativa entre as densidades do ensaio 7 e 2, que possuem respectivamente 15% e 30% de cera de carnaúba em suas formulações e o ensaio 2 apresenta uma densidade média de $0,769 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A densidade da cera de carnaúba é de $0,990 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (GAO; FRITSCHING, 2010), enquanto que a densidade dos biopolímeros geralmente são valores maiores como $1,210 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PELISSARI *et al.*, 2017), $1,432 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (IBRAHIM *et al.*, 2014) e $1,730 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (EDHIREJ

et al., 2017). Desse modo, o aumento da densidade do biocompósito com o aumento da concentração da cera de carnaúba não é devido à densidade deste componente, visto que é menor que a da matriz biopolimérica. Portanto, esse comportamento pode ser explicado pela compactação dos biocompósitos e redução dos poros e vazios com a adição e aumento da cera de carnaúba à matriz de amido de milho, o que possivelmente se deve à ação do tween 80 como substância anfifílica, capaz de se ligar a substâncias polares e apolares, as quais nos biocompósitos são, respectivamente, a matriz de amido de milho e a cera de carnaúba (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018).

Com relação ao bagaço de cana-de-açúcar, pode-se observar na Figura 3.1 que tanto a adição quanto o aumento da concentração deste componente nos biocompósitos proporciona uma redução significativa na densidade, como visto nos valores médios da Tabela 3.1 dos ensaios 3 ($0,931 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 7 ($0,734 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e 4 ($0,638 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), com respectivamente 0%, 15% e 30% de bagaço de cana-de-açúcar na composição destes biocompósitos. O bagaço de cana-de-açúcar apresenta uma densidade de $0,100 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (MENDES *et al.*, 2017), portanto bastante inferior à densidade da matriz de amido de milho, o que explica a redução na densidade dos biocompósitos. Esse mesmo comportamento foi observado em outros trabalhos em que fibras vegetais foram adicionadas às matrizes biopoliméricas (PELISSARI *et al.*, 2017; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023).

Com relação ao tween 80, pode-se observar na Figura 3.1 que a adição deste componente não produz uma variação significativa na densidade dos biocompósitos dos ensaios 5 ($0,742 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e 7 ($0,734 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), com respectivamente 0% e 5% de tween 80. Enquanto que o aumento na concentração proporciona um aumento significativo na densidade, como observado no ensaio 6, que possui 10% de tween 80 em sua composição, com um valor de densidade média de $0,775 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A densidade do tween 80 é de $1,064 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (SAENTON; ILLANGASEKARE, 2013). Portanto, o aumento na densidade com o aumento na concentração desse componente não se deve à sua densidade, visto que é inferior à densidade da matriz de amido de milho. Esse comportamento pode ser devido à melhor compactação dos biocompósitos com a presença do tween 80, que, por se tratar de uma substância anfifílica, promove uma melhor interação entre a cera de carnaúba e a matriz de amido de milho (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018), reduzindo a formação de aglomerados de cera e vazios, proporcionando um aumento na densidade dos biocompósitos.

Os valores médios das densidades dos biocompósitos obtidos variaram entre $0,638 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ do ensaio 4 com uma maior concentração de bagaço de cana-de-açúcar, e $0,931 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ do ensaio 3, que não apresenta bagaço de cana-de-açúcar em sua composição. Portanto, a incorporação de fibras vegetais geralmente promove uma redução na densidade de compósitos de matriz biopolimérica, devido à maior densidade desta em relação às fibras, bem como à formação de poros em grandes concentrações de reforço (PELISSARI *et al.*, 2017; GOMES, *et al.*, 2019; MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023). Trabalhos de biocompósitos com matrizes biopoliméricas reforçados com fibras vegetais apresentaram valores de densidade entre $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $1,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (PELISSARI *et al.*, 2017), $0,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019), $0,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $0,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020) e $0,61 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (MAHMUD; BELAL; GAFUR, 2023).

3.4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, a adição bem como o aumento da concentração do bagaço de cana-de-açúcar nos biocompósitos reduzem significativamente a densidade aparente dos materiais, como esperado da adição de fibras vegetais em matrizes biopoliméricas. Por outro lado, o aumento na concentração de cera de carnaúba, assim como de tween 80 proporciona um aumento na densidade aparente dos biocompósitos, devido à uma melhor compactação dos biocompósitos na presença desses componentes.

REFERÊNCIAS

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D792 – 13**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. In: Annual Book of ASTM, 2013.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM E104 – 20**: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. In: Annual Book of ASTM, 2020.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybrid composites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75-83, 2017.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 1-10, 2019.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, p. 1-10, 2020.

GAO, S.; FRITSCHING, U. Study of binary in-flight melt droplet collisions. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 41, p. 547-553, 2010.

GOMES, A. V. R.; GONÇALVES, F. C. P.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Effect of Carnauba Wax and Coconut Fiber Contents on Tensile Properties of Corn Starch-Based Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-7, 2019.

IBRAHIM, H.; FARAG, M.; MEGAHEDE, H.; MEHANNY, S. Characteristics of starch based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11-19, 2014.

JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ALOTHMAN, O. Y. (EDS.). **Green Biocomposites: Manufacturing and Properties**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

MAHMUD, M. A.; ANANNYA, F. R. Sugarcane bagasse - A source of cellulosic fiber for diverse applications. **Heliyon**, v. 7, p. 1-14, 2021.

MAHMUD, M. A.; BELAL, S. A.; GAFUR, M. A. Development of a biocomposite material using sugarcane bagasse and modified starch for packaging purposes. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 1856-1874, 2023.

MALLAKPOUR, S.; SIROUS, F.; HUSSAIN, C. M. A journey to the world of fascinating ZnO nanocomposites made of chitosan, starch, cellulose, and other biopolymers: Progress in recent achievements in eco-friendly food packaging, biomedical, and water remediation Technologies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 170, p. 701-716, 2021.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 1-12, 2023.

MENDES, R. F.; VILELA, A. P.; FARRAPO, C. L.; MENDES, J. F.; TONOLI, G. H. D.; MENDES, L. M. Lignocellulosic residues in cement-bonded panels. **Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites**, p. 3-16, 2017.

MENEZES, F. L. G.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; ARIA, A. I.; AROUCHA, E. M. M. TiO₂-enhanced chitosan/cassava starch biofilms for sustainable food packaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 1-10, 2021.

PELISSARI, F. M.; MAHECHA, M. M. A.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154-167, 2017.

PINCELI, I. P.; CASTILHOS JÚNIOR, A. M.; MATIAS, M. S.; RUTKOWSKI, E. W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781-790, 2021.

SAENTON, S.; ILLANGASEKARE, T. H. Effects of incomplete remediation of NAPL-contaminated aquifers: experimental and numerical modeling investigations. **Applied Water Science**, v. 3, p. 401-414, 2013.

SANTOS, F. K. G.; OLIVEIRA SILVA, K. N.; XAVIER, T. D. N.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Trends in sustainable biobased packaging materials: a mini review. **Materials Today Sustainability**, v. 15, p. 1-9, 2021.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE DA COR DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, CERA DE CARNAÚBA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

4.1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo desenvolvimento sustentável tem gerado uma conscientização nas autoridades mundiais e na sociedade, as quais tem buscado alternativas para resolução de problemas como emissões de gases de efeito estufa, energia incorporada, toxicidade e esgotamento de recursos (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015). A indústria de embalagens plásticas, em especial as de alimentos (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018; MENEZES *et al.*, 2021), é a que mais preocupa pela grande produção de resíduos nas últimas décadas, os quais causam impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente (PINCELI *et al.*, 2021). Devido a isto, muitas pesquisas tem sido realizadas para produção de embalagens ambientalmente sustentáveis (DEBIAGI; MARIM; MALI, 2015; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; TIRADO, *et al.*, 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; JAMRÓZ *et al.*, 2022).

Dentre esses materiais se destacam os biopolímeros à base de amido devido a sua biodegradabilidade e por ser um recurso abundante e renovável, além de apresentar grupos de hidroxila livres que permitem uma variedade de procedimentos para modificação (MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023). Contudo, os biopolímeros à base de amido apresentam baixa resistência mecânica, sendo necessária a adição de fibras lignocelulósicas para melhoria das propriedades mecânicas, formando um novo material conhecido como biocompósito (EDHIREJ *et al.*, 2017; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; GOMES *et al.*, 2019; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023). Além disso, esses biopolímeros são altamente hidrofílicos e higroscópicos, havendo a necessidade da adição de lipídios, que são hidrofóbicos, em sua composição, a fim de melhorar a resistência à água (RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020).

Apesar da melhoria nas propriedades mecânicas com a adição das fibras lignocelulósicas, bem como da redução na absorção de água dos biocompósitos com a adição de lipídeos, como a cera de carnaúba (SANTOS *et al.*, 2017), a cor dos biocompósitos deve

ser levada em consideração pensando em aplicação na indústria de embalagens, visto que a cor pode ser significativa na aceitação de um produto, seja ele comestível ou não, por parte do consumidor (MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023).

Para a análise da cor dos materiais, deve-se obter a Faixa de Luminosidade (L^*) que varia de 0 (preto/opaco) a 100 (branco), a coordenada a^* , que representa verde (negativo) e vermelho (positivo), enquanto que a coordenada b^* representa azul (negativo) e amarelo (positivo) (MENEZES *et al.*, 2021). Com esses parâmetros, é possível calcular o índice de amarelamento (IA) e o índice de brancura (IB).

Portanto, esse trabalho tem a finalidade de analisar os parâmetros de cor a^* , b^* , L , IA e IB de biocompósitos de amido de milho, cera de carnaúba e bagaço de cana-de-açúcar em função da variação dos componentes cera de carnaúba, bagaço de cana-de-açúcar e tween 80.

4.2 METODOLOGIA

Os biocompósitos foram produzidos utilizando amido de milho (Unilever, Garanhuns, Brasil), cera de carnaúba tipo I (Agrocera, Russas, Brasil), bagaço de cana-de-açúcar obtido de resíduos agrícolas (Mossoró, Brasil), glicerol (Dinâmica Química Contemporânea, São Paulo, Brasil) e tween 80 (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, Brasil).

As variáveis dependentes avaliadas foram a faixa de luminosidade (L), a coordenada a^* , a coordenada b^* , e os índices de amarelecimento (IA) e brancura (IB) dos biocompósitos, enquanto que as variáveis independentes utilizadas foram os percentuais de cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC), e tween 80 (T80). As composições utilizadas para produção dos biocompósitos podem ser observadas na Tabela 4.1.

O método utilizado para produção dos biocompósitos foi o de moldagem (*casting*) utilizando 35% de massa seca. Para pesagem dos materiais foi utilizada uma balança analítica de precisão digital (AY220 da Marte) com resolução de 0,0001g. O amido de milho, glicerol (fixado em 20% em relação ao biopolímero) e água destilada foram misturados sob agitação constante por um agitador magnético com aquecimento LUCA-0851 da Lucadema por aproximadamente 30 minutos, a uma temperatura de 90°C em um banho térmico, até a completa gelatinização do amido. Em outro agitador magnético com aquecimento, a cera de carnaúba e o tween 80 foram misturados sob agitação constante, a uma temperatura de 90°C,

até formar uma emulsão, na qual foi adicionada o amido gelatinizado em pequenas quantidades até a completa homogeneização. O pó do bagaço de cana-de-açúcar com granulometria entre 250-841 μm foi incorporado a esta mistura sob agitação constante por meio de um agitador planetário PHP500 TURBO da Philco até a homogeneização completa. Em seguida, as misturas foram prensadas em moldes com 235 mm de comprimento e 135 mm de largura e, após desmoldadas, foram encaminhadas para secagem em uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) a uma temperatura de 50°C durante 72 horas.

Foi realizada uma análise colorimétrica nos biocompósitos usando um colorímetro portátil CR-10 da Konica Minolta com uma metodologia adaptada do estudo de Menezes *et al.* (2021). Foram realizadas cinco repetições das medidas nos biocompósitos e calculada a média. Foram obtidas a luminosidade (L), a coordenada a^* e a coordenada b^* . Os índices de amarelecimento (IA) e brancura (IB) dos biocompósitos foram calculados usando, respectivamente, as Equações 1 e 2.

$$IA = \frac{142,86 \cdot b^*}{L^*} \quad (4.1)$$

$$IB = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (4.2)$$

Para comparação dos parâmetros a^* , b^* , L, IA e IB das diferentes composições dos biocompósitos foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e o teste de Duncan para verificar se houve diferença significativa a um nível de significância de 5%, utilizando o software Statistica® 12.5 (StatSoft, Inc., USA).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4.1 é possível observar a aparência dos biocompósitos, assim como os parâmetros de cor a^* , b^* , L, IA e IB associados à cada ensaio.

Tabela 4.1 – Aparência e parâmetros de cor dos biocompósitos (resultados estão apresentados como média $\pm$ intervalo de confiança a um nível de significância de 5%). A Cor* foi obtida usando o seguinte website: <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/>.

Ensaio	% CC (nível)	% BC (nível)	% T80 (nível)	Aparência	a*	b*	L	IA	IB	Cor*
1	0 (-1)	15 (0)	5 (0)		9,84 ± 0,17 ^a	33,58 ± 0,73 ^a	63,34 ± 0,83 ^a	75,74 ± 1,03 ^a	49,32 ± 0,37 ^a	
2	30 (+1)	15 (0)	5 (0)		10,10 ± 0,58 ^a	36,12 ± 1,20 ^{bc}	61,68 ± 0,34 ^{ab}	83,66 ± 2,76 ^d	46,38 ± 0,92 ^d	
3	15 (0)	0 (-1)	5 (0)		5,38 ± 0,22 ^b	35,6 ± 0,67 ^{bc}	65,62 ± 0,86 ^c	77,50 ± 2,27 ^b	50,22 ± 0,98 ^b	
4	15 (0)	30 (+1)	5 (0)		11,46 ± 0,53 ^c	36,64 ± 0,59 ^b	61,76 ± 0,26 ^{ab}	84,75 ± 1,59 ^{cd}	45,81 ± 0,62 ^{cd}	
5	15 (0)	15 (0)	0 (-1)		11,12 ± 0,45 ^c	36,28 ± 0,55 ^{bc}	60,28 ± 0,83 ^b	85,98 ± 1,34 ^c	45,07 ± 0,58 ^c	
6	15 (0)	15 (0)	10 (+1)		10,20 ± 0,42 ^a	35,26 ± 0,96 ^c	62,26 ± 0,77 ^a	80,91 ± 1,91 ^c	47,35 ± 0,68 ^e	
7	15 (0)	15 (0)	5 (0)		11,20 ± 0,50 ^c	35,78 ± 1,44 ^{bc}	60,10 ± 2,37 ^b	85,05 ± 0,40 ^{cd}	45,25 ± 0,81 ^c	

Fonte: Autoria Própria (2023)

Pode-se observar que os efeitos visuais mais pronunciados foram vistos nos tons vermelho e amarelo, visto que os valores de a* e b* foram todos positivos, sendo os valores médios entre 5,38 e 11,46, assim como 33,58 e 36,64, respectivamente. A luminosidade (L) apresentou valores médios entre 60,10 e 65,62, o que corresponde a um escurecimento com relação à biopolímeros de amido sem reforço observados em outros trabalhos que apresentam valores como 84,36 (MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023), 90,51 (BOEIRA *et al.*, 2022) e 92,3 (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). O índice de amarelamento (IA) variou entre valores médios de 75,74 e 85,98 e o índice de brancura (IB) entre valores médios de 45,07 e 50,22, de modo a cor apresentada pelos biocompósitos foi um amarelo ocre, o que corresponde à aparência dos biocompósitos observados na Tabela 4.1. Essa coloração limita a aplicação desses biocompósitos a embalagens de produtos alimentícios não afetados pela alteração da cor branca.

Com relação ao parâmetro a*, este aumenta significativamente ($p < 0,05$) com a adição do bagaço de cana-de-açúcar, o que pode ser observado nos valores médios dos biocompósitos dos ensaios 3 (5,38) e 7 (11,20), que apresentam, respectivamente, 0% e 15% de bagaço de cana-de-açúcar em sua composição. O aumento na concentração deste componente não proporciona uma variação significativa no parâmetro a*. O ensaio 3 é estatisticamente diferente de todos os demais, os quais apresentam a presença de bagaço de cana-de-açúcar. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos com adição de fibras lignocelulósicas (NITHIKARNJANATHARN; SAMSALEE, 2022; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023) e deve-se ao teor de lignina nestas

(DEBIAGI; MARIM; MALI, 2015), como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar que contém entre 14-23% de lignina em sua composição (MAHMUD; ANANNYA, 2021).

Quanto ao parâmetro b^* , é possível observar seu aumento significativo com a adição do componente cera de carnaúba nos biocompósitos dos ensaios 1 (0% CC) e 7 (15% CC), que apresentam um valor médio de 33,58 e 35,78. Além disso, todos os demais ensaios, os quais contém cera de carnaúba, apresentam valores maiores e estatisticamente diferentes do ensaio 1. Isso pode ser explicado pelo tom amarelado da cera de carnaúba tipo 1 (SANTOS *et al.*, 2017).

A luminosidade (L) é reduzida de forma significativa com a adição do bagaço de cana-de-açúcar, o que pode ser visto na diferença significativa entre o biocompósito do ensaio 3, que não apresenta o bagaço de cana-de-açúcar na sua composição, e os demais que possuem este componente e apresentam um valor de L menor que o do ensaio 3, que é de 65,62. A redução da luminosidade dos biocompósitos com a adição de fibras lignocelulósicas deve-se à presença da lignina em sua estrutura (MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023) e foi igualmente observada em outros trabalhos (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018; BOEIRA *et al.*, 2022; JAMRÓZ *et al.*, 2022; NITHIKARNJANATHARN; SAMSALEE, 2022; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023).

Com respeito ao IA, houve um aumento significativo em seu valor com a adição de cera de carnaúba e bagaço de cana-de-açúcar, conforme pode ser observado nos baixos valores médios dos ensaios 1 (75,74) e 3 (77,50), os quais são significativamente menores que os demais ensaios que possuem em sua composição ambos os componentes. O aumento do IA com a adição da cera de carnaúba é devido ao aumento significativo do valor de b^* com a adição deste componente, o que eleva o valor do índice de amarelamento, conforme observado na Equação 1. Isso pode ser explicado pelo tom de amarelo inerente à cera de carnaúba tipo 1 (SANTOS *et al.*, 2017). Enquanto que o aumento do IA com a adição do bagaço de cana-de-açúcar, deve-se à redução com a adição deste componente no valor de L, o qual é inversamente proporcional ao índice de amarelamento, como pode ser visto na Equação 1. Esse comportamento é devido à presença da lignina nas fibras lignocelulósicas e também foi observado por Nithikarnjanatharn e Samsalee (2022). É possível observar também uma pequena redução significativa no IA em elevadas concentrações de tween 80, o que pode ser visto na redução significativa do valor do IA do biocompósito do ensaio 6

(80,91) em relação aos dos ensaios 5 (85,98) e 7 (85,05), que possuem, respectivamente, 30%, 0% e 15% de tween 80 na sua composição.

O índice de brancura (IB) é reduzido com a adição de cera de carnaúba e bagaço de cana-de-açúcar, conforme pode ser observado nos elevados valores médios dos ensaios 1 (49,32) e 3 (50,22), os quais são significativamente maiores que os demais ensaios que apresentam ambos os componentes em sua composição. Isso pode ser explicado pela redução da quantidade de biopolímero com a adição dos reforços, visto que o amido de milho é inerentemente branco. De igual modo, outros trabalhos relataram uma redução significativa no IB com a adição de fibras lignocelulósicas (BOEIRA *et al.*, 2022; NITHIKARNJANATHARN; SAMSALEE, 2022). Pode-se visualizar também um pequeno aumento significativo no IB em elevadas concentrações de tween 80, o que pode ser visto no aumento significativo do valor do IB do biocompósito do ensaio 6 (47,35) em relação aos dos ensaios 5 (45,07) e 7 (45,25), que apresentam na sua composição, respectivamente, 30%, 0% e 15% de tween 80.

4.4 CONCLUSÕES

Os valores de a^* e b^* foram todos positivos, sendo os valores médios entre 5,38-11,46 e 33,58-36,64, respectivamente, enquanto que a luminosidade (L) apresentou valores médios entre 60,10 e 65,62. O índice de amarelamento (IA) variou entre valores médios de 75,74 e 85,98 e o índice de brancura (IB) entre valores médios de 45,07 e 50,22, de modo a cor apresentada pelos biocompósitos foi um amarelo ocre.

A adição de bagaço de cana-de-açúcar proporcionou, devido à presença da lignina em sua estrutura, um aumento significativo ($p < 0,05$) no parâmetro a^* e no IA, enquanto que reduziu de forma significativa o valor de L e o IB dos biocompósitos. A adição de cera de carnaúba promoveu, em função do seu tom amarelo inerente, um aumento significativo no valor de b^* e do IA, ao mesmo tempo que reduziu de forma significativa a luminosidade (L) e o IB dos biocompósitos. Em elevadas concentrações, o tween 80 propiciou uma redução significativa no IA, bem como um aumento significativo no IB dos biocompósitos.

REFERÊNCIAS

BOEIRA, C. P.; FLORES, D. C. B.; ALVES, J. S.; MOURA, M. R.; MELO, P. T. S.; ROLIM, C. M. B.; LIBRELOTTO, D. R. N.; ROSA, C. S. Effect of corn stigma extract on physical and antioxidant properties of biodegradable and edible gelatin and corn starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 208, p. 698-706, 2022.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 20-27, 2014.

DEBIAGI, F.; MARIM, B.M.; MALI, S. Properties of Cassava Bagasse and Polyvinyl Alcohol Biodegradable Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 269–276, 2015.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybridcomposites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75-83, 2017.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 1-10, 2019.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, p. 1-10, 2020.

GOMES, A. V. R.; LEITE, R. H. L.; SILVA JÚNIOR, M. Q.; SANTOS, F. K. G.; AROUCHA, E. M. M. Influence of Composition on Mechanical Properties of Cassava Starch, Sisal Fiber and Carnauba Wax Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-9, 2019.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

JAMRÓZ, E.; TKACZEWSKA, J.; KOPÉC, M.; WÓJCIK, A. C. Shelf-life extension of salmon using active total biodegradable packaging with tea ground waste and furcellaran-CMC double-layered films. **Food Chemistry**, v. 383, p. 1-9, 2022.

MAHMUD, M. A.; ANANNYA, F. R. Sugarcane bagasse - A source of cellulosic fiber for diverse applications. **Heliyon**, v. 7, p. 1-14, 2021.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 1-12, 2023.

MENEZES, F. L. G.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; ARIA, A. I.; AROUCHA, E. M. M. TiO₂-enhanced chitosan/cassava starch biofilms for sustainable food packaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 1 10, 2021.

NITHIKARNJANATHARN, J.; SAMSALEE, N. Effect of cassava pulp on Physical, Mechanical, and biodegradable properties of Poly (Butylene-Succinate)-Based biocomposites. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, p. 10171-10181, 2022.

PINCELI, I. P.; CASTILHOS JÚNIOR, A. M.; MATIAS, M. S.; RUTKOWSKI, E. W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781-790, 2021.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A.; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based film. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147–151, 2014.

SANTOS, F. K. G.; OLIVEIRA SILVA, K. N.; XAVIER, T. D. N.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

TIRADO, J. P. C.; VEJARANO, R.; BLÁCIDO, D. R. T.; JÁUREGUI, G. B.; SICHE, R. Biodegradable foam tray based on starches isolated from different Peruvian species. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 800-807, 2019.

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES DE SORÇÃO DE UMIDADE E BIODEGRADABILIDADE DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, CERA DE CARNAÚBA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

5.1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental tem impulsionado a busca por materiais alternativos aos plásticos convencionais derivados de petróleo. Nesse contexto, os biocompósitos à base de amido reforçados com fibras lignocelulósicas têm despertado interesse devido às suas características renováveis, biodegradáveis, potencialmente compostáveis e com impacto ambiental reduzido em comparação com os plásticos tradicionais (GURUNATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2015; GOMES *et al.*, 2019; PINCELI *et al.*, 2021; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). Estes materiais promissores representam uma alternativa ecoamigável e sustentável para uma variedade de aplicações industriais, especialmente na indústria de embalagens (CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MENEZES *et al.*, 2021; JAMRÓZ *et al.*, 2022).

No entanto, para que os biocompósitos atinjam seu pleno potencial como substitutos dos plásticos convencionais, é fundamental compreender suas propriedades físico-químicas e seu comportamento sob diferentes condições ambientais. Em particular, a sorção de umidade (ROCCA-SMITH *et al.*, 2016; LOREDO; HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017; MENEZES *et al.*, 2021) e a biodegradabilidade (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023) são aspectos críticos que influenciam diretamente o desempenho e ciclo de vida desses materiais.

O comportamento de sorção de umidade dos biocompósitos é influenciado por diversos fatores, incluindo composição, microestrutura e condições ambientais. É um parâmetro importante a ser considerado na avaliação da estabilidade dimensional, resistência mecânica e vida útil dos biocompósitos. Além disso, a sorção de umidade pode afetar a cinética de degradação dos biocompósitos, influenciando sua biodegradabilidade e impacto ambiental (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020).

Os biocompósitos à base de amido reforçados com fibras lignocelulósicas apresentam uma característica hidrofílica, portanto apresentam uma alta sorção de umidade, o que influencia em suas propriedades, podendo até reduzir a vida útil dos biocompósitos (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020). A sorção de umidade pode ser reduzida com adição de materiais hidrofóbicos como ceras que aumentam a resistência à umidade (RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014). Como as ceras apresentam apenas uma pequena parte hidrofílica, sendo predominantemente apolar, enquanto que os biopolímeros de amido são substâncias hidrofílicas e polares, eles não possuem uma boa adesão interfacial (GOMES *et al.*, 2019). A fim de reduzir a tensão interfacial entre a substância hidrofóbica (apolar) e a hidrofílica (polar) alguns trabalhos utilizam um surfactante, que é uma substância anfifílica, ou seja, possui uma parte polar e outra apolar podendo se ligar a ambas as substâncias (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018).

Além da sorção de umidade, a biodegradabilidade dos biocompósitos é um aspecto crítico que determina sua sustentabilidade. A biodegradação refere-se à decomposição dos materiais por microrganismos em compostos mais simples, retornando-os ao ambiente natural. O processo de biodegradação é influenciado por fatores como composição do material, atividade microbiana e condições ambientais (PRABHAKAR; SHAH; SONG, 2017; TOSIN; PISCHEDDA; INNOCENTI, 2019; BALDERA-MORENO *et al.*, 2022). Portanto, investigar a biodegradabilidade de biocompósitos à base de amido de milho reforçados com diversos aditivos é essencial para avaliar sua compatibilidade ambiental e potenciais aplicações.

Nesse contexto, este estudo investigou as propriedades de sorção de umidade e biodegradabilidade de biocompósitos à base de amido de milho reforçados com bagaço de cana-de-açúcar (BC), cera de carnaúba (CC) e tween 80 (T80). O comportamento de sorção de umidade foi caracterizado utilizando isotermas de sorção, enquanto a biodegradabilidade foi avaliada por meio de ensaios de enterramento no solo. Compreender como a composição e estrutura dos biocompósitos influenciam a sorção de umidade e biodegradação forneceu conclusões valiosas para o desenvolvimento de materiais sustentáveis com desempenho aprimorado e impacto ambiental reduzido.

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Materiais

Foram utilizados na composição dos biocompósitos amido de milho (Unilever, Garanhuns, Brasil), cera de carnaúba tipo I (Agrocera, Russas-CE, Brasil), bagaço de cana-de-açúcar obtido de resíduos agrícolas (Mossoró-RN, Brasil), glicerol (Dinâmica Química Contemporânea, São Paulo-SP, Brasil) e tween 80 (Vetec Química Fina, Duque de Caxias-RJ, Brasil).

5.2.2 Obtenção do pó do bagaço da cana-de-açúcar

O bagaço da cana-de-açúcar foi lavado em água corrente, cortado em pedaços menores e levado para secagem em uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) do Laboratório de Pós-Colheita da UFERSA a uma temperatura de 80°C durante 120 horas. Em seguida, o material foi moído em um moinho de facas tipo Willey SL-31 da SOLAB e o pó obtido foi peneirado em um agitador de peneiras LUCA-04/01 da Lucadema. As peneiras da Granutest utilizadas foram com 9, 20, 32, 60, 100, 200 e 270 Mesh. A maior quantidade de pó obtido e que foi utilizado para produção dos biocompósitos foi entre 20 e 60 Mesh, o que corresponde a uma faixa entre 250-841 μm . Após ser peneirado, o pó do bagaço de cana-de-açúcar foi estocado em recipientes hermeticamente fechados.

5.2.3 Planejamento experimental

Foi utilizado um planejamento central composto 2^3 com 5 repetições no ponto central, resultando em 19 experimentos, a fim de obter um modelo de segunda ordem. As variáveis independentes utilizadas foram os percentuais de cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC), e tween 80 (T80). Enquanto as variáveis dependentes avaliadas foram as constantes K, C e x_m do modelo de GAB. O planejamento experimental com valores reais e codificados pode ser observado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Matriz do planejamento central composto com valores reais e codificados com cera de carnaúba (X₁ e CC), bagaço de cana-de-açúcar (X₂ e BC) e tween 80 (X₃ e T80).

Ensaio	Valores codificados			Valores reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	CC (%)	BC (%)	T80 (%)
1	-1	-1	-1	6,08	6,08	2,03
2	-1	-1	1	6,08	6,08	7,97
3	-1	1	-1	6,08	23,92	2,03
4	-1	1	1	6,08	23,92	7,97
5	1	-1	-1	23,92	6,08	2,03
6	1	-1	1	23,92	6,08	7,97
7	1	1	-1	23,92	23,92	2,03
8	1	1	1	23,92	23,92	7,97
9	-1,68	0	0	0,00	15,00	5,00
10	1,68	0	0	30,00	15,00	5,00
11	0	-1,68	0	15,00	0,00	5,00
12	0	1,68	0	15,00	30,00	5,00
13	0	0	-1,68	15,00	15,00	0,00
14	0	0	1,68	15,00	15,00	10,00
15	0	0	0	15,00	15,00	5,00
16	0	0	0	15,00	15,00	5,00
17	0	0	0	15,00	15,00	5,00
18	0	0	0	15,00	15,00	5,00
19	0	0	0	15,00	15,00	5,00

Fonte: Autoria própria (2024)

5.2.4 Preparação dos biocompósitos

Os biocompósitos foram produzidos pelo método de moldagem (casting) utilizando 35% de massa seca. Foram feitas algumas preparações de teste com diferentes composições a fim de determinar as massas, de modo que os biocompósitos ficassem com uma estrutura íntegra e fosse possível a realização dos ensaios. Foi utilizada para pesagem dos materiais uma balança analítica de precisão digital (AY220 da Marte) com resolução de 0,0001g do Laboratório de Processos Químicos da UFERSA.

O amido de milho, glicerol e água destilada foram misturados sob agitação constante por um agitador magnético com aquecimento LUCA-0851 da Lucadema por aproximadamente 30 minutos, a uma temperatura de 90°C em um banho térmico, até a completa gelatinização do amido. A relação entre o amido de milho e glicerol utilizada foi de 80:20. Em outro agitador magnético com aquecimento, a cera de carnaúba e o tween 80

foram misturados sob agitação constante, a uma temperatura de 90°C em um banho térmico, até formar uma emulsão, na qual foi adicionada o amido gelatinizado em pequenas quantidades e a mistura foi homogeneizada. O pó do bagaço de cana-de-açúcar com granulometria entre 250-841 µm foi incorporado a esta mistura sob agitação constante por meio de um agitador planetário PHP500 TURBO da Philco até a homogeneização completa. Em seguida, as misturas foram prensadas em moldes com 235 mm de comprimento e 135 mm de largura e, após desmoldadas, foram encaminhadas para secagem em uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) do Laboratório de Pós-Colheita da UFERSA a uma temperatura de 50°C durante 72 horas.

5.2.5 Isotermas de sorção de umidade

A partir dos biocompósitos obtidos, foram cortadas cinco amostras quadradas com 20 mm x 20 mm para cada ensaio do planejamento central composto, as quais foram armazenadas a uma temperatura de 20°C em recipientes hermeticamente fechados contendo diferentes soluções salinas preparadas de acordo com a norma ASTM E104-20a, a fim de manter uma umidade relativa constante. Foram utilizados brometo de lítio (6,6±0,6% UR), cloreto de lítio (12% UR), acetato de potássio (23,1±0,3% UR), cloreto de magnésio (33,1±0,2% UR), carbonato de potássio (43,2±0,4% UR), nitrato de magnésio (54,4±0,3% UR), brometo de sódio (59,1±0,5% UR), iodeto de potássio (69,9±0,3% UR), cloreto de sódio (75,5±0,2% UR), cloreto de potássio (85,1±0,3% UR) e sulfato de potássio (97,6±0,6% UR).

As amostras foram pesadas até se obter massa de equilíbrio e, em seguida, foram levadas a uma estufa com renovação de ar (MODELO TE-394/1 da TECNAL) do Laboratório de Pós-Colheita da UFERSA a uma temperatura de 70°C durante 48 horas. O teor de umidade, ou seja, a quantidade de umidade absorvida – X (g de água/g de sólido) foi calculado seguindo a norma ASTM D5229M utilizando a Equação 5.1.

$$X = \left(\frac{M_e - M_s}{M_s} \right) \quad (5.1)$$

Onde M_e é a massa de equilíbrio das amostras e M_s é a massa após a secagem.

As isotermas de sorção foram obtidas por meio de um gráfico do ganho de massa - X em função da atividade de água - A_a . O modelo de Guggenheim – Anderson – de Boer (GAB) observado na Equação 5.2, foi ajustado aos dados.

$$X = \left(\frac{C * K * x_m * A_a}{[(1 - K * A_a) * (1 - K * A_a + C * K * A_a)]} \right) \quad (5.2)$$

Onde X é a umidade de equilíbrio; C é a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada; K é o calor de sorção nas multicamadas; x_m é o teor máximo de água na monocamada; e A_a é a atividade de água (UR/100). Os parâmetros do modelo de GAB foram determinados por regressão não-linear utilizando o software Statistica® 13.5 (TIBCO software Inc., USA).

5.2.6 Análise de Biodegradabilidade

A biodegradabilidade dos biocompósitos foi determinada pela inspeção visual e pela medida da perda de massa do material exposto ao solo. O teste foi realizado de acordo com a norma ASTM G160 e foram cortados quatro corpos de prova quadrados com 50 mm x 50 mm de cada ensaio do planejamento central composto, os quais foram enterrados a 3 cm de profundidade em um recipiente contendo um solo, que foi obtido na cidade de Carnaubais-RN (Brasil) e misturado intimamente com húmus de minhoca na proporção de 80/20. O solo tinha um pH = 6,5 e a umidade relativa foi mantida entre 20% e 30%, repondo-se a água após a pesagem dos recipientes a cada dois dias.

Os corpos de prova foram pesados inicialmente e retirados periodicamente durante 6 meses do solo para pesagem em uma balança analítica de precisão digital (AY220 da Marte) com resolução de 0,0001g do Laboratório de Processos Químicos da UFERSA, a fim de determinar a perda de massa durante o tempo em que estiveram enterrados. Após serem pesadas, as amostras foram reintroduzidas no solo para dar continuidade ao teste.

5.2.7 Análise Estatística

Os dados obtidos através do planejamento experimental foram analisados utilizando o software Statistica® 12.5 (StatSoft, Inc., USA). Foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e o teste F para verificar se os modelos eram estatisticamente significativos com

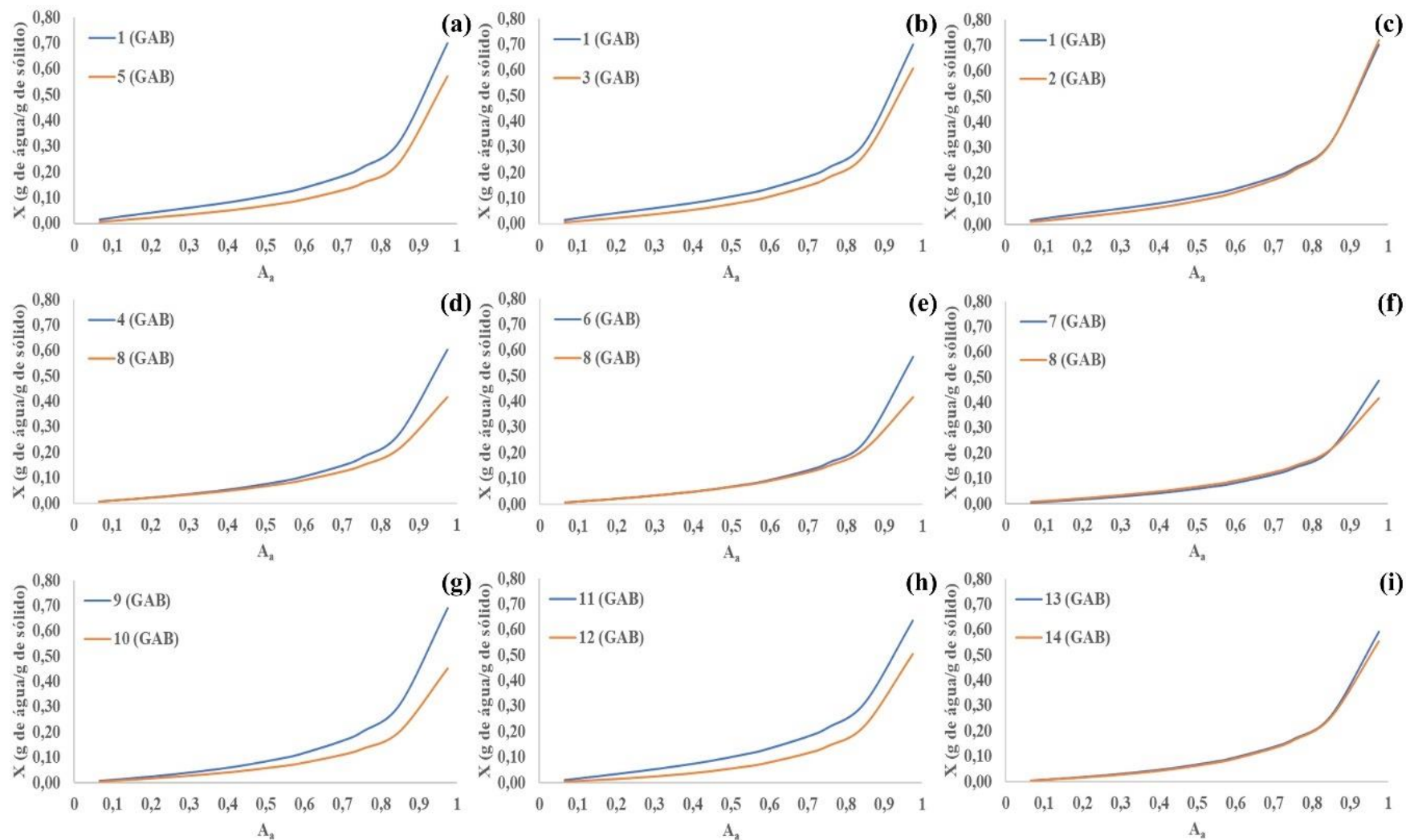
$p < 0,05$. Para os modelos em que o $F_{\text{calculado}}$ foi superior ao F_{tabelado} e $R^2 \geq 0,80$, foram geradas as superfícies de resposta. Durante a realização dos ajustes nos modelos alguns efeitos foram ignorados.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1 Isotermas de sorção de umidade

Na Figura 5.1 podem ser observadas as isotermas de sorção de umidade dos biocompósitos referentes aos ensaios de 1 a 14 do planejamento central composto, por meio das quais é possível observar o aumento da quantidade de água por matéria seca (X) conforme a atividade de água (A_a) aumenta. Conforme também observado por Lavoyer *et al.* (2013) e Loredo, Hernandez e Velazquez (2017), o comportamento apresentado pelas isotermas pode ser considerado do tipo III (isoterma sigmoide) de acordo com a classificação de Brunauer *et al.* (1940).

Figura 5.1 – Isotermas de sorção dos biocompósitos (a) 1 e 5, (b) 1 e 3, (c) 1 e 2, (d) 4 e 8, (e) 6 e 8, (f) 7 e 8, (g) 9 e 10, (h) 11 e 12, (i) 13 e 14.



Fonte: Autoria própria (2024)

O comportamento das isotermas pode ser explicado dividindo a curva em três faixa de atividade de água (LOREDO; HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017; MENEZES *et al.*, 2021). Na primeira faixa, com uma baixa atividade de água ($A_a < 0,2$), o pequeno aumento em X está relacionado à interação da água com a monocamada polimérica, onde as moléculas de água se ligam firmemente aos grupos funcionais presentes na superfície do material. Embora haja pouca variação nas umidades absorvidas pelos biocompósitos, é possível observar nas Figuras 5.1 (a) e (b) uma redução na umidade absorvida com o aumento do percentual de cera de carnaúba e bagaço de cana-de-açúcar nos biocompósitos, respectivamente. Na segunda faixa, com atividade de água intermediária ($0,2 < A_a < 0,75$), o aumento em X pode ser atribuído à interação da água com os grupos hidrofílicos nas camadas superiores do biocompósito. À medida que a umidade relativa do ambiente aumenta, mais moléculas de água são capazes de penetrar nas camadas mais profundas do material, interagindo com os grupos funcionais ao longo do caminho. Nessa faixa, é possível observar uma maior redução na umidade absorvida pelos biocompósitos nas Figuras 5.1 (a) e (g), que correspondem, respectivamente, ao aumento na concentração e adição de cera de carnaúba, assim como nas Figuras 5.1 (b) e (h), que indicam um aumento no teor e a adição de bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente. Na terceira faixa, em elevados níveis de atividade de água ($A_a > 0,75$), observa-se um aumento mais significativo em X, que está relacionado principalmente à condensação da água na superfície do biocompósito e penetração na matriz biopolimérica, levando à sua dissolução ou inchamento significativo. Nessa região, é possível notar uma redução mais acentuada na umidade absorvida pelos biocompósitos, especialmente com o aumento da concentração de cera de carnaúba e bagaço de cana-de-açúcar na presença de elevado teor de reforço, conforme ilustrado nas Figuras 5.1 (d) e (e), respectivamente. De igual modo, na Figura 5.1 (f), um aumento na concentração de tween 80 em conjunto com elevadas concentrações dos outros componentes resulta em uma redução na umidade absorvida em elevados níveis de atividade de água.

A redução na absorção de umidade devido à cera de carnaúba se deve à sua característica hidrofóbica, compartilhada com outras ceras naturais e sintéticas, formadas por ésteres alifáticos de cadeia longa, com apenas uma pequena parte hidrofílica (MEHYAR *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014). Estudos anteriores, como o de Rocca-Smith *et al.* (2016), observaram que a adição de lipídios em uma matriz hidrofílica aumenta significativamente a hidrofobicidade do material. A redução devida ao bagaço de cana-de-açúcar pode ser explicada pela menor higroscopicidade das

fibras lignocelulósicas em relação às matrizes de amido (RAMÍREZ *et al.*, 2011; KAEWTATIP; THONGMEE, 2012; PRACHAYAWARAKORN *et al.*, 2013). Quanto ao tween 80, a redução na umidade absorvida pode ser explicada pelo fato de que o surfactante é uma substância anfifílica capaz de se ligar a substâncias polares e apolares, como a matriz de amido de milho e a cera de carnaúba, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Essa combinação permite a formação de uma estrutura mais compacta e, portanto, com menor quantidade de poros.

O modelo de Guggenheim – Anderson – de Boer (GAB) foi selecionado para descrever os dados experimentais, visto que é aplicável a uma ampla faixa de A_a e amplamente utilizado para descrever fenômenos de sorção de água em produtos alimentícios (ZHANG *et al.*, 2016). Os parâmetros C , K e x_m do modelo de GAB para as isotermas de sorção de umidade dos biocompósitos podem ser observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros do modelo de GAB para as isotermas de sorção de umidade dos biocompósitos.

ENSAIO	Parâmetros do modelo de GAB ($A_a = 0,066-0,976$)				
	C	K	x_m	R^2	$R_{ajustado}$
1	3,9411	0,9177	0,0754	0,9981	0,9976
2	1,7786	0,9155	0,0819	0,9989	0,9986
3	1,6865	0,9116	0,0718	0,9994	0,9992
4	1,4028	0,9066	0,0759	0,9993	0,9991
5	2,3064	0,9281	0,0563	0,9994	0,9992
6	1,6837	0,9211	0,0620	0,9996	0,9995
7	1,6506	0,9143	0,0562	0,9996	0,9995
8	1,6945	0,8786	0,0652	0,9985	0,9981
9	1,4120	0,9095	0,0847	0,9989	0,9987
10	1,7514	0,9115	0,0535	0,9996	0,9995
11	2,3831	0,8959	0,0846	0,9979	0,9973
12	0,9209	0,9019	0,0696	0,9996	0,9995
13	1,2733	0,9109	0,0721	0,9994	0,9993
14	0,9079	0,8934	0,0824	0,9994	0,9993
15	1,1188	0,9024	0,0748	0,9994	0,9993
16	0,8308	0,9090	0,0784	0,9998	0,9997
17	1,0321	0,9057	0,0760	0,9997	0,9996
18	1,2082	0,9126	0,0708	0,9995	0,9994
19	1,1892	0,9161	0,0679	0,9995	0,9994

Fonte: Autoria própria (2024)

O parâmetro x_m do modelo de GAB indica a maior quantidade de água por massa seca que pode ser absorvida na primeira camada (monocamada) do material (FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020). O maior valor médio para x_m foi de 0,0847 g de água/ g de massa seca apresentado pelo biocompósito do ensaio 9 contendo 0% CC, 15% BC e 5% T80. O valor de x_m é reduzido com a adição da cera de carnaúba, de modo que o menor valor médio (0,0535 g de água/ g de massa seca) é apresentado pelo biocompósito do ensaio 10 contendo 30% CC, 15% BC e 5% T80. Este resultado indica que a adição de um componente hidrofóbico em biocompósitos com matriz hidrofílica reduz a absorção de água na monocamada (ROCCA-SMITH *et al.*, 2016).

O parâmetro C representa a energia de ligação da sorção (MENEZES *et al.*, 2021). Uma redução deste parâmetro indica uma menor afinidade entre as moléculas de água nas camadas superiores (multicamadas) e a superfície do material (monocamada), possuindo um maior grau de liberdade. Isso pode ocorrer devido a uma menor disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do material ou a uma mudança na estrutura da superfície que diminui a interação com a água. O maior valor médio para C foi de 3,9411 apresentado pelo biocompósito do ensaio 1 com 6,08% CC, 6,08% BC e 2,03% T80, enquanto que o menor valor médio de 0,8308 foi apresentado pelo biocompósito do ensaio 16 contendo 15% CC, 15% BC e 5% T80. O parâmetro K do modelo de GAB é conhecido como o parâmetro de multicamadas, e está relacionado ao grau de liberdade das moléculas de água nas multicamadas (LOREDO; HERNANDEZ; VELAZQUEZ, 2017). Um valor alto de K indica que as moléculas de água são facilmente adsorvidas nas camadas superiores. Um aumento deste parâmetro pode ocorrer devido a um aumento na disponibilidade de água no ambiente circundante ou a mudanças na estrutura da superfície do material que favorecem a adsorção em multicamadas. O maior valor médio para K foi de 0,9281 apresentado pelo biocompósito do ensaio 5 com 23,92% CC, 6,08% BC e 2,03% T80, enquanto que o menor valor médio de 0,8786 foi apresentado pelo biocompósito do ensaio 8 contendo 23,92% CC, 23,92% BC e 7,97% T80.

A redução nos valores de C e K pode ser explicada pelo aumento na concentração de bagaço de cana-de açúcar, que é o componente responsável pela integridade estrutural dos biocompósitos, devido à boa ancoragem mecânica entre as fibras lignocelulósicas, como o BC, e o amido na matriz (GOMES *et al.*, 2019; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). Essa maior integridade estrutural reduz o número de sítios de adsorção disponíveis e consequentemente, a interação do biocompósito com a água.

Além disso, a redução desses valores deve-se também ao aumento na concentração de cera de carnaúba juntamente com o tween 80, o que reduz o número de grupos polares/hidrofílicos disponíveis para interagir com as moléculas de água (ROCCA-SMITH *et al.*, 2016). Isto diminui a capacidade da superfície de reter e interagir com as moléculas de água, promovendo assim uma menor sorção de umidade em multicamadas.

Na Tabela 5.3 podem ser observados os modelos codificados propostos para descrever os parâmetros x_m (Y_1), C (Y_2) e K (Y_3) do modelo de GAB para os biocompósitos estudados dentro do domínio experimental, juntamente com os valores de R^2 , $R_{ajustado}$, $F_{calculado}$ e $F_{crítico}$. Apenas os termos estatisticamente significativos foram considerados nos modelos finais. Exceto para o parâmetro K (Y_3), o valor de R^2 foi superior a 0,80 e os valores de $F_{calculado}$ superior ao $F_{crítico}$ para $p < 0,05$, indicando que os modelos são estatisticamente significativos.

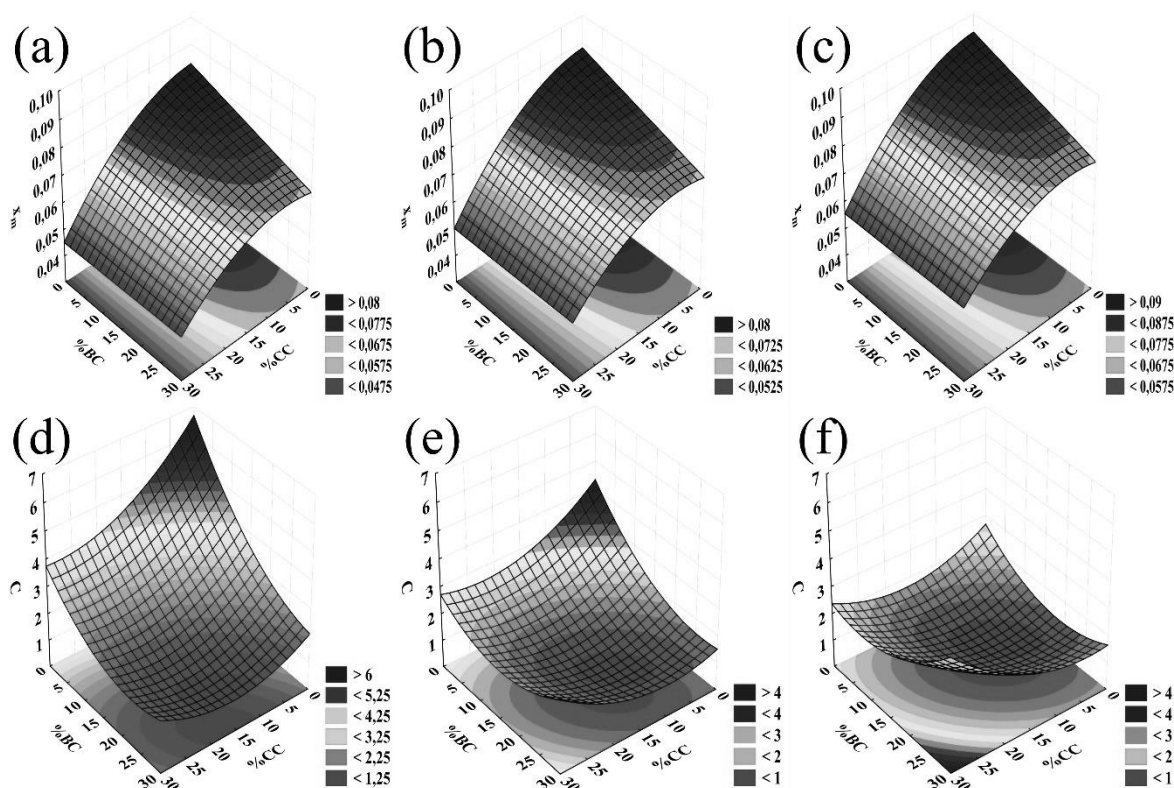
Tabela 5.3 – Modelos codificados propostos para descrever Y_1 (x_m), Y_2 (C) e Y_3 (K) para os biocompósitos estudados dentro do domínio experimental.

Modelos ajustados*	R^2	$R_{ajustado}$	$F_{calculado}$	$F_{crítico}$
$Y_1 = 0,083 - 3,705 \cdot 10^{-5} \cdot X_1^2 + 0,001 \cdot X_3$	0,841	0,780	5,30	2,31
$Y_2 = 6,682 - 0,210 \cdot X_1 - 0,275 \cdot X_2 - 0,541 \cdot X_3 + 0,004 \cdot X_1^2 + 0,004 \cdot X_2^2$	0,809	0,617	4,52	2,46
$Y_3 = 0,887$	0,631	0,261	1,68	2,46

Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 5.2 podem ser observadas as superfícies de resposta geradas com base nos dados experimentais a fim de avaliar o efeito da composição dos biocompósitos nos parâmetros x_m e C do modelo de GAB. As superfícies de resposta retratam a variação dos parâmetros C e K como função de duas variáveis independentes (CW e SB), enquanto uma terceira variável independente ($T80$) é mantida em níveis constantes de 0%, 5% ou 10%.

Figura 5.2 - Superfícies de resposta para os parâmetros x_m e C do modelo de GAB em função da concentração de cera de carnaúba (CC) e bagaço de cana-de-açúcar (BC), com tween 80 (T80) fixado em (a e d - 0%), (b e e - 5%) e (c e f - 10%).



Fonte: Autoria Própria (2024)

Com relação ao parâmetro x_m , é possível observar uma redução em seu valor com a incorporação de CC, especialmente em altas concentrações, como pode ser visto nas Figuras 5.2 (a), (b) e (c) e indicado pelo seu parâmetro quadrático negativo no modelo. Este comportamento pode ser explicado pela característica hidrofóbica da cera de carnaúba, visto que é formada por ésteres alifáticos de cadeia longa, com apenas uma pequena parte hidrofílica (MEHYAR *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014). Essa característica reduz o número de grupos polares/hidrofílicos disponíveis para interagir com as moléculas de água na monocamada (ROCCA-SMITH *et al.*, 2016).

Por outro lado, é possível observar um aumento de x_m com a adição de T80, conforme evidenciado pelo aumento dos valores desse parâmetro da Figura 5.2 (a) para as Figuras 5.2 (b) e (c), e pelo seu parâmetro linear positivo. Esse aumento pode ser atribuído à interação do surfactante com a matriz de amido de milho, reduzindo as interações amilose-amilose e formando agregados entre as cadeias de amido com os grupos funcionais hidrofóbicos do

surfactante, prejudicando a formação estrutural, aumentando o número de poros e, consequentemente, a área superficial (SABERI *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Este aumento na porosidade ou na área superficial do material fornece mais sítios de adsorção para as moléculas de água na monocamada.

Quanto ao parâmetro C, pode-se observar uma redução brusca em seu valor relacionada ao aumento da concentração de CC, em baixa e média concentração de T80, como indicado pelo seu parâmetro linear negativo e quadrático positivo, assim como pode ser visto nas Figuras 5.2 (d) e (e). Essa redução pode ser explicada pela característica hidrofóbica da CC, que altera a estrutura da superfície, reduzindo a interação desta com a água. Contudo, em elevadas concentrações de CC, é possível observar um aumento no valor do parâmetro C. Isso possivelmente se deve à rigidez e fragilidade causadas na matriz de amido pela adição excessiva de CC devido ao seu efeito anti-plastificante (MEHYAR *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2014; CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014). Além disso, em teores mais elevados de CC, ocorre uma substituição da interação mais forte entre as cadeias poliméricas pela interação mais fraca entre polímero e cera, enfraquecendo a continuidade da matriz de biocompósito (ZHAO *et al.*, 2023). Isso leva à formação de poros e consequente aumento na área superficial do material, disponibilizando mais sítios de adsorção na superfície do material e aumentando a interação com a água.

De igual modo, a incorporação de BC, em baixa e média concentração de T80, causa uma redução abrupta no valor do parâmetro C, conforme observado nas Figuras 5.2 (d) e (e), bem como evidenciado pelo parâmetro linear negativo e quadrático positivo do BC no modelo. Esse comportamento pode ser explicado pela menor higroscopicidade das fibras lignocelulósicas em relação às matrizes de amido (RAMÍREZ *et al.*, 2011; KAEWTATIP; THONGMEE, 2012; PRACHAYAWARAKORN *et al.*, 2013), bem como pela melhor compactação do biocompósito com o aumento na concentração de BC, que é o componente responsável pela integridade estrutural dos biocompósitos, devido à boa ancoragem mecânica entre as fibras lignocelulósicas, como o BC, e o amido na matriz (GOMES *et al.*, 2019; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). Essa menor higroscopicidade e maior integridade estrutural reduz o número de sítios de adsorção disponíveis e, consequentemente, a interação da superfície do biocompósito com a água. Porém, em elevadas concentrações de BC, é possível observar um aumento no valor do parâmetro C. Isso possivelmente se deve à formação de aglomerados de BC na matriz de amido, reduzindo a integridade estrutural e permitindo a formação de poros e vazios no

biocompósito (GOMES *et al.*, 2019; GONZÁLEZ *et al.*, 2022). Consequentemente, a área superficial do material aumenta e mais sítios de adsorção na superfície do material estarão disponíveis, aumentando a interação com a água.

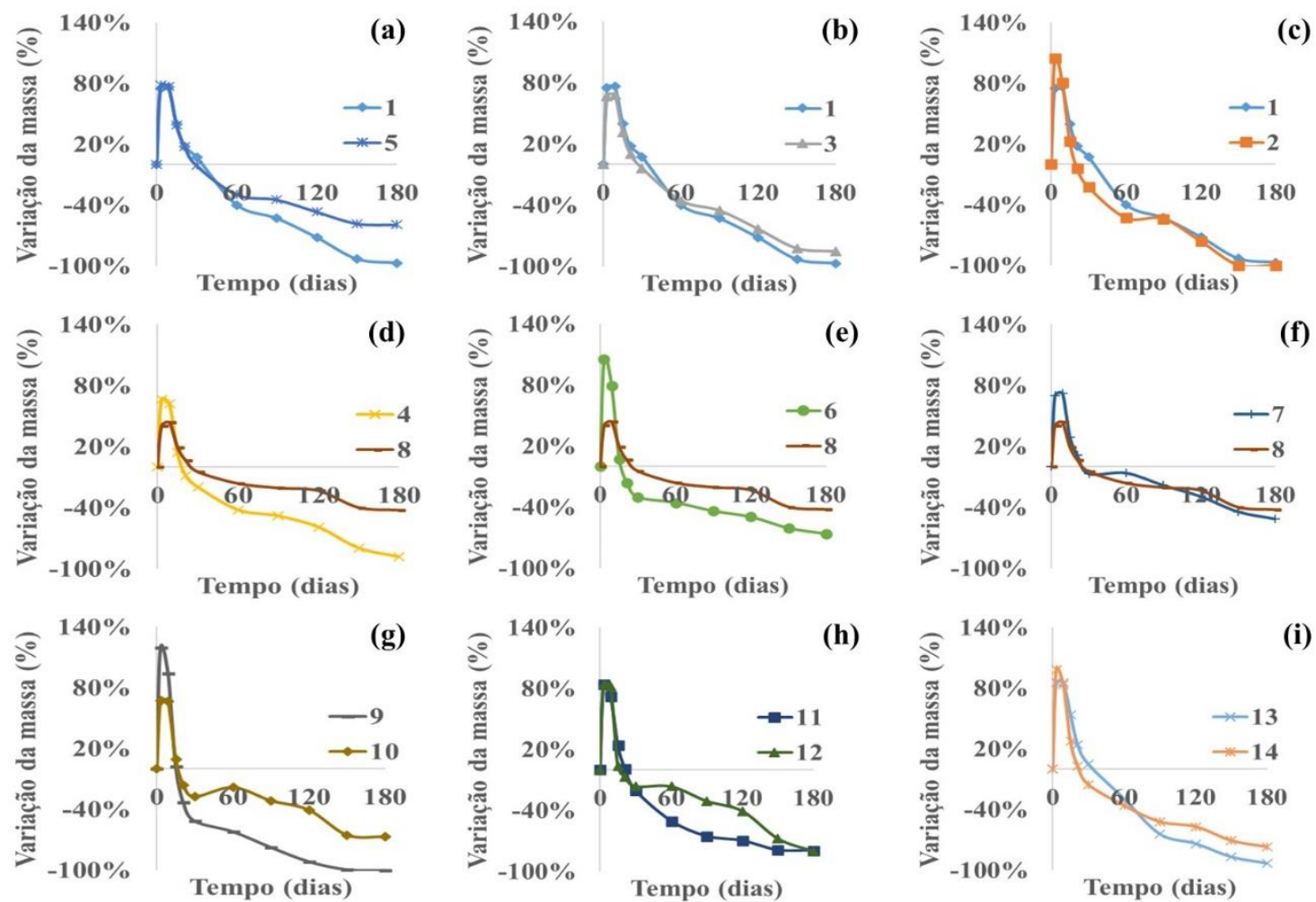
Uma redução no parâmetro C ocorre também com a incorporação de T80, como indicado pelo seu parâmetro linear negativo e pela redução dos valores do parâmetro C da Figura 5.2 (d) para as Figuras 5.2 (e) e (f). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de o surfactante ser uma substância anfifílica capaz de se ligar a substâncias polares e apolares, como a matriz de amido de milho e a cera de carnaúba, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Essa combinação permite a formação de uma estrutura mais compacta e, portanto, com menor quantidade de poros. Dessa forma, ocorre uma redução na área superficial do material e menos sítios de adsorção na superfície do material estarão disponíveis, reduzindo a interação com a água.

5.3.2 Biodegradabilidade

Na Figura 5.3 podem ser vistas as curvas de variação de massa em função do tempo dos biocompósitos dos ensaios de 1 a 14 do planejamento central composto, os quais foram enterrados em recipientes contendo um solo misturado com húmus de minhoca. Os biocompósitos foram desenterrados com 3, 9, 15, 21, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias e, em seguida, pesados para verificar a variação da massa.

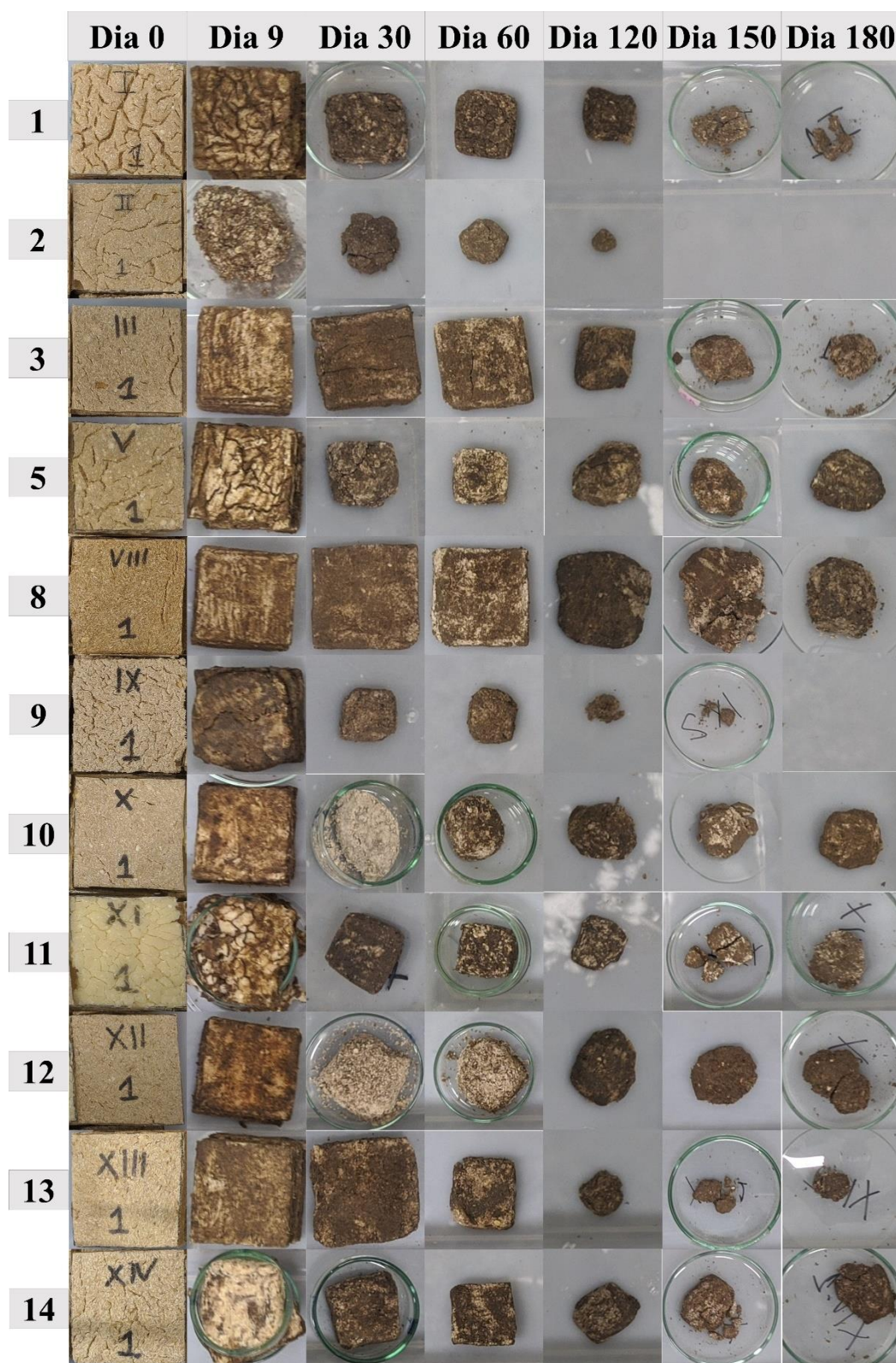
Uma amostra de cada ensaio dos biocompósitos foi fotografada antes de ser enterrada no solo e após cada pesagem. As imagens de alguns dos biocompósitos podem ser vistas na Figura 5.4.

Figura 5.3 – Análise da variação de massa dos biocompósitos (a) 1 e 5, (b) 1 e 3, (c) 1 e 2, (d) 4 e 8, (e) 6 e 8, (f) 7 e 8, (g) 9 e 10, (h) 11 e 12, (i) 13 e 14.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 5.4 – Análise visual da biodegradabilidade dos biocompósitos.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 5.3 (a) a (i) é possível observar um ganho de massa nos primeiros dias e o pico de ganho permanece até o nono dia. Como as amostras foram colocadas em um solo com umidade relativa mantida entre 20% e 30%, esse ganho de massa é explicado pela absorção de água pelos biocompósitos. Após o nono dia, há uma redução progressiva na massa dos biocompósitos, devido à ação dos microrganismos na decomposição, conforme também foi observado por Ferreira, Molina e Pelissari (2020).

A degradação em polímeros naturais, como é o caso do amido, ocorre inicialmente por meio da hidrólise das cadeias do polímero, sob a ação de enzimas hidrolases, com a decorrente quebra das ligações α -1,4 das cadeias de amilose e amilopectina (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023).

Para que a biodegradação ocorra é necessária uma ação efetiva dos microrganismos, sendo o crescimento destes fortemente influenciado pela umidade (PRABHAKAR; SHAH; SONG, 2017), que estava disponível nos recipientes contendo o solo através da água reposta periodicamente. Os grupos hidroxila presentes nas moléculas de amido favorecem a absorção dessa umidade (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019). Portanto, a matriz de amido de milho – que é um carboidrato – é a que tem a maior taxa de degradação, servindo de alimento para os microrganismos atacarem e degradarem, o que também foi observado em outros trabalhos (PRABHAKAR; SHAH; SONG, 2017; FERREIRA; MOLINA; PELISSARI, 2020; BOEIRA *et al.*, 2022; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023).

Com respeito à taxa de degradação das variáveis independentes do biocompósito pelo efeito da umidade, observa-se que a CC absorve menos umidade que o amido, pois possui uma característica hidrofóbica, sendo formada por ésteres alifáticos de cadeia longa, com apenas uma pequena parte hidrofílica (CHIUMARELLI; HUBINGER, 2012; MEHYAR *et al.*, 2012). Dessa forma, este componente é bastante resistente à ação dos microrganismos. Isso pode ser visto nas Figuras 5.3 (a), (d) e (g), onde pode-se observar que os biocompósitos com menor concentração de CC apresentaram uma maior perda na massa com 180 dias. Quanto ao BC, observa-se que este absorve menos umidade que o amido, visto que as fibras lignocelulósicas são menos higroscópicas (IBRAHIM *et al.*, 2014; RAMÍREZ *et al.*, 2011), além de serem mais resistentes à ação de enzimas microbianas (PRABHAKAR; SHAH; SONG, 2017; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023). Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 5.3 (b), (e) e (h), onde é visto que os biocompósitos com

menor teor de BC tiveram uma maior degradação em 180 dias. Com relação ao T80, nas Figuras 5.3 (c), (f) e (i) podemos observar que biocompósitos com maior concentração de T80 apresentaram uma menor degradação com 180 dias.

A biodegradabilidade também é influenciada pela morfologia dos biocompósitos. Ferreira, Molina e Pelissari (2020) observaram que a presença de fissuras no material antes da deposição no solo acelerou a degradação do material, enquanto que Engel, Ambrosi e Tessaro (2019) e Tosin, Pischedda e Innocenti (2019) reportaram que grandes vazios no interior do material proporcionam uma maior área de contato, acelerando a degradação enzimática.

Um comportamento semelhante foi observado neste trabalho, onde os biocompósitos com elevados teores de CC em relação às concentrações de BC e T80 apresentaram a formação de aglomerados e vazios, conforme pode ser visto na Figura 5.4 no ensaio 5, antes de ser enterrado no solo (dia 0). Esse efeito na morfologia em teores elevados de CC também foi observado em outros trabalhos (MUSCAT *et al.*, 2014; GOMES *et al.*, 2019b). Por outro lado, os biocompósitos com elevado teor de T80 e baixas concentrações de CC apresentaram fissuras, visto que nessas condições o tensoativo interage com a matriz de amido de milho, diminuindo as interações amilose-amilose, além da presença da presença de aglomerados devido à cadeia hidrofóbica do tensoativo entre as cadeias do amido, dificultando a formação estrutural e, conseqüentemente, tornando os biocompósitos mais frágeis (CHEN; KUO; LAI, 2009; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Isso pode ser visto na Figura 5.4 nos ensaios 2, 9 e 14, antes de serem enterrados no solo. Contudo, com o aumento da concentração de CC associada ao T80, observa-se que, possivelmente há um melhor revestimento do reforço, promovendo uma estrutura mais compacta e com menos vazios. Isso pode ser visto na Figura 5.4 no ensaio 8 no dia 0. Possivelmente, esse comportamento deve-se à redução na tensão interfacial entre a CC e a matriz na presença do tensoativo, o que promove uma melhor adesão interfacial e, conseqüentemente um melhor revestimento do reforço (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Quanto ao BC, observa-se uma melhor compactação do biocompósito com o aumento na concentração deste componente, que é o responsável pela integridade estrutural dos biocompósitos, devido à boa ancoragem mecânica entre as fibras lignocelulósicas, como o BC, e o amido na matriz (GOMES *et al.*, 2019; REZA; BEGUM; UDDIN, 2023; SRIVASTAVA; SINGH; DAS, 2023). Isso pode ser visto na Figura 5.4 nos

ensaios 3, 8 e 12 com elevadas concentrações de BC, em comparação com os ensaios 1, 2, 5 e 11 que possuem baixos teores desse componente.

A cristalinidade relativa dos biocompósitos influencia diretamente na degradação, visto que a fase amorfa dos polímeros é preferencialmente atacada por enzimas hidrolases, pois são regiões menos compactadas que as cristalinas conforme relatado em outros trabalhos (ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; MALEKZADEH; TATARI; FIROUZABADI, 2023). Isso foi observado neste trabalho, porquanto os biocompósitos com maiores percentuais de CC, que possui uma elevada cristalinidade relativa em relação à matriz de amido como observado por Gomes *et al.* (2019), apresentaram uma menor degradação com 180 dias conforme pode ser visto nas Figuras 5.3 (a), (d) e (g). Em relação ao BC, que por ser uma fibra lignocelulósica apresenta uma maior cristalinidade em relação às matrizes de biopolímero devido a presença da celulose (IBRAHIM *et al.*, 2014; RAMÍREZ *et al.*, 2014; EDHIREJ *et al.*, 2017; ENGEL; AMBROSI; TESSARO, 2019; GOMES *et al.*, 2019), houve uma menor degradação em 180 dias nos biocompósitos com maior teor de BC, conforme observado nas Figuras 5.3 (b), (e) e (h). Quanto aos biocompósitos com elevadas concentrações de T80 na presença de elevado percentual de reforço, há um aumento na cristalinidade, pois o surfactante é uma substância anfifílica capaz de se ligar a substâncias polares e apolares, como a matriz de amido de milho e a CC, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2017; CARISSIMI; FLÔRES; RECH, 2018). Essa combinação permite a formação de uma estrutura mais compacta. Esse comportamento leva a uma menor degradação em 180 dias nos biocompósitos com maior como concentração de T80 na presença de elevado percentual de reforço, como pode ser observado nas Figuras 5.3 (f) e (i).

5.4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para as isotermas de sorção e biodegradabilidade dos biocompósitos com matriz de amido de milho e reforçados com cera de carnaúba (CC), bagaço de cana-de-açúcar (BC) e tween 80 (T80), é possível concluir que:

- A adição de CC reduz a capacidade de adsorção na monocamada, devido à sua natureza hidrofóbica, indicando uma menor afinidade pela água na superfície do material. Além disso, pode contribuir para a redução do parâmetro C, limitando as interações com a água;

- A presença de componentes que promovem a formação de uma estrutura mais compacta, como BC, pode resultar em valores mais baixos de K, limitando a penetração da água nas multicamadas;
- O aumento na concentração de T80, pode aumentar a capacidade de adsorção na monocamada, possivelmente devido à formação de uma estrutura mais porosa e com maior área superficial. Contudo, a adição de T80 associado com a CC contribui para a redução da umidade absorvida, formando uma estrutura mais compacta;
- Em concentrações elevadas de CC, observou-se uma redução na taxa de degradação, visto que este componente é bastante resistente à ação dos microrganismos;
- A presença do BC promoveu uma redução na degradação devido à menor higroscopicidade das fibras lignocelulósicas e à melhor compactação da matriz;
- Concentrações mais altas de T80 associado com CC resultaram em biocompósitos com menor taxa de degradação, devido à formação de uma estrutura mais compacta e menos porosa.

REFERÊNCIAS

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D5229/D5229M – 20**: Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials. In: Annual Book of ASTM, 2020.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM E104 – 20**: Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. In: Annual Book of ASTM, 2020.

ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM G160 – 12**: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. In: Annual Book of ASTM, 2019.

BALDERA-MORENO, Y.; PINO, V.; FARRES, A.; BANERJEE, A.; GORDILLO, F.; ANDLER, R. Biotechnological Aspects and Mathematical Modeling of the Biodegradation of Plastics under Controlled Conditions. **Polymers**, v. 14, p. 1-22, 2022.

BOEIRA, C. P.; FLORES, D. C. B.; ALVES, J. S.; MOURA, M. R.; MELO, P. T. S.; ROLIM, C. M. B.; LIBRELOTTO, D. R. N.; ROSA, C. S. Effect of corn stigma extract on physical and antioxidant properties of biodegradable and edible gelatin and corn starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 208, p. 698-706, 2022.

BRANDELERO, R. P. H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CARISSIMI, M.; FLÔRES, S. H.; RECH, R. Effect of microalgae addition on active biodegradable starch film. **Algal Research**, v. 32, p. 201-209, 2018.

CHEN, C. H.; KUO, W. S.; LAI, L. S. Effect of surfactants on water barrier and physical properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 714-721, 2009.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch – Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Carbohydrate Polymers**, v. 28, p. 59-67, 2012.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 20-27, 2014.

EDHIREJ, A.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ZAHARI, N. I. Cassava/sugar palm fiber reinforced cassava starch hybridcomposites: Physical, thermal and structural properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 75-83, 2017.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, p. 1-10, 2019.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, p. 1-10, 2020.

GOMES, A. V. R., LEITE, R. H. L., SILVA JÚNIOR, M. Q., SANTOS, F. K. G., & AROUCHA, E. M. M. Influence of Composition on Mechanical Properties of Cassava Starch, Sisal Fiber and Carnauba Wax Biocomposites. **Materials Research**, v. 22, p. 1-9, 2019.

GONZÁLEZ, I. B., GIMENO, M. M. O., RUBIO, A. L., ABAD, A. M., FERNÁNDEZ, & A. G., SANZ, M. M. Sustainable starch biocomposite films fully-based on white rice (*Oryza sativa*) agroindustrial byproducts. **Food and Bioproducts Processing**, v.136, p. 47-58, 2022.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

IBRAHIM, H.; FARAG, M.; MEGAHEDE, H.; MEHANNY, S. Characteristics of starch based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 11-19, 2014.

JAMRÓZ, E.; TKACZEWSKA, J.; KOPÉC, M.; WÓJCIK, A. C. Shelf-life extension of salmon using active total biodegradable packaging with tea ground waste and furcellaran-CMC double-layered films. **Food Chemistry**, v. 383, p. 1-9, 2022.

KAEWATATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. **Materials and Design**, v. 40, p. 314-318, 2012.

LAVOYER, F. C. G.; GABAS, A. L.; OLIVEIRA, W. P.; ROMERO, J. T. Study of adsorption isotherms of green coconut pulp. **Food Science and Technology**, v. 33, p. 68-74, 2013.

LOREDO, R. Y. A.; HERNANDEZ, A. I. R.; VELAZQUEZ, G. Modelling the effect of temperature on the water sorption isotherms of chitosan films. **Food Science and Technology**, v. 37, p. 112-118, 2017.

MALEKZADEH, E.; TATARI, A.; FIROUZABADI, M. D. Preparation, characteristics, and soil-biodegradable analysis of corn starch/nanofibrillated cellulose (CS/NFC) and corn starch/nanofibrillated lignocellulose (CS/NFLC) films. **Carbohydrate Polymers**, v. 309, p. 1-12, 2023.

MENEZES, F. L. G.; LEITE, R. H. L.; SANTOS, F. K. G.; ARIA, A. I.; AROUCHA, E. M. M. TiO₂-enhanced chitosan/cassava starch biofilms for sustainable food packaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, p. 1-10, 2021.

MEHYAR, G. F.; AL-ISMAIL, K.; HAN, J. H.; CHEE, G. W. Characterization of Edible Coatings Consisting of Pea Starch, Whey Protein Isolate, and Carnauba Wax and their Effects on Oil Rancidity and Sensory Properties of Walnuts and Pine Nuts. **Journal of Food Science**, v. 77, p. 52-59, 2012.

PINCELI, I. P.; CASTILHOS JÚNIOR, A. M.; MATIAS, M. S.; RUTKOWSKI, E. W. Post-consumer plastic packaging waste flow analysis for Brazil: The challenges moving towards a circular economy. **Waste Management**, v. 126, p. 781-790, 2021.

PRABHAKAR, M. N.; SHAH, A. R.; SONG, J. Improved flame-retardant and tensile properties of thermoplastic starch/flax fabric green composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 201-211, 2017.

PRACHAYAWARAKORN, J.; CHAIWATYOTHIN, S.; MUEANGTA, S.; HANCHANA, A. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 309-315, 2013.

RAMÍREZ, M. G. L.; SANTYANARAYANA, K. G.; IWAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; TANOBE, V.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Study of the properties of biocomposites. Part I. Cassava starch-green coir fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1712–1722, 2011.

REZA, M. M., BEGUM, H. A., & UDDIN, A. J. Potentiality of sustainable corn starch based biocomposites reinforced with cotton filter waste of spinning mill. **Heliyon**, v. 9, p. 1-14, 2023.

ROCCA-SMITH, J. R.; MARCUZZO, E.; KARBOWIAK, T.; CENTA, J.; GIACOMETTI, M.; SCAPIN, F.; VENIR, E.; SENSIDONI, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of lipid incorporation on functional properties of wheat gluten based edible films. **Journal of Cereal Science**, v. 69, p. 275-282, 2016.

RODRIGUES, D. C.; CACERES, C. A.; RIBEIRO, H. L.; ABREU, R. F. A.; CUNHA, A. P.; AZEREDO, H. M. C. Influence of cassava starch and carnauba wax on physical properties of cashew tree gum-based film. **Food hydrocolloids**, v. 38, p. 147–151, 2014.

SABERI, B., CHOCKCHASAWASDEE, S., GOLDING, J. B., SCARLETT, C. J., & STATHOPOULOS, C. E. Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant. **Food hydrocolloids**, p. 72, v. 174-184, 2017.

SANTOS, F. K. G.; OLIVEIRA SILVA, K. N.; XAVIER, T. D. N.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M. Effect of the Addition of Carnauba Wax on Physicochemical Properties of Chitosan Films. **Materials Research**, v. 20, p. 479-484, 2017.

SRIVASTAVA, V., SINGH, S., & DAS, D. Rice husk fiber-reinforced starch antimicrobial biocomposite film for active food packaging. **Journal of Cleaner Production**, p. 421, v. 1-13, 2023.

TOSIN, M.; PISCHEDDA, A.; INNOCENTI, F. D. Biodegradation kinetics in soil of a multi-constituent biodegradable plastic. **Polymer Degradation and Stability**, v. 166, p. 213-218, 2019.

ZHANG, W.; CHEN, J.; CHEN, Y.; XIA, W.; XIONG, Y. L.; WANG, W. Enhanced physicochemical properties of chitosan/whey protein isolate composite film by sodium laurate-modified TiO₂ nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 59-65, 2016.

ZHAO, P., YAN, X., CHENG, M., WANG, Y., WANG, Y. WANG, K., WANG, X., & WANG, J. Effect of Pickering emulsion on the physical properties, microstructure and bioactivity of corn starch/cassia gum composite films. **Food hydrocolloids**, p. 141, v. 1-15, 2023.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

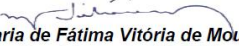
Por razões técnicas e financeiras, alguns questionamentos não foram explanados no presente trabalho, de forma que pode ser desenvolvido e elucidado em trabalhos futuros.

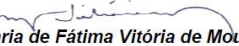
Alguns desses pontos seriam:

- a) Realização dos ensaios de flexão;
- b) Realização das análises térmicas;
- c) Aplicação do material na produção de embalagens (em especial para frutos) em associação com biofilmes.

APÊNDICE

Apêndice A e B: Artigos publicados no 62º Congresso Brasileiro de Química (2023)

	
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA	
Certificado	
Certificamos que Gomes, A.V.R.; Gomes, R.M.; Leite, R.H.L.; Menezes, F.L.G.; Santos, F.K.G.; Aroucha, E.M.M. apresentou(aram) o trabalho "ANÁLISE DA COR DE BIOCOMPÓSITOS DE AMIDO DE MILHO, CERA DE CARNAÚBA E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR" no 62º Congresso Brasileiro de Química, realizado de 31/10/2023 à 03/11/2023 Centro de Eventos do Praiamar Natal & Convention, em Natal, RN.	
Natal, 03 de Novembro de 2023.	
 Maria de Fátima Vitória de Moura Presidente do 62º CBQ	

	
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA	
Certificado	
Certificamos que Gomes, A.V.R.; Gomes, R.M.; Leite, R.H.L.; Menezes, F.L.G.; Santos, F.K.G.; Aroucha, E.M.M. apresentou(aram) o trabalho "INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO NA DENSIDADE DE BIOCOMPÓSITOS À BASE DE AMIDO DE MILHO" no 62º Congresso Brasileiro de Química, realizado de 31/10/2023 à 03/11/2023 Centro de Eventos do Praiamar Natal & Convention, em Natal, RN.	
Natal, 03 de Novembro de 2023.	
 Maria de Fátima Vitória de Moura Presidente do 62º CBQ	

Apêndice C: Artigo submetido a Materials Research (2023)

Starch-Based Biocomposites with Sugarcane Bagasse and Carnauba Wax

Gomes, A. V. R.¹; Gomes da Silva, K. C.²; Leite, R. H. L.³; Santos, F. K. G.⁴; Aroucha, E. M. M.⁵

¹Universidade Federal da Paraíba

²Departamento de Engenharia de Energias Renováveis – Universidade Federal da Paraíba

³Departamento de Engenharia e Tecnologia – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

⁴Departamento de Ciências Naturais, Matemática e Estatística – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

⁵Departamento de Engenharia e Ciências Ambientais – Universidade Federal Rural do Semi-Árido

Abstract:

This work explores the development and characterization of corn starch-based biocomposites reinforced with sugarcane bagasse (SB), carnauba wax (CW) and Tween 80 (T80). The study investigates the influence of varying reinforcement concentrations on the structural integrity and mechanical properties of the biocomposites using a central composite design (CCD). Biocomposites were fabricated through the molding method, followed by tensile testing to assess tensile strength (TS), modulus of elasticity (ME), and elongation at break (EI). Scanning Electron Microscopy (SEM) provides crucial insights into the microstructure and interfacial interactions, aiding in understanding the behavior of the biocomposites. The results highlight the importance of SB as a reinforcing agent, shedding light on the impact of CW and T80 on interfacial bonding and mechanical performance. Response surface analysis offers valuable insights for optimizing biocomposite formulations to meet specific application requirements.

Keywords: structural integrity, mechanical properties, central composite design,

scanning electron microscopy, response surface analysis