

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CAMPUS LAGOA DO SINO

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

VICTÓRIA BARROS PINHEIRO DA SILVA

**USO DE BIOMASSAS NÃO REFINADAS NO DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS
RENOVÁVEIS**

Buri-SP

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS LAGOA DO SINO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

VICTÓRIA BARROS PINHEIRO DA SILVA

**USO DE BIOMASSAS NÃO REFINADAS NO DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS
RENOVÁVEIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal de São Carlos, como exigência para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas e avaliação obrigatória da atividade curricular Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientação: Prof. Dr. Daniel Baron

Coorientação: Dra. Elisa Silva Ferreira

Financiamento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (processo Nº 2023/14118-5). Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Buri- SP

2025



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS - CCCBio-LS/CCN
Rod. Lauri Simões de Barros km 12 - SP-189, s/n - Bairro Aracaçu, Buri/SP, CEP 18290-000
Telefone: (15) 32569030 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 2/2025/CCCBio-LS/CCN

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso
Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)
FOLHA DE APROVAÇÃO

VICTÓRIA BARROS PINHEIRO DA SILVA

USO DE BIOMASSAS NÃO REFINADAS NO DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS RENOVÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus Lagoa do Sino

Buri, 27 de janeiro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Daniel Baron
Membro da Banca 1	Amanda Alves Domingos Maia
Membro da Banca 2	Gabriele Polezi



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Baron, Docente**, em 30/01/2025, às 10:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1727738** e o código CRC **E5EDDCBF**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.025314/2024-39

SEI nº 1727738

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019



Documento assinado digitalmente
AMANDA ALVES DOMINGOS MAIA
Data: 30/01/2025 11:41:45-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>



Documento assinado digitalmente
GABRIELE POLEZI
Data: 30/01/2025 12:13:25-0300
verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Silva, Victória Barros Pinheiro da

Uso de biomassas não refinadas no desenvolvimento de espumas renováveis / Victória Barros Pinheiro da Silva -- 2025.
61f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Daniel Baron

Banca Examinadora: Amanda Alves Domingos Maia,
Gabriele Polezi

Bibliografia

1. Biomassa vegetal. 2. Espumas renováveis. 3. Materiais Leves. I. Silva, Victória Barros Pinheiro da. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos, deixo minha profunda gratidão pelo apoio, pelo carinho e pela presença ao longo dessa jornada. Em especial, agradeço à minha mãe, cuja força, amor e dedicação iluminaram cada passo deste caminho. Suas palavras de incentivo e seu exemplo de perseverança foram o amparo essencial que me trouxe até aqui. Este estudo é, antes de tudo, uma homenagem ao amor e à confiança que sempre me dedicaram.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus, pois Ele me amparou e esteve comigo ao longo de toda esta jornada. Não foram caminhos fáceis, mas em nenhum momento Ele me desamparou. Agradeço a Nossa Senhora Aparecida, que como mãe, me acolheu e enxugou lágrimas, me acalentou e deu um colo de mãe enquanto eu enfrentava a jornada de estar longe da minha mãe pela primeira vez. Ela me cobriu com teu manto sagrado, para que eu não desistisse e lutasse pelo que sonho.

Agradeço aos meus pais, Maria Aparecida e Djalma Pinheiro, pois eles sempre estiveram ao meu lado, independente de qual o sonho eu almejava, eles me deram suporte, incentivo e apoio para que pudesse realizar. Em especial, agradeço minha mãe, minha melhor amiga, meu exemplo neste mundo, sem você nada disso seria possível. Você me ensinou a ser forte, perseverante, sonhadora e curiosa, sem você eu não seria a pessoa que sou hoje. Obrigada mãe, por ser a luz da minha vida, o maior exemplo de mulher e de dedicação. Eu amo vocês.

Agradeço também aos meus familiares, que torceram, rezaram, vibraram, me ampararam e me apoiaram em todas as etapas da minha vida, a confiança de vocês me fez chegar até aqui. Em especial, agradeço aos meus tios, Lúcia Barros e Marbio Barbosa, meus padrinhos Maria Lima e Valdir de Souza, minha tia Rosa Barros, meu tio Milton Barros, meu primo que tenho a honra de também chamar de afilhado, Thiago Barros, e minha prima Rafaela Cavassani. Vocês são a minha base, minha força, obrigada por estarem comigo em mais essa jornada, por acreditarem em mim e me darem suporte.

Meus agradecimentos também a minha avó, Luzia Barros, e meus avós que hoje me acompanham e me incentivam lá de cima: Anizia Silva e Geraldo Silva, e Rafael Barros (que mesmo não tendo conhecido, deixou seus ensinamentos e seu amor a todos seus filhos, que me transmitem isso frequentemente). Vocês são a luz da minha vida, o amor mais puro que tenho, o meu verdadeiro significado de lar. Com vocês o mundo é leve, vocês me ensinaram a bondade e a pureza, e sempre me incentivaram, da forma de podiam, e me ampararam para estar até aqui. A felicidade de vocês sempre foi e será a minha. Meu eterno amor por vocês.

Aos meus amigos, aqueles que estão comigo ao longo dessa vida, e ao que fiz ao longo desta jornada universitária: Karen Melissa, Larissa Assis, Isabelle Rodrigues, Breno Boer, Beatriz Bertolim, Natally Costa, Julia Esmeraldo, Ana Luiza Massa, Suellen Fonseca, Vinicius Tramontina, Erika Lima, Karina Toda, Milena Vieira, Jailson Vieira, Izabelle Rossi. Palavras são pequenas para descrever a importância que vocês têm na minha vida, e o quanto me

auxiliaram a concluir mais essa trajetória. Obrigada por estarem aqui, e por tornarem essa graduação ainda mais inesquecível.

Agradeço também a todo o grupo de pesquisa em Nanomateriais Renováveis do LNNano-CNPEM, os “Cellulovers”. Vocês foram essenciais para que esse estudo pudesse ser desenvolvido de forma leve. Obrigada pelo apoio, risadas, pela paciência comigo, por me apresentarem a Marcia Store para os momentos delicados, e pelas amizades criadas. Obrigada por tudo que fizeram por mim.

Agradeço também ao grupo PEXFISIO-UFSCar, que mesmo de longe me deu apoio, suporte e auxílio para que pudesse aprimorar ainda mais o desenvolvimento deste estudo. Obrigada por todo apoio e incentivo que me proporcionaram ao longo deste estudo, mesmo eu estando longe.

Agradeço a minha orientadora, Dra. Elisa Ferreira, por me abrir as portas do LNNano, e por acreditar e confiar em mim no desenvolvimento deste estudo. Obrigada, Elisa, por sua dedicação, paciência e apoio incondicional ao longo desta jornada. Seus conselhos foram enriquecedores, para além do âmbito profissional, e me inspiraram a persistir mesmo nos desafios. Agradeço todo o suporte para concluir mais esta etapa.

Também agradeço ao Prof. Dr. Daniel Baron, que acompanhou minha trajetória acadêmica ao longo desta graduação, e me orientou nesta etapa final. Obrigada por acreditar no meu potencial, por estar disponível para compartilhar suas experiências, pelos conselhos valiosos que enriqueceram este projeto. Sua confiança e encorajamento foram fundamentais para concluir mais essa etapa acadêmica.

Por fim, quero agradecer a todos os professores da UFSCar Lagoa do Sino, que por diversas vezes assumem o papel além da docência, e nos aconselham e apoiam em desafios que muitas vezes nem imaginávamos viver. É um orgulho me formar neste *campus*, que mesmo pequeno é valioso, que me formou a profissional que sou diante de todas as vivências que pude estabelecer tendo a oportunidade de estudar lá. Tenho orgulho de fazer parte da história desta universidade, e de como ela me trouxe até aqui.

“Tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

SILVA, Victória B. P. **Uso de biomassas não refinadas no desenvolvimento de espumas renováveis**. 2025. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Lagoa do Sino, Buri, 2025.

Com o aumento gradual dos resíduos plásticos descartados em nosso planeta, surge a necessidade de buscar materiais sustentáveis que atinjam o desempenho de materiais poliméricos de fontes não-renováveis. Para a substituição de materiais leves como as espumas plásticas, o presente estudo tem como objetivo utilizar uma rota sustentável e econômica para produção de espumas, com a aplicação da biomassa vegetal, na forma de partículas lignocelulósicas não refinadas de bagaço de cana-de-açúcar (BC) e resíduo industrial de eucalipto (RIE), incorporados com os biopolímeros (amido e pectina), com técnica de secagem por aquecimento (secagem em estufa). A incorporação dos biopolímeros tem como intuito reforçar a estrutura de espumas aquosas e sólidas, auxiliando sua estabilidade e a adesão entre as partículas. Visando atestar o bom desempenho das espumas, o estudo caracterizou o material quanto à densidade, resistência mecânica e estrutura geral. Para isso, os materiais foram preparados com dispersões aquosas de biopolímeros solubilizados, partículas lignocelulósicas intumescidas e o surfactante dodecil sulfato de sódio. Os sistemas foram submetidos à agitação mecânica para incorporar bolhas de ar reproduzir espumas aquosas com estabilidade para serem secas em estufas gerando espumas sólidas. Nesse processo, as bolhas promovem a formação dos poros, anatomia essa que influencia a densidade e as propriedades mecânicas das espumas sólidas. Os resultados mostram que as espumas apresentaram baixa densidade (0,07 a 0,26 g.cm⁻³) e resistência mecânica à compressão compatível com o desempenho de espumas plásticas (0,08 a 0,27 MPa). As propriedades dessas estruturas variaram de acordo com os tipos de biopolímeros e das biomassas, em que a razão massica entre esses componentes, resultaram em espuma com partículas de BC e amido na razão partículas/biopolímero quatro (1:4) é a mais resistente (0,27 MPa). Além disso, observamos que o tamanho de partículas influencia a formação dos arcações de bolhas, com a tendência de redução do tamanho de bolhas usando partículas menores, por exemplo, BC (0,04 a 0,05 mm). Assim, o estudo mostra que é possível desenvolver espumas sólidas, partindo de uma rota sustentável, com a utilização de biomassa vegetal não-refinada e secagem em estufa. Esses resultados promissores viabilizam o desenvolvimento de uma rota mais sustentável para a produção de materiais leves renováveis destinados à substituição de espumas plásticas em embalagens.

Palavras-chave: bagaço de cana-de-açúcar, biomassa vegetal, espumas, resíduo industrial de eucalipto, renovável.

ABSTRACT

SILVA, Victória B. P. **Use of unrefined plant biomass for the development of renewable foams.** 2025. Course Completion Work – Federal University of São Carlos, *campus* Lagoa do Sino, Buri, 2025.

As plastic waste continues to accumulate on our planet, it is essential to explore sustainable alternatives that can match the performance of non-renewable polymeric materials. In order to replace lightweight materials such as plastic foams, the aim of this study is to use a sustainable and economical route to produce foams, with the application of plant biomass in the form of unrefined lignocellulosic particles of sugarcane bagasse (SB) and eucalyptus industrial waste (EIW), incorporated with biopolymers (starch and pectin), using a heat-drying technique (oven drying). The incorporation of biopolymers is intended to reinforce the structure of aqueous and solid foams, helping their stability and adhesion between particles. In order to confirm the good performance of the foams, the study characterized the material in terms of density, mechanical strength and general structure. To this end, the materials were prepared using aqueous dispersions of solubilized biopolymers, swollen lignocellulosic particles and the surfactant sodium dodecyl sulfate. The systems were subjected to mechanical agitation to incorporate air bubbles, producing aqueous foams with shape stability to be dried in ovens, forming solid foams. In this process, the bubbles promote the formation of pores, the anatomy of which influences the density and mechanical properties of the solid foams. The results show that the foams had a low density (0.07 to 0.26 g.cm⁻³) and mechanical resistance to compression compatible with the performance of plastic foams (0.08 to 0.27 MPa). The properties of these structures varied according to the type of biopolymer and biomass and the ratio between particles and biopolymers, with the foam with SB particles and starch in the particle/biopolymer ratio four being the most resistant (0.27 MPa). In addition, it was observed that particle size influences the formation of bubble scaffolds, with a tendency to reduce bubble size using smaller particles, such as from SB (0.04 to 0.05 mm). Thus, the study shows that it is possible to develop solid foams, starting from a sustainable route, with the use of unrefined plant biomass and drying in an oven. These promising results support the development of a more sustainable route to produce renewable lightweight materials, aimed at the replacement of plastic foams in packaging.

Keywords. Eucalyptus industrial waste, foams, sugarcane bagasse, renewable, plant biomass.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de moagem do bagaço de cana-de-açúcar em um moinho de impacto cruzado (SK 300, Retsch).....	6
Figura 2. Etapas da produção das espumas, em que a etapa 1 representa a dissolução dos biopolímeros e entumescimento da biomassa vegetal. Na etapa 2, ocorre uma breve dissolução do SDS no biopolímero, e na sequência a adição das biomassas no mesmo béquer, o qual é encaminhado para agitação mecânica.	10
Figura 3. Procedimento para visualizar os tamanhos das bolhas formadas durante a incorporação de ar na espuma aquosa.	11
Figura 4. Após a incorporação das bolhas de ar, as espumas aquosas são postas em um molde de silicone e levadas para secagem por aquecimento na estufa. Após a secagem, obtemos a espuma sólida.	12
Figura 5. Na espuma sólida, são medidos os valores de comprimento, largura, altura e massa, como demonstra a figura acima. Com esses valores, a densidade aparente da espuma sólida é calculada.	13
Figura 6. A figura representa o processo do teste de compressão na espuma sólida. O teste consiste em realizar, de maneira literal, a compressão das espumas, para sejam obtidos os valores de tensão (em MPa) necessários para deformar o material.	14
Figure 1. Optical microscopy images of biomass particles. In a) sugarcane bagasse. b) eucalyptus industrial waste.....	27
Figure 2. Particle size distributions as determined by optical microscopy images: Aspect ratio distributions for (a) SB and (b) EIW, and length distributions for (c) SB and (d) EIW.....	28
Figure 3. Images of the biomass particles were obtained using the SEM technique. The figure shows the SB (a-d) and EIW (e-h) particles. In (a) the SB particle is shown by a surface analysis, and (e) the same technique for EIW. The EIW cross-section is (f-h).	30
Figure 4. The images represent the evaluation of the drainage and stability of the aqueous foams. In a) the R3 EIW + PEC formulation is at hour 0, it has just been prepared. While in b) the same sample is observed after 5 days, showing the failure of stability drained the water	

from the material (see the accumulation of liquid at the bottom of the Falcon Tube), and has collapsed even after 5 days. In c) we have EIW preparation in R4, at its hour 0 (having just been prepared). In d) it is possible to see the same sample after 5 days of preparation, showing that the stability of the material was maintained. 33

Figure 5. Bubble size distribution. (a) shows the diameter of the SB bubbles. (b) shows the size distribution of the EIW bubbles. 34

Figure 6. Comparison of the quality of the final material of the prepared formulations. In image a) the R4 EIW + PEC system, the foam has a uniform surface, without irregularities (ripples and unevenness). In b) the R3 EIW + AM preparation, showing an unevenness on the surface of the sample. 35

Figure 7. The graphs show the densities of the samples prepared in SB and EIW, with both biopolymers. Graphs (a) represent the densities prepared with SB in R4. (b) represent the densities of the prepared with SB, in R3. Graphs (c) is EIW prepared with R4 And (d) EIW in R3. 36

Figure 8. Strain stress curves of compression tests of lignocellulosic particle foams with three compression regimes: (a) elastic, (b) Plateau, (c) densification. 37

Figure 9. Graph of the compressive strength reached by the samples at 10% compression. The first line shows the samples prepared with SB, a) at R4. b) represents R3. The second line shows the samples that used EIW, in c) have R4. d) shows the R3. 38

Figure 10. The images show the behavior of the compressive strength curves for SB and EIW, all prepared in ratio 4. It is important to note that each curve represents a sample of tested solid foam. The SB curves are represented in the first column, a) being prepared with AM (R4 SB + AM). c) is prepared with PEC (R4 SB + PEC). The samples prepared with EIW are in the second column, B) with AM biopolymer (R4 EIW + AM). And d) with PEC (R4 EIW + PEC). 39

Figure 11. Images showing the behavior of the compressive strength curves of the samples prepared in reason 3. In the image, each curve represents a sample of tested solid foam. Curve a) shows the behavior of the sample prepared with SB + AM (R3 SB + AM). c) shows the same biomass but using the PEC biopolymer (R3 SB + PEC). The curves in column 2 show the formulations prepared with EIW, b) prepared with AM (R3 EIW + AM). And d) with PEC (R3 EIW + PEC). 40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomenclatura e especificações das amostras preparadas com RIE e BC.	9
Table 1. Composition of the aqueous dispersions used in the preparation of foams prepared at biomass/biopolymer ratios of 4 and 3. The quantities were defined based on previous work ¹²	25
Table 2. Nomenclature and specifications of samples prepared with EIW and SB.	26
Table 3. Chemical composition of the two biomasses used in this work, carried out at LNBR-CNPEM, following the "Rocha" methodology, adapted from TAPPI T204.	32

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO TEMA DE ESTUDO	1
1.1. Poluição ambiental provocada pelo uso indiscriminado de materiais plásticos	1
1.2. Biomassa vegetal	2
1.3. Desenvolvimento de materiais sustentáveis	3
2. HIPÓTESES	5
3. OBJETIVO	5
4. MATERIAL E MÉTODOS	5
4.1. Características da biomassa vegetal	5
4.2. Moagem da biomassa	6
4.3. Análise de composição química de biomassas	6
4.4. Microscopia óptica e determinação do tamanho de partículas	7
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	7
4.6. Determinação da massa molar dos biopolímeros por viscosidade	7
4.7. Preparo de espumas aquosas	8
4.8. Determinação do tamanho das bolhas e análise da drenagem	10
4.9. Preparo das espumas sólidas	11
4.10. Determinação da densidade das espumas sólidas	12
4.11. Resistência mecânica das espumas sólidas	13
5. REFERÊNCIAS	15
6. MANUSCRITO CIENTÍFICO	18
ABSTRACT	19
1. Introduction	20
2. Materials and Methods	23
2.1. Characterization of biomass and biopolymer samples	23
2.2. Morphological characterization of biomass particles	23
2.3. Chemical composition of biomass particles	24
2.4. Determination of the molecular weight of biopolymers	24
2.5. Preparation of aqueous foams	25
2.6. Bubble size and drainage assessment	26
2.7. Preparation of solid foams	26
2.8. Mechanical resistance	26

3. Results and discussion	27
3.1. Morphological analysis of the particles.....	27
3.2. Analysis of the chemical composition of biomass particles	31
3.3. Determination of the molecular weight of biopolymers by viscosity.....	32
3.4. Analysis of aqueous foams and drainage	32
3.5. Analysis of solid foams.....	34
3.6. Density of solid foams	35
3.7. Mechanical resistance of solid foams	36
4. Conclusion	40
5. Author contributions.....	41
6. Conflicts of interest	41
7. Acknowledgments	41
8. REFERENCES	43

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO TEMA DE ESTUDO

1.1. Poluição ambiental provocada pelo uso indiscriminado de materiais plásticos

Um dos mais complexos problemas ambientais da atualidade é a poluição oriunda do uso excessivo de material plástico, visto que o mesmo é um produto de baixo custo e versátil. Apesar de suas propriedades serem promissoras (leves, resistentes e baratos) a ponto de serem utilizadas em nível mundial, seu consumo resulta em elevado nível de poluição, uma consequência do descarte de seus resíduos que apresentam baixíssimas taxas de biodegradação (MARTINS, 2020). No cenário atual, a população global gera 350 Mt.p.ano (Milhões de tonelada por ano) de resíduos plásticos, dos quais 40% são oriundos de embalagens, como aquelas utilizadas para produtos de consumo alimentício e higiênico, por exemplo (PURCELL et al., 2023). A demanda da produção de plástico com embalagens é responsável por quase metade da produção global, com cerca de 140 Mt.p.ano, em que ~10% desta produção correspondem a materiais de poliuretano (PU) e poliestireno (PS) (GEYER; JAMBECK; LAM, 2017). Em comparação com outros países, o Brasil está em 4º como maior emissor de rejeito plástico do mundo, e na América do Sul, assume o topo do *ranking* (WWF, 2019).

Dentre os diversos tipos de embalagens descartadas estão as espumas plásticas, usadas em embalagens de alimentos e componentes frágeis. Esses materiais de estrutura leve são formados principalmente por PU e PS. Além de contribuírem para o acúmulo de rejeito plástico por não serem biodegradáveis, a baixa densidade das espumas plásticas torna os processos de coleta e reciclagem custosos e ineficientes (PURCELL et al., 2023). Diante dessa adversidade, surge a necessidade de se remodelar esse mercado, de modo a se buscar alternativas mais ecológicas para embalagens a partir de polímeros de origem natural. Assim, os estudos voltados para utilização de biomassa vegetal para desenvolvimento de materiais sustentáveis se tornam cada vez mais necessários e demandados.

Atualmente, na indústria brasileira, existem diversas atividades industriais que geram biomassa vegetal como resíduo final. Dentre essas, destacam-se o uso da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), fundamental na produção de açúcares, etanol, entre outros produtos, e o uso do eucalipto (*Eucalyptus grandis* W. Hill), fundamental na indústria de papel e celulose. Na cana-de-açúcar, o resíduo agroindustrial é chamado de ‘bagaço’ (BC), composto por celulose (40% de sua amostra), o qual é subutilizado na cogeração, porém pode ser refinado para a obtenção de produtos de maior valor agregado. Nesse sentido, a celulose do bagaço pode ser extraída para produção de bioetanol e nanoceluloses (MAHMUD; ANANNYA, 2021). O

amplo uso de eucalipto origina-se das indústrias de papel e celulose e de painéis de madeira. O subproduto gerado é nomeado de resíduo industrial de eucalipto (RIE), produzido na planta industrial principalmente durante processos de moagem, sendo considerada uma biomassa de baixo custo, rica em celulose (~ 47%) (GAO et al., 2016).

Neste estudo, ambos resíduos serão empregados no desenvolvimento de materiais leves renováveis, usufruindo as propriedades naturais de cada biomassa vegetal. A estrutura porosa do bagaço de cana-de-açúcar (BC) pode ser vantajosa para formar arcabouços (poros na estrutura do material) de baixa densidade, enquanto a resistência inerente do resíduo industrial de eucalipto (RIE) pode ser aproveitada para conferir estabilidade a espumas aquosas, estabelecendo uma estrutura rígida entre as bolhas (FERREIRA et al, 2023).

1.2. Biomassa vegetal

‘Biomassa vegetal’ é a definição de um material de origem vegetal, que pode ser gerado como resíduo por algumas indústrias, tais como as de produção de energia, papel e celulose, entre outras, oriundos de vegetais lenhosos e cultivo agrícola (CANTERO, 2019). A composição da biomassa vegetal é rica em celulose, essencial para a estrutura de paredes celulares que auxiliam na resistência mecânica das plantas (KUMAR, 2019). A celulose é um biopolímero orgânico, abundante e renovável, o qual tem sido muito estudado para isolamento de produtos de alto valor agregado, como os nanocristais (CNC) e nanofibrilas (CNF) de celulose (DUFRESNE, 2017).

Além da celulose, outros componentes abundantes na biomassa vegetal são a hemiceluloses e a lignina. A hemicelulose é responsável por auxiliar no entrelaçamento de microfibrilas de celulose, além de fortalecer a coesão de ambas as paredes celulares por meio de interações com a celulose e a lignina e, em sua maioria, é encontrada na parede celular primária da célula vegetal (PC1). A PC1 é formada quando a célula vegetal ainda está em crescimento, na forma de uma camada fina (1 a 3 μm de espessura) e flexível no envoltório celular. Sua composição consiste em celulose, hemiceluloses e lignina, além de uma alta quantidade de água (~65%), polissacarídeos e proteínas (RAVEN.; EVERT; EICHHORN, 2014). A lignina assume papel principal em fornecer rigidez para as estruturas celulares a partir da reticulação de polissacarídeos, e é majoritariamente encontrada na parede celular secundária (PC2). Para que a PC2 se desenvolva, é necessário que a PC1 cesse o seu crescimento, se apresentando em uma camada espessa e rígida. Em sua composição, encontra-se celulose, hemiceluloses e

lignina (de maneira mais abundante do que em PC1), com uma menor quantidade de água e quando comparado a PC1 (KIM; CHUNG, 2024)

O Brasil é o maior produtor mundial da espécie *Sacharaum officinarum* L. (cana-de-açúcar), planta pertencente à família botânica Poaceae, cultivada principalmente em clima tropical e que foi introduzida no Brasil no período colonial. A cana-de-açúcar apresenta inflorescências na forma de espiga, com crescimento do caule em colmos, suas folhas com lâminas de sílica em suas bordas e bainhas abertas, em que a epiderme da nervura principal é uniestratificada e lignificada em ambas as faces (BISON et al., 2012; MARAFON, 2012). Essa espécie possui mecanismo concentrador de carbono (C) inorgânico, tecnicamente denominado ciclo ‘C₄’ ou Ciclo Hatsch-Slack’, o qual precede o ciclo carboxilativo ‘Calvin-Benson’. Esta adaptação permite que a cana-de-açúcar atinja uma elevada taxa de fotossíntese, prosperando em condições de luz solar prolongada e temperaturas elevadas. A cana-de-açúcar é utilizada na produção de sacarose e se apresenta como biomassa fresca com cerca de 70% de composição hídrica (MARAFON, 2012).

A espécie vegetal *Eucaliptus grandis* W. Hill (eucalipto) pertencente à família botânica Myrtaceae e possui como centro de origem o continente da Oceania, com preferência para climas tropicais (EMBRAPA, 2023; EMBRAPA 2021). Trata-se de uma espécie que pode apresentar vasos xilemáticos pouco numerosos, dispostos em cadeias oblíquas somente em algumas áreas, grande número de vasos isolados; parênquima paratraqueal vasicêntrico a aliforme escasso envolvendo parcial ou totalmente os vasos, confluyente quando os vasos estão em cadeia (FILHO, 1985). Essa espécie não possui mecanismo concentrador de carbono (C) inorgânico que precede o ciclo carboxilativo ‘Calvin-Benson’. O eucalipto é uma espécie arbórea, empregada principalmente na produção de polpa de celulose e um dos seus subprodutos mais abundantes é a casca, que desprende da árvore conforme o seu crescimento (ELLI et al., 2020; GAO et al., 2016).

1.3. Desenvolvimento de materiais sustentáveis

Uma nova temática para utilização de biomassas se enquadra na produção de materiais leves, caracterizados por exibirem estruturas de baixíssima densidade aparente, com uma fase gasosa (ar) dispersa em um meio sólido. Os materiais leves são categorizados de acordo com seu método de preparo em (i) aerogel, sólido microporoso formado por secagem supercrítica de um gel; (ii) criogel, material proveniente de um gel congelado com fase dispersa removida por sublimação a vácuo (liofilização) e; (iii) espuma, gerada a partir de uma dispersão aquosa com

alta proporção de gás (em formato de bolhas) por volume, que pode ser uma dispersão líquida, sólida ou em gel (FERREIRA; CRANSTON; REZENDE, 2020; IUPAC, 2009).

Os materiais leves renováveis podem ser produzidos a partir de nanopartículas de biomassa, tais como as CNFs e CNCs. Apesar das CNFs e CNCs serem consideradas materiais sustentáveis, bem como as técnicas de liofilização e secagem supercrítica serem eficazes para produção laboratorial, ao avaliarmos em âmbito de escalonamento, as técnicas supracitadas se tornam uma rota de obtenção inviável, visto que seu preparo dispõe de um elevado consumo de energia e de água no isolamento de nanoceluloses e na secagem por técnicas especiais (FERREIRA et al., 2023). Nesse sentido, é necessário estudar uma nova abordagem com vistas a uma rota sustentável e passível de escalonamento, o que motiva o aprofundamento no estudo dos materiais leves. Esses materiais renováveis apresentam características promissoras para a substituição de materiais leves plásticos, tais como baixa densidade ($0,0002$ a $0,49 \text{ g.cm}^{-3}$), alta área superficial (1 a $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), comprovada capacidade de atuar no isolamento térmico e absorção de energia mecânica e/ou ondas sonoras (FERREIRA et al., 2023). Para serem passíveis de aplicar em materiais cotidianos, como embalagens e materiais de construção civil, as rotas de obtenção de baixo custo visam utilizar técnicas de secagem em estufas e fornos (FERREIRA et al., 2021; REZENDE et al., 2011).

Uma maneira interessante para produzir materiais porosos de celulose com secagem ambiente (sem aplicação de vácuo ou pressão) é utilizar a formação com espuma (*foam-forming*) de fibras ou celuloses refinadas e um surfactante. Neste tipo de preparo, há a incorporação de bolhas de ar no sistema por agitação mecânica, formando uma espuma aquosa com material celulósico, que então pode ser conduzida para uma secagem com aquecimento. A estrutura leve do material é obtida a partir do desenvolvimento de bolhas de ar no material, formando poros que podem variar seu tamanho em micrômetros e milímetros no material seco final (BURKE et al, 2019). Para sistemas com celuloses refinadas, como polpas de celulose, alguns estudos, como o de TIMOFEEV et al. (2016, p. 1211-1213), realizaram testes diferentes modelos de secagem de espumas, tais como, estufas, fornos com radiação infravermelha e com jatos de ar quente. Dentre essas, a secagem em estufa se apresenta de forma promissora, pois realiza a secagem de maneira uniforme, sob condições de temperatura entre 60 e $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 24 horas. Além disso, taxas elevadas de secagem foram testadas ($150 \text{ }^{\circ}\text{C}$), porém os resultados mostraram a degradação do surfactante, o que afeta a estrutura das bolhas durante a secagem (TIMOFEEV et al., 2016; HJELT et al., 2022).

A fim de eliminar etapas de refino da biomassa vegetal, um estudo recente aplicou partículas de madeira não-refinada na síntese de espumas (FERREIRA et al., 2023). Para realizar o processo de secagem, a espuma aquosa precisa ser estável, de modo que ocorra estabilidade controlada pela adesão partícula-partícula no material aquoso, mas, principalmente, no material seco. Para promover estabilidade, emprega-se o polímero acetato de polivinila (PVA), o qual gerou espumas aquosas que preservam sua estrutura durante a secagem em estufa. As espumas de partículas de madeira e PVA apresentaram baixa densidade e baixa condutividade térmica, consideradas promissoras para aplicações no isolamento térmico em construção civil (FERREIRA et al., 2023). Com vistas à contribuir com o aprimoramento sustentável a esse tipo de material, nossa pesquisa propõe o uso de resíduos agro-industriais (BC e RIE) e biopolímeros amido e pectina como alternativas renováveis ao PVA.

2. HIPÓTESES

O nosso teste de hipóteses considerou as seguintes situações:

Hipótese de nulidade (H0): Não é possível desenvolver espumas sólidas provenientes de uma rota sustentável e econômica, utilizando biomassa vegetal incorporada com biopolímeros na secagem na estufa. Se caso a ‘H0’ for rejeitada, adotaremos a hipótese alternativa (H1).

Hipótese alternativa (H1): É possível desenvolver espumas sólidas provenientes de uma rota sustentável e econômica, utilizando biomassa vegetal incorporada com biopolímeros em secagem na estufa.

3. OBJETIVO

Desenvolver espumas sólidas a partir de partículas de biomassa vegetal residual não-refinada com incorporação de biopolímeros (amido e pectina) a fim de relacionarmos a estabilidade do material com sua composição, e caracterizá-lo quanto à densidade, resistência mecânica e estrutura.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Características da biomassa vegetal

Na etapa inicial do presente estudo foram empregadas duas biomassas lignocelulósicas oriundas do bagaço de *Saccharum officinarum* L., popularmente conhecido como bagaço de cana-de-açúcar (BC), assim como o resíduo industrial de *Eucalyptus grandis* W. Hill,

popularmente conhecido como resíduo industrial de eucalipto (RIE), ambos fornecidos pelo Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR), pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O BC foi disponibilizado ao LNBR-CNPEM por uma usina padrão de primeira geração do Estado de São Paulo, enquanto o RIE foi obtido pelo mesmo laboratório por meio da empresa PelletBraz[®], localizada no município de Porto Feliz/SP. Nas formulações das espumas, os biopolímeros utilizados foram o amido (amido solúvel PA-ACS Synth), pectina de baixo grau de metoxilação ($M_w = 170000 \text{ g.mol}^{-1}$, CPKelco) e dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich). As dispersões e espumas aquosas foram preparadas com água deionizada.

4.2. Moagem da biomassa

O BC foi moído em um moinho de impacto cruzado (SK 300, Retsch) com variação do tamanho das peneiras seriado entre 6 mm para 1 mm (inicialmente) e, ao final, em 0,5 mm. O RIE foi previamente moído em um moinho de facas.

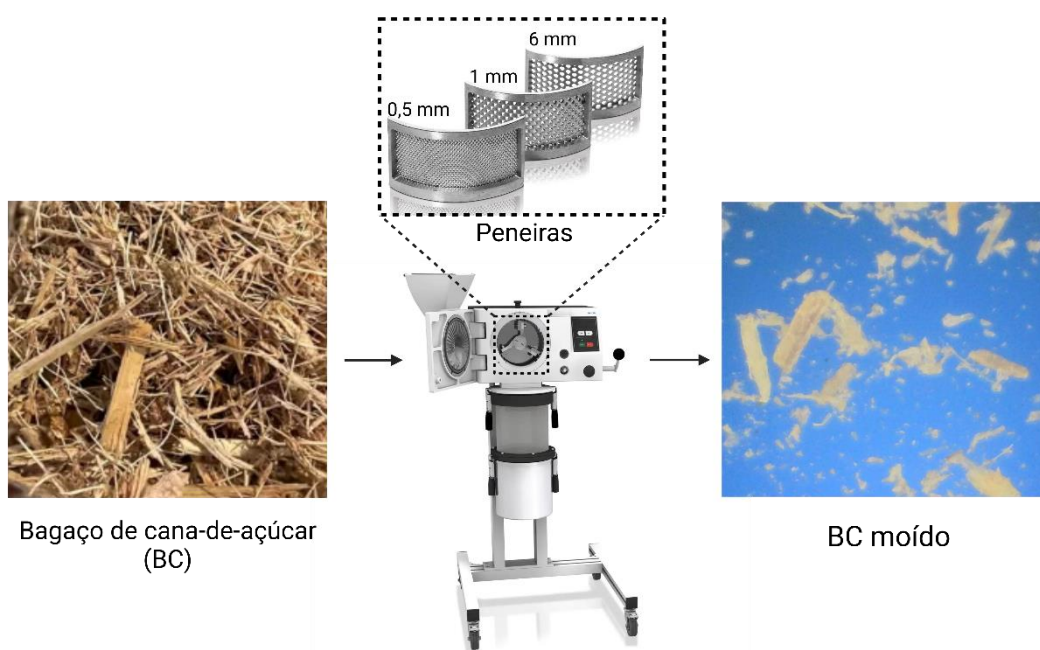


Figura 1. Processo de moagem do bagaço de cana-de-açúcar em um moinho de impacto cruzado (SK 300, Retsch).

4.3. Análise de composição química de biomassas

A determinação da composição química das biomassas foi realizada no Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR-CNPEM), seguindo o método intitulado “Rocha” adaptado da norma TAPPI T204 (SLUITER et al., 2016). Em resumo, o teor de extrativos foi avaliado pela remoção utilizando ciclo-hexano e etanol na proporção 1:1 e, posteriormente, água. Para a

quantificação dos carboidratos, as amostras foram hidrolisadas em ácido sulfúrico 72% (m/m) e as alíquotas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), quantificados os monômeros de glicose, xilose, arabinose, o dímero celobiose e os produtos de degradação (ácido fórmico, acético, HMF e furfural). A lignina total foi determinada pela soma das frações insolúvel e solúvel, avaliadas por medida gravimétrica do sólido após hidrólise e espectroscopia UV-Vis, respectivamente. O teor de cinzas foi determinado por calcinação após a hidrólise.

4.4. Microscopia óptica e determinação do tamanho de partículas

As biomassas previamente moídas foram subdivididas em pequenas porções, as quais foram preparadas e montadas sobre lâminas de vidro. Posteriormente, as amostras foram encaminhadas para análise microscópica com a captura das imagens realizada por meio de um microscópio óptico (modelo WIFI Digital Microscope, TTA7). Para a determinação do tamanho das partículas as imagens obtidas foram importadas para o *software* ImageJ®. Em cada imagem foram avaliadas entre 10 e 26 partículas, até obter total de, no mínimo, 100 partículas analisadas para cada amostra de biomassa.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As partículas de biomassa foram coladas a um *stub* com fita de carbono para análise da morfologia de superfície. Essas partículas foram congeladas em nitrogênio líquido e, em seguida, seccionadas superficialmente e transversalmente (cortes transversais, CT). Ambas as amostras (superficial e transversal) foram submetidas a um recobrimento com uma camada condutiva de AuPd (Leica ACE 600®) de espessura de 10 nm, usando um estágio de movimento rotacional. As imagens foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, MEV (Quanta 650 FEG, FEI®), operando a 5 kV com spot size 4.0.

4.6. Determinação da massa molar dos biopolímeros por viscosidade

As massas molares dos biopolímeros foram determinadas por medidas de tempo de escoamento em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske 150 (diâmetro de capilar 0,78 mm) (MASUELLI, 2011). Para as medidas com a pectina, uma solução estoque foi preparada, com 2,5 g deste biopolímero em 200 mL de água deionizada mediante agitação magnética por um período de 24 h. Após o preparo, a solução estoque foi diluída em água deionizada para obtenção de soluções em concentrações entre 0,15 e 0,60%. Para as medidas com o amido, o

biopolímero foi solubilizado em solução aquosa de dimetilsulfóxido (DMSO) 90%. O solvente foi preparado em um frasco de vidro (250 mL) com 15 g de água destilada para 135 g de DMSO. Logo, a solução estoque foi preparada com 0,8% de amido em solução de DMSO 90%, solubilizado em temperatura ambiente sob agitação magnética. Para as medidas, a solução estoque foi diluída em diferentes concentrações, entre 0,15 e 0,60 % de amido em DMSO 90%. Para as medidas de tempo de escoamento, o viscosímetro, as soluções e os solventes (água e DMSO 90%) foram mantidos a 21,5 °C, em um banho termostático. As amostras foram transferidas ao viscosímetro e o tempo de escoamento de cada solução e solvente foi determinado, utilizando-se um cronômetro digital. As medidas foram realizadas cinco vezes para cada amostra, de modo que a média aritmética dos intervalos de tempo foi considerada no cálculo da massa molar. A massa molar viscosimétrica média (M_w) foi calculada por meio da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (Equação 1), a qual depende da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e das constantes 'K' e 'a'. Para a pectina dissolvida em água deionizada, os valores das constantes 'K' e 'a' são iguais a 0,0242 e 0,8232, respectivamente (FERREIRA; REZENDE, 2018). Para o amido, foram usadas as constantes $1,18 \times 10^{-3}$ e 0,89 (MUSUELLI, 2011). A $[\eta]$ de cada biopolímero foi determinada a partir das relações entre os tempos de escoamento da solução e do polímero, extrapolando as curvas de viscosidade reduzida para a concentração zero, conforme a literatura (KULICKE; CLANSEN, 2004).

$$[\eta] = KM_w^a \quad (1)$$

4.7. Preparo de espumas aquosas

Para a preparação das espumas aquosas, os biopolímeros amido e pectina foram dissolvidos em água, de maneira que suas quantidades foram aferidas no cálculo da razão de biomassa/biopolímero, conforme descrito em um trabalho prévio (FERREIRA et al., 2023). O volume total de água para o preparo das amostras contendo RIE e BC foi fracionado em duas partes iguais: uma fração para a dissolução dos biopolímeros e a outra destinada ao intumescimento das partículas de biomassa. Com o intuito em se garantir a umidificação das partículas de biomassa até o momento de uso, as mesmas permaneceram submersas em água e mantidas em béqueres à temperatura ambiente. A nomenclatura dos sistemas desenvolvidos para a obtenção das espumas aquosas encontra-se descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Nomenclatura e especificações das amostras preparadas com RIE e BC.

Biomassa	Nome da Amostra	Razão	Biopolímero
RIE	R4 RIE + AM	4	Amido
	R4 RIE + PEC	4	Pectina
	R3 RIE + PEC	3	Pectina
	R3 RIE + AM	3	Amido
BC	R4 BC + AM	4	Amido
	R4 BC + PEC	4	Pectina
	R3 BC + PEC	3	Pectina
	R3 BC + AM	3	Amido

Na dissolução do amido, o béquer contendo a solução de biopolímero foi mantido sob aquecimento em banho de água, com temperaturas na faixa de 60 e 70 °C, e posto em agitação mecânica (agitador magnético, AC Eletrotécnica[®]) durante 2 h, até a obtenção de uma solução translúcida. Para a dissolução da pectina, o biopolímero foi adicionado em água em pequenas frações, a fim de facilitar sua incorporação em água, visto que a viscosidade da pectina é significativamente alta. Após a adição do biopolímero, o sistema de pectina em água também se manteve em agitação por um período de 2 h. Finalizada a dissolução dos biopolímeros e entumescimento das biomassas, o surfactante SDS é adicionado ao béquer do biopolímero, sendo previamente dissolvido. Na sequência, a solução biopolímero + SDS é colocado no mesmo béquer que a biomassa, e esse béquer é encaminhado para agitação mecânica, onde ocorrerá a incorporação de bolhas de ar (Figura 2).

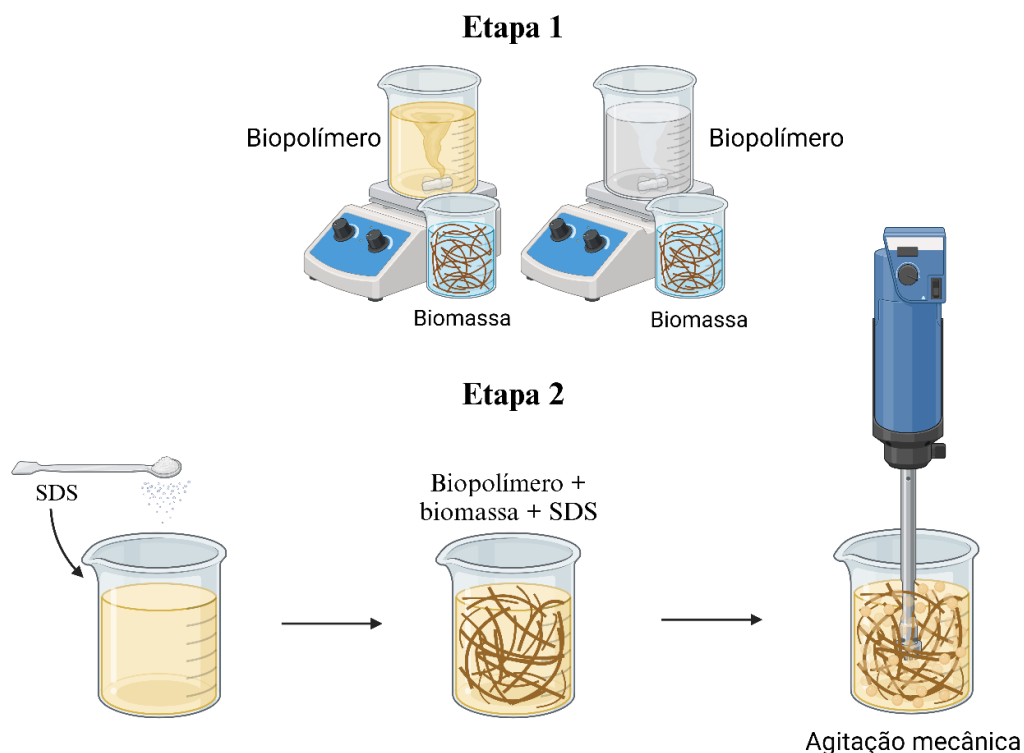


Figura 2. Etapas da produção das espumas, em que a etapa 1 representa a dissolução dos biopolímeros e entumescimento da biomassa vegetal. Na etapa 2, ocorre uma breve dissolução do SDS no biopolímero, e na sequência a adição das biomassas no mesmo béquer, o qual é encaminhado para agitação mecânica.

4.8. Determinação do tamanho das bolhas e análise da drenagem

Antes de encaminhar as espumas para secagem, uma pequena amostra da espuma foi coletada, ainda em sua fase aquosa, para realizar a mensuração do tamanho das bolhas formadas após a agitação. A amostra foi montada sobre uma lâmina de vidro e direcionada para análise em microscópio ótico (WIFI Digital Microscope, TTAKA7[®]), como exemplificado na Figura 3. Para medir o tamanho das bolhas, o *software* ImageJ[®] foi utilizado, seguindo critérios de boa visualização para análise do diâmetro das bolhas. Além disso, uma fração da espuma aquosa foi separada e disposta em tubo para centrifuga tipo Falcon para o monitoramento da drenagem ao longo do tempo.

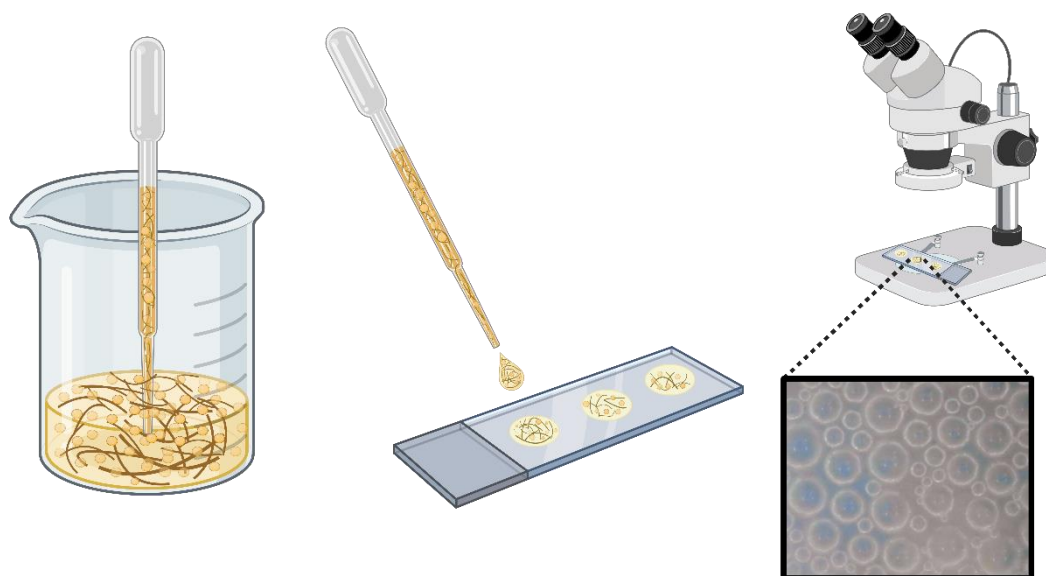


Figura 3. Procedimento para visualizar os tamanhos das bolhas formadas durante a incorporação de ar na espuma aquosa.

4.9. Preparo das espumas sólidas

Finalizada a etapa de agitação para incorporação de ar, as espumas aquosas foram transferidas para um molde de silicone (33 x 33 mm, 15 mm altura, cerca de 17 mL em cada divisão). Na transferência para o molde, o volume da espuma foi disposto uniformemente, ocupando toda a cavidade do molde para que, em sequência, o molde fosse levado para a secagem a estufa (515-C, Fanem) a 60 °C por 20 - 24 h, onde as espumas aquosas passaram a ser sólidas (TIMOFEEV et al., 2016). O esquema abaixo representa esta etapa do preparo das espumas (Figura 4).

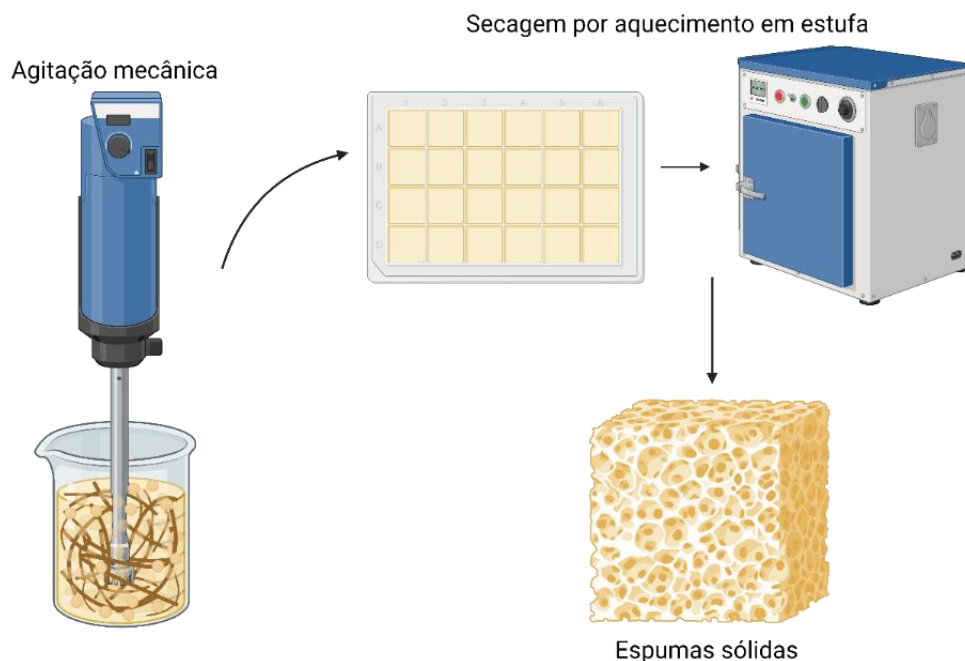


Figura 4. Após a incorporação das bolhas de ar, as espumas aquosas são postas em um molde de silicone e levadas para secagem por aquecimento na estufa. Após a secagem, obtemos a espuma sólida.

4.10. Determinação da densidade das espumas sólidas

Após a secagem, as espumas foram retiradas dos moldes de silicone e suas dimensões e massas foram aferidas. As medidas de comprimento, largura e altura foram medidas utilizando-se um paquímetro digital (300 mm ECA799A, Starrett®). Para obter o valor da densidade, ao menos três medições de cada dimensão (altura x comprimento x largura) foram realizadas, obtendo-se uma média para a determinação do volume aparente (Figura 5). Assim, ao se determinar a massa da espuma em uma balança analítica, a densidade foi calculada a partir da razão de massa pelo volume aparente, conforme a literatura (FERREIRA; REZENDE, 2018).

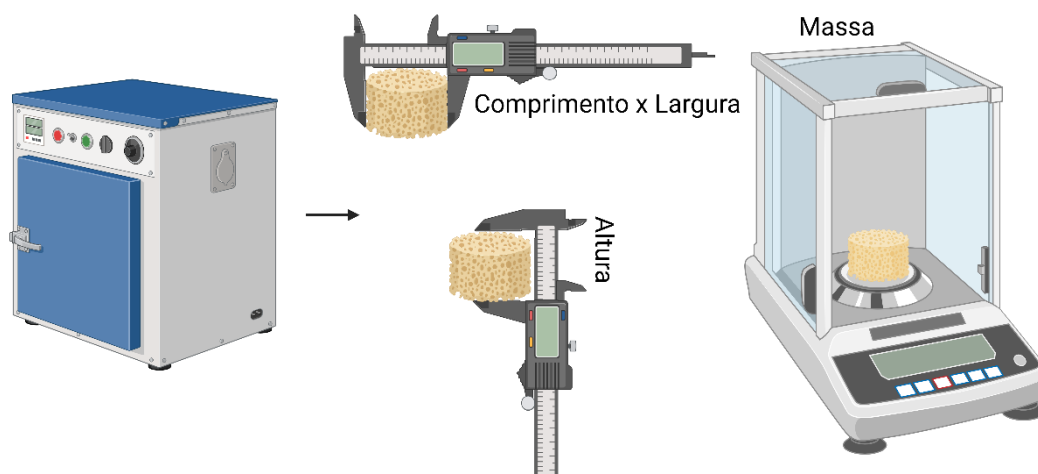


Figura 5. Na espuma sólida, são medidos os valores de comprimento, largura, altura e massa, como demonstra a figura acima. Com esses valores, a densidade aparente da espuma sólida é calculada.

4.11. Resistência mecânica das espumas sólidas

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina de ensaio universal (DL-2000, Emic®). Para os testes foram utilizadas uma célula de carga com capacidade de 5000 N e velocidade de compressão de $1,3 \text{ mm.min}^{-1}$, de acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D695-15 (ASTM D695-45, 2022). Cada amostra passou pela compressão de até 80%, sendo que a força compressiva foi determinada para compressão de 10%, de acordo com a ASTM D1621-16 (ASTM D1621-16, 2023). Cinco amostras de cada tipo de espuma foram submetidas a compressão (Figura 6) e suas curvas foram avaliadas quanto a apresentação dos três estágios da compressão (elástico, platô e densificação) conforme descrito na literatura (FERREIRA et al., 2021).

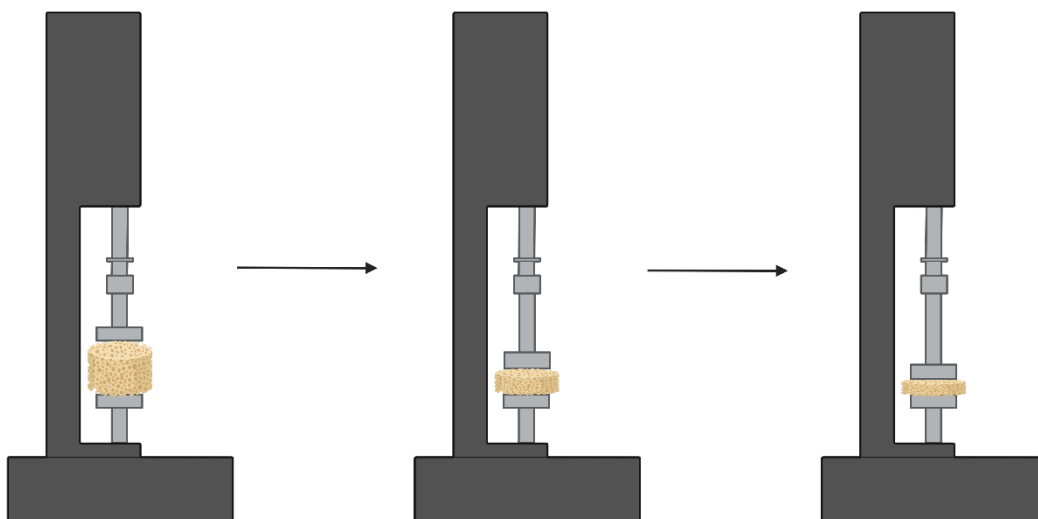


Figura 6. A figura representa o processo do teste de compressão na espuma sólida. O teste consiste em realizar, de maneira literal, a compressão das espumas, para sejam obtidos os valores de tensão (em MPa) necessários para deformar o material.

5. REFERÊNCIAS

ASTM D695-45. **Test method for compressive properties of rigid plastics**. *ASTM International*, 2022. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D695-15>>.

ASTM D1621-16 ASTM D1621-16. **Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics**. *ASTM International*, 2023. Disponível em: <https://www.astm.org/d1621-16.html>.

BISON, J. V. S. et al. **Caracterização anatômica da lâmina foliar de quatro genótipos de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp. - Poaceae)**. 19^a RAIBT, 2012.

Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. WWF, 04 de março 2019. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>.

BURKE, S. R. et al. **Properties of lightweight fibrous structures made by a novel foam forming technique**. *Cellulose*, v. 26, n. 4, p. 2529–2539, mar. 2019.

CANTERO, D. et al. **Pretreatment Processes of Biomass for Biorefineries: Current Status and Prospects**. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 10, n. 1, p. 289–310, 7 jun. 2019.

DUFRESNE, A. **Celulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites**. *Currente Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 29, p. 1-8, mai. 2017.

ELLI, E. F.; SENTELHAS, P. C.; BENDER, F. D. Impacts and uncertainties of climate change projections on Eucalyptus plantations productivity across Brazil. **Forest Ecology and Management**, v. 474, p. 118365, out. 2020.

EMBRAPA. **Clima e solo**, dez. 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/eucalipto/pre-producao/escolha-do-material-genetico/clima-e-solo>>.

EMBRAPA. **Eucalipto**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/florestas/eucalipto#:~:text=O%20g%C3%AAnero%20Eucalyptus%20%C3%A9%20origin%C3%A1rio,introdu%C3%A7%C3%A3o%20do%20eucalipto%20no%20Brasil>>.

FERREIRA, E. S et al. **Fundamentals of cellulose lightweight materials: bio-based assmblies with tailored properties**. *Materials Advances*, v. 23, n. 10, p. 3542–3568, 21 maio 2021.

FERREIRA, E. S. et al. Insulative wood materials templated by wet foams. **Materials Advances**, v. 4, n. 2, p. 641–650, 2023.

FERREIRA, E. S.; REZENDE, C. A. **Simple Preparation of Cellulosic Lightweight Materials from Eucalyptus Pulp**. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 11, p. 14365–14373, nov. 2018.

FILHO, M. T. **Estrutura anatômica da madeira de oito espécies de eucalipto cultivadas no brasil.** IPEF, n. 29, p.25-36, abr. 1985.

GAO, P. et al. **Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization.** Energy, v. 97, p. 238–245, fev. 2016.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. **Production, use, and fate of all plastics ever made.** Science Advances, v. 3, n. 7, p. e1700782, 7 jul. 2017.

HJELT, T. et al. **Foam forming of fiber products: a review.** Journal of Dispersion Science and Technology, v. 43, n. 10, p. 1462–1497, ago. 2022.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology: gold book.** Ed. 2.1.0. por M. Nie; J. Jirat; B. Kosata; A. Jenkins; A. McNaught. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.

KIM, S.; CHUNG, H. **Biodegradable polymers: from synthesis methods to applications of lignin- graft -polyester.** Green Chemistry, v. 26, n. 21, p. 10774–10803, set. 2024.

KULICKE, W. M., CLASEN, C. **Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes.** Journal of the American Chemical Society, v. 126, n.34, 2004.

KUMAR GUPTA, P. et al. **An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications.** Cellulose, 2019.

MAHMUD, MD. A.; ANANNYA, F. R. **Sugarcane bagasse - A source of cellulosic fiber for diverse applications.** Heliyon, v. 7, n. 8, p. e07771, ago. 2021.

MARAFON, A. C. **Análise Quantitativa de Crescimento em Cana-de- açúcar: uma Introdução ao Procedimento Prático.** EMBRAPA, v.168, p. 1678-1953, dez. 2012.

MARTINS, M. F. S. **Poluição por plástico: a crise ambiental e as políticas europeias e nacionais.** NOVAFCSH, jun. 2020.

MASUELLI, M. A. **Viscometric study of pectin. Effect of temperature on the hydrodynamic properties.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 48, n. 2, p. 286–291, mar. 2011.

PURCELL, J. et al. **Plastic pollution: pathways to net zero.** Credit Suisse Center for Sustainability, 2023.

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN, S.E. **Raven/Biologia Vegetal.** 8a ed. Rio de Janeiro: Ediora Guanabara Koogan, 876p, 2014.

REZENDE et al. **Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility.** Biotechnology for biofuels, v. 4, n. 54, nov. 2011.

SLUITER, J. B. et al. **Evaluation of Brazilian Sugarcane Bagasse Characterization: An Interlaboratory Comparison Study.** Journal of AOAC INTERNATIONAL, v. 99, n. 3, p. 579–585, mai. 2016.

TIMOFEEV, O. et al. **Drying of foam-formed mats from virgin pine fibers.** Drying Technology, v. 34, n. 10, p. 1210–1218, jul. 2016.

6. MANUSCRITO CIENTÍFICO

Conforme estabelecido pelo Projeto Pedagógico do Curso de Bacharelado em Ciências Biológicas (PPC, 2016 – *link* de acesso: https://www.lagoadosino.ufscar.br/cursos/arquivos/ppcs/ppc_ciencias-biologicas_2019_03.pdf), no item ‘9.4.2. Regulamento do Trabalho de Conclusão de Curso’, subitem ‘9.4.2.1. Da Organização’ estabelece que o TCC “*será um trabalho acadêmico de produção orientada, o qual poderá ter tema inédito ou advir de pesquisa realizada pelo discente, no âmbito de sua Iniciação Científica. De modo a possibilitar a integração das atividades de consolidação da formação, o estudante poderá, ainda, elaborar uma monografia a partir de situações-problema que porventura vivencie na instituição na qual esteja realizando seu estágio.*”.

Considerando o entendimento acima, redigimos o presente TCC na modalidade ‘artigo original de pesquisa’ com os atuais avanços intelectuais e técnicos, conforme as normas de publicação do periódico científico ‘Green Chemistry’ (<https://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/green-chemistry/>).

RENEWABLE FOAMS PREPARED FROM UNREFINED BIOMASS WASTES AND BIOPOLYMERS

Victoria Barros Pinheiro da Silva^{a,b}, Daniel Baron^a, Elisa Silva Ferreira^b.

^aLaboratory of Biochemistry and Plant Physiology, Natural Science Center (CCN), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Lagoa do Sino *campus*, ZIP Code 13290-000, Buri - São Paulo State, Brazil.

^bBrazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano), Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), Zip Code 13083-100, Campinas - São Paulo State, Brazil.

Author for correspondence: elisa.ferreira@lnnano.cnpem.br

HIGHLIGHTS

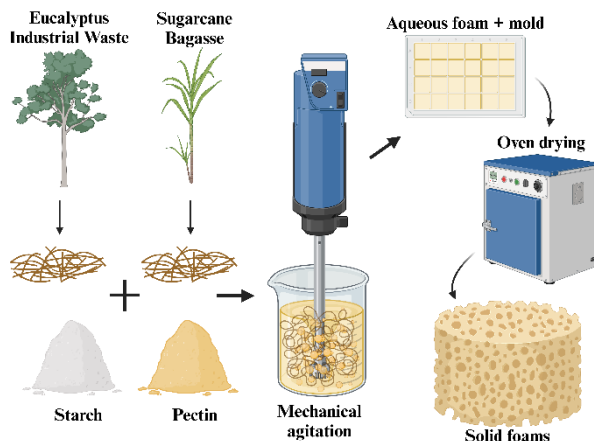
- Development of a green route to build lightweight materials with agro-industrial wastes
- Characterization of sugarcane bagasse and eucalyptus industrial wastes
- Unrefined lignocellulosic particles assembled as low-density scaffolds using aqueous foams
- Renewable foams with compressive strength equivalent to plastic foams

ABSTRACT

As plastic waste continues to accumulate on our planet, there is an urgent need to explore sustainable materials that have the structure and strength to make them as viable as petroleum-based materials. The need has spurred the development of renewable solutions, particularly solid foams, created through sustainable and economical processes using biomass waste. We propose the use of two abundant agro-industrial wastes: sugarcane bagasse and eucalyptus industrial wastes, applied as unrefined biomass particles in renewable foams. The particles were organized as lightweight frameworks using aqueous foams. In these materials, we investigated whether incorporating biopolymers (pectin and starch) can enhance the material's stability and improve the adhesion between particles. The bubbles within aqueous foams were key to forming a network of pores, which critically influenced the material's overall density. The presence and size of these pores directly lead to variations in density, thereby equipping the material with specific characteristics essential for its intended application. The solid foams exhibited low density (0.08 to 0.26 g.cm⁻³) and compression strength between 0.08 and 0.27 MPa. The mechanical performance of the solid foams revealed typical curves of lightweight materials, with low-stress regimes for small deformations and high stress for deformations greater than 40%. Among the systems tested (varying biomass, biopolymers and the ratio between them), starch-based foams were the most resistant, providing compressive strength of up to 0.27 MPa. The mechanical resistance, along with the green aspects, indicate that the foams

formed by lignocellulosic particles and biopolymers are promising candidates for replacing plastic foams in packaging applications.

Keywords. Eucalyptus wastes, foams, sugarcane bagasse, oven-drying, eco-friendly.



Graphical abstract (Table of contents).

1. Introduction

Plastics are among the most widely used synthetic materials in the world today. Plastic materials are classified as synthetic because they are not naturally obtained, but rather produced from natural components that undergo physical-chemical processes. These materials are derived from petroleum, a non-renewable component and, therefore, a finite resource¹. Despite its promising characteristics (lightness, low cost and low price), its use has led to major environmental damage due to its high consumption. It is known that the degradation of ordinary plastic (derived from non-renewable sources) in the environment can take more than 600 years, which leads us to think that the first plastic produced in the world is somewhere on our planet². Brazil is the country with the 4th largest production of plastic waste in the world, and is the largest producer of this waste in South America².

This market needs to be reshaped to find environmentally friendly substitutes for plastics. The search to replace plastic materials is urgent in order to reduce the impact on nature, both in terms of production and the return of this material to the environment when it is discarded. One approach that is gaining momentum is the search for polymers of natural origin, known as biopolymers, such as cellulose, a biopolymer that is abundant in nature, non-toxic, low-cost and biodegradable. Biopolymers are a positive alternative as they are extracted from renewable sources^{3,4}.

A promising new application for biopolymers is the production of lightweight materials, which have a gaseous phase dispersed in a solid medium. Renewable lightweight materials are

usually composed of refined celluloses, such as cellulose fibers, cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs). Cellulose-based materials have promising characteristics, such as porosity, low density (0.0002 to 0.49 g/cm³), the ability to act as thermal insulation, absorb mechanical energy and/or sound waves. These materials can be classified according to their preparation route as follows (i) aerogels, which are microporous solids obtained by supercritical drying; (ii) cryogels, materials formed by freezing the liquid phase of a gel, followed by removal of the frozen phase by vacuum sublimation (freeze-drying); and (iii) foams, which are created from aqueous dispersions containing a large volume of gas in the form of bubbles and can exist as liquid, solid or gel dispersions^{5,6}.

Despite the good performance of cellulose-based lightweight materials, their production is still limited by costs. The isolation of refined celluloses involves long routes, and the preparation of a lightweight material requires special techniques, such as freeze-drying and supercritical drying, which are effective at the laboratory level but not when it comes to scaling up to production⁷. To be able to be implemented in everyday materials (applications for packaging and insulation in construction), it is necessary to develop lightweight cellulose materials at a low cost. One way of making the production of lightweight cellulosic materials viable is to use foaming to shape a porous structure in a dispersion of cellulose pulp or nanocellulose and surfactants (which help to form air bubbles in the liquid phase). In this preparation, the dispersion undergoes mechanical agitation to incorporate air bubbles into the aqueous foam. When sufficiently stable, the aqueous foam can be dried by heating in an oven to obtain the dry foam⁵. The porosity and low density of these foams are obtained from the air bubbles present in the precursor dispersion that originate pores with sizes ranging from a few micrometers to millimeters^{8,9}.

In the past decade, different drying models were tested, such as conventional ovens and the use of infrared radiation (IR) and hot air jets¹⁰. Drying using the IR technique has shown promise for drying grains, as it penetrates the grains. However, in the case of foams, IR may cause the foam to shrink¹¹. Oven drying looks promising, as it dries foams uniformly, under temperature conditions between 60 and 105 °C, for 24 hours. In addition, higher drying rates were tested (150 °C), but the results were not promising, as the surfactant is degraded, which affects the structure of the bubbles during drying⁹. Thus, typical oven-drying at relatively low temperatures (60 to 105 °C) remains as the more appropriate technique for drying cellulose foams. To make renewable lightweight materials more sustainable, biomass can be directly applied in its natural state without any form of refinement. This approach was recently

introduced by combining raw wood particles and polyvinyl alcohol (PVA), assembled by foam-forming¹². Here, we aim to further encompass sustainable aspects using abundant biomasses available in industry in combination with biopolymers.

Currently, two types of plant biomass are abundantly generated as wastes from industrial activities in Brazil: eucalyptus (*Eucalyptus grandis* W. Hill Ex Maiden) and sugarcane (*Saccharum officinarum* L.). The waste derived from eucalyptus is called eucalyptus industrial waste (EIW), mainly produced during milling processes in the pulp and paper industry. This material is rich in cellulose (~ 47%) and currently underutilized in cogeneration. In sugarcane, its residue is called sugarcane bagasse (SB), generated as a solid waste in the sugarcane juice extraction for sugar and ethanol production. SB is also rich in cellulose (40%) and can be applied in bioethanol processes, but it is mainly sent to cogeneration¹³.

Sugarcane species belong to Poaceae family, noted for its 'C4' photosynthetic system¹⁴²⁰. This adaptation allows sugarcane to achieve a high rate of photosynthesis, thriving in extended sunlight and high temperatures. Notably, its internal mass composition contains a significant amount of water, at approximately 70%¹⁵. Externally, the “bark” of the sugarcane contains longer and thinner fiber bundles, while the interior consists of shorter fibers¹⁴. In the agroindustry, mostly of the soluble compounds are removed in the process of extraction from the juice, reducing the extractive content of SB to 5%¹⁶. The sugarcane industry generates, on average, approximately 10 tons of sugarcane bagasse per hectare¹⁷, being an abundant source to produce bio-based materials.

Eucalyptus species belong to Myrtaceae family, possesses C₃ plant¹⁸. Plant biomass is produced from the net assimilation of inorganic carbon from the atmosphere (“oxidized carbon”), which will be converted into organic matter (“reduced carbon”) through ‘photochemical pathway’ (acyclic and cyclic electron transport in the chloroplast membrane) and ‘biochemical pathway’ (light reactions in the chloroplast and carboxylation reaction in the chloroplast stroma) of plants. This characteristic promotes the formation of anatomical tissues that are essential for plant survival, such as covering, filling and vascular conduction tissues. The Eucalyptus genus is the most widely planted timber tree in the world, producing various by-products, such as EIW, from industrial milling operations, and bark, which naturally falls from the tree during maturation^{19,20}.

Here, SB and EIW will be applied in the preparation of lightweight materials using foam-forming. The biomasses will be used as raw particles, without further refinement. In the aqueous foams, two biopolymers will be used to tune the properties of aqueous and solid foams:

pectin and starch. Our hypothesis is to investigate whether the incorporation of these biopolymers can increase the stability of the material and improve adhesion between the particles, and to see how they influence the stability and resistance of the material. Regarding the biopolymers used, pectin was chosen as a promising binder for biomass particles, as this compound is a structural component of the plant cell, helping the adhesion of the middle lamella, interconnecting adjacent cells. Starch, on the other hand, is an energy storage compound, which was selected to design foam formulations due to its great affinity for cellulose and polysaccharides in general, also favoring the adhesion between biomass particles, which are rich in cellulose and hemicellulose.

2. Materials and Methods

2.1. Characterization of biomass and biopolymer samples

Two lignocellulosic biomasses were used: (i) SB and (ii) EIW. Both materials were supplied by the National Biorenewables Laboratory (LNBR-CNPEN). The SB was donated by a standard first-generation sugar-alcohol plant in the state of São Paulo, and the EIW was purchased from the company PelletBraz (Porto Feliz, SP). Before using, SB was ground in a cross-impact mill (SK 300, Retsch), varying the size of the sieves, initially from 6 mm to 1 mm and finally to 0.5 mm. The RIE was used as received, previously ground in a knife mill. In order to promote better adhesion between the particles and provide stability for the aqueous and dry foams, the biopolymers used were starch (soluble starch PA-ACS Synth), low-grade methoxylated pectin ($M_w = 170000 \text{ g.mol}^{-1}$, CPKelco) and sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma-Aldrich). Distilled water was used to prepare the aqueous dispersions.

2.2. Morphological characterization of biomass particles

To determine particle size, small quantities of biomass particles were placed on a glass slide. The images were obtained using an optical microscope (WIFI Digital Microscope, TTAKA7). To determine the particle size, the images were analyzed using ImageJ software. In each image, between 10 and 26 particles were evaluated, until 100 particles were analyzed for each biomass sample. The results were presented as particle size distributions.

To conduct a comprehensive examination of the microstructure and surface morphology of the samples, we utilized scanning electron microscopy (SEM). Samples were fixed on a stub using carbon tape for surface morphology analysis. Cross-section samples were prepared by

cutting particles frozen in liquid nitrogen with a slide and then fixed on a stub using carbon tape. Both samples (surface and cross-section) were coated with a 10 nm thick AuPd conductive layer using a rotating stage in sputtering equipment (Leica ACE 600). Images were taken using a SEM (Quanta 650 FEG, FEI) operating at 5 kV with a spot size of 4.0.

2.3. Chemical composition of biomass particles

The determination of the chemical composition of the biomasses followed the "Rocha" method, adapted from the TAPPI T204 standard²⁵. Briefly, the extractive content was evaluated by removal using cyclohexane and ethanol in a 1:1 ratio and, subsequently, water. For the quantification of carbohydrates, the samples were hydrolyzed in 72%(w/w) sulfuric acid and the aliquots were analyzed by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), which analyzed the monomers of glucose, xylose, arabinose, cellobiose dimer and the degradation products: formic acid, acetic, HMF and furfural. Total lignin was determined by the sum of the insoluble and soluble fractions, evaluated by gravimetric measurement of the solid after hydrolysis and UV-Vis spectroscopy, respectively. The ash content was determined by calcination after hydrolysis.

2.4. Determination of the molecular weight of biopolymers

Molecular weights of pectin and starch were determined by measurements of flow time in a viscometer Cannon-Fenske 150 (capillary diameter of 0.78 mm)²³. For the pectin measurements, a stock solution was prepared with pectin and water deionized by magnetic agitation. After preparation, the stock solution was diluted in deionized water to obtain solutions in concentrations between 0.15 and 0.60%. For starch measurements, the biopolymer was solubilized in an aqueous solution of 90% dimethyl sulfoxide (DMSO). For the measurements, the stock solution was diluted in different concentrations, between 0.15 and 0.60 % of starch.

The samples were transferred to the viscometers and the flow time of each solution was determined using a digital stopwatch. The measurements were performed five times for each percentage of concentration of the samples so that the arithmetic average of the time intervals was considered in the calculation of the molecular weight. The average viscometric molecular weight (M_w) can be calculated using the Mark-Houwink-Sakurada Equation (MHS) (Equation 1), which depends on the intrinsic viscosity ($[\eta]$) and the constants 'K' and 'a'²³. For pectin, constants 'K' and 'a' are 0.0242 and 0.8232, respectively²³, while for starch, $1.18 \cdot 10^{-3}$ and 0.89 were used¹¹. The $[\eta]$ of each biopolymer was determined from the relationships between the

flow times of the solution and the polymer, extrapolating the curves of reduced viscosity to zero concentration, according to the literature²³.

$$[\eta] = KM_w^a \quad (1)$$

2.5. Preparation of aqueous foams

Aqueous foams were prepared from aqueous dispersions of biomass particles, biopolymers and SDS, based on previous formulations of foams from wood particles and PVA¹², as specified in Table 1.

Table 1. Composition of the aqueous dispersions used in the preparation of foams prepared at biomass/biopolymer ratios of 4 and 3. The quantities were defined based on a previous study by Ferreira et al., 2023.

	Ratio	Biomass (g)	Biopolymer (g)	Water (mL)	SDS (g)
Pectin	4	12,0	3,0	74,0	0,051
	3	6,0	2,0	74,0	0,12
Starch	4	12,0	3,0	74,0	0,051
	3	6,0	2,0	74,0	0,12

In all prepared systems, the total amount of water was divided into two equal parts during preparation: one fraction was used to dissolve the biopolymers, while the other was used to swell the biomass particles. To dissolve the starch, the biopolymer was added to water under magnetic stirring (AC Eletrotécnica) and heated in a water bath between 60 and 70 °C for 2 h, until a translucent solution was obtained. To dissolve pectin, the sample was added to water in small fractions, to facilitate its incorporation, under magnetic stirring at room temperature. After dissolution, both systems were kept under magnetic stirring at room temperature for 2 h. To ensure the humidification of the biomass particles until the moment of use, they remained submerged in water and kept in beakers at room temperature.

After the 2 h period, the biopolymer solutions were combined with the biomass dispersions, together with SDS. To promote bubble formation, the samples were subjected to mechanical agitation at a range of 500 to 1000 rpm (Microstar 15 control, IKA). Before the start of agitation, the initial volume (V_i) of the sample was measured, and agitation was maintained until the final volume (V_F) reached an increase of 70% in relation to the V_i , according to the air incorporation range reported in the literature⁹. For the systems that did not reach 70%, the system was maintained under agitation until constant volume was reached. The

foams were prepared with different combinations of biomasses and biopolymers and named as shown in Table 2.

Table 2. Nomenclature and specifications of samples prepared with EIW and SB.

	Nome of sample	Ratio	Biopolymer
EIW	R4 EIW + AM	4	Starch
	R4 EIW + PEC	4	Pectin
	R3 EIW + PEC	3	Pectin
	R3 EIW + AM	3	Starch
SB	R4 SB + AM	4	Starch
	R4 SB + PEC	4	Pectin
	R3 SB + PEC	3	Pectin
	R3 SB + AM	3	Starch

2.6. Bubble size and drainage assessment

Before sending the foams for drying, a small sample was separated to measure the size of the bubbles and analyze their structure over time. Thus, an aliquot was placed on a glass slide and directed for analysis under an optical microscope (WIFI Digital Microscope, TTAKA7). The diameter of the bubbles was determined using the software ImageJ, with at least 100 measurements being performed in each system. The structure of the foams was monitored by photos over 30 days in closed conical tubes, Falcon type.

2.7. Preparation of solid foams

After the stirring stage, the aqueous foams were transferred to a silicone mold (33 x 33 mm, 15 mm height, ~ 17 mL in each division) and, subsequently, dried in an oven at 60 °C for 20 – 24 hours, forming solid foams.

2.8. Mechanical resistance

The mechanical tests followed ASTM D695-15²¹, using a universal testing machine (DL-2000, Emic®) equipped with a load cell of 5000 N, operating in compression mode at 1.3 mm.min⁻¹. Each solid foam sample was compressed to 80% and the compressive strength was determined at 10% compression, in accordance with ASTM D1621-16²². Five samples of each type of foam were subjected to compression, and their curves were evaluated observing the three stages of compression of lightweight materials (elastic, plateau, and densification)⁵. The results presented refer to at least four samples of each type of foam.

3. Results and discussion

3.1. Morphological analysis of the particles

The EIW and SB particles showed two distinct morphological features: (1) rectangular and elongated shapes and (2) irregular fragments with a low aspect ratio (Figure 1). In general, the aspect ratio distributions ranged from 0.5 to 15 for both biomasses. Size distribution analysis showed that SB particles are smaller, with a maximum length of 0.7 mm, compared to EIW, which have longer lengths, with values of up to 2.0 mm (Figure 2).

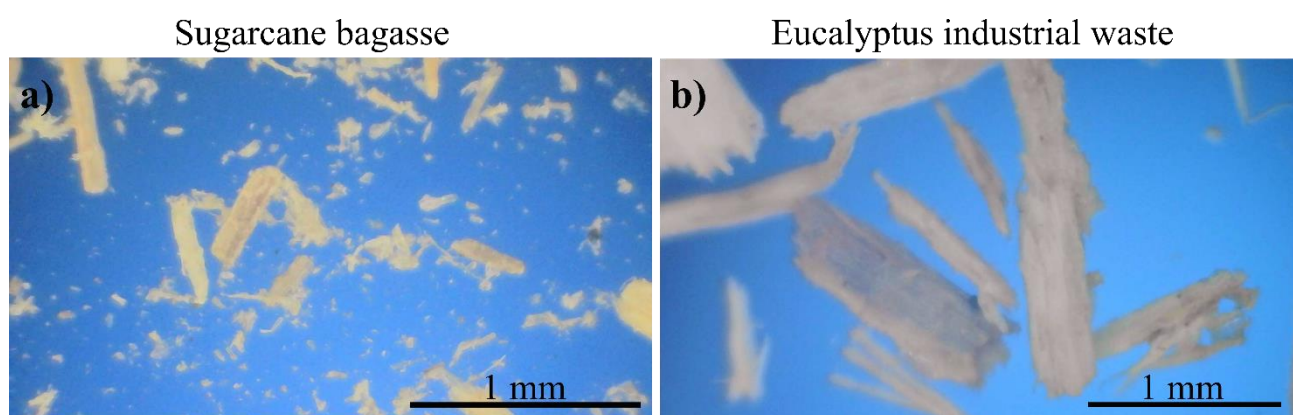


Figure 1. Optical microscopy images of biomass particles. In a) sugarcane bagasse. b) eucalyptus industrial waste.

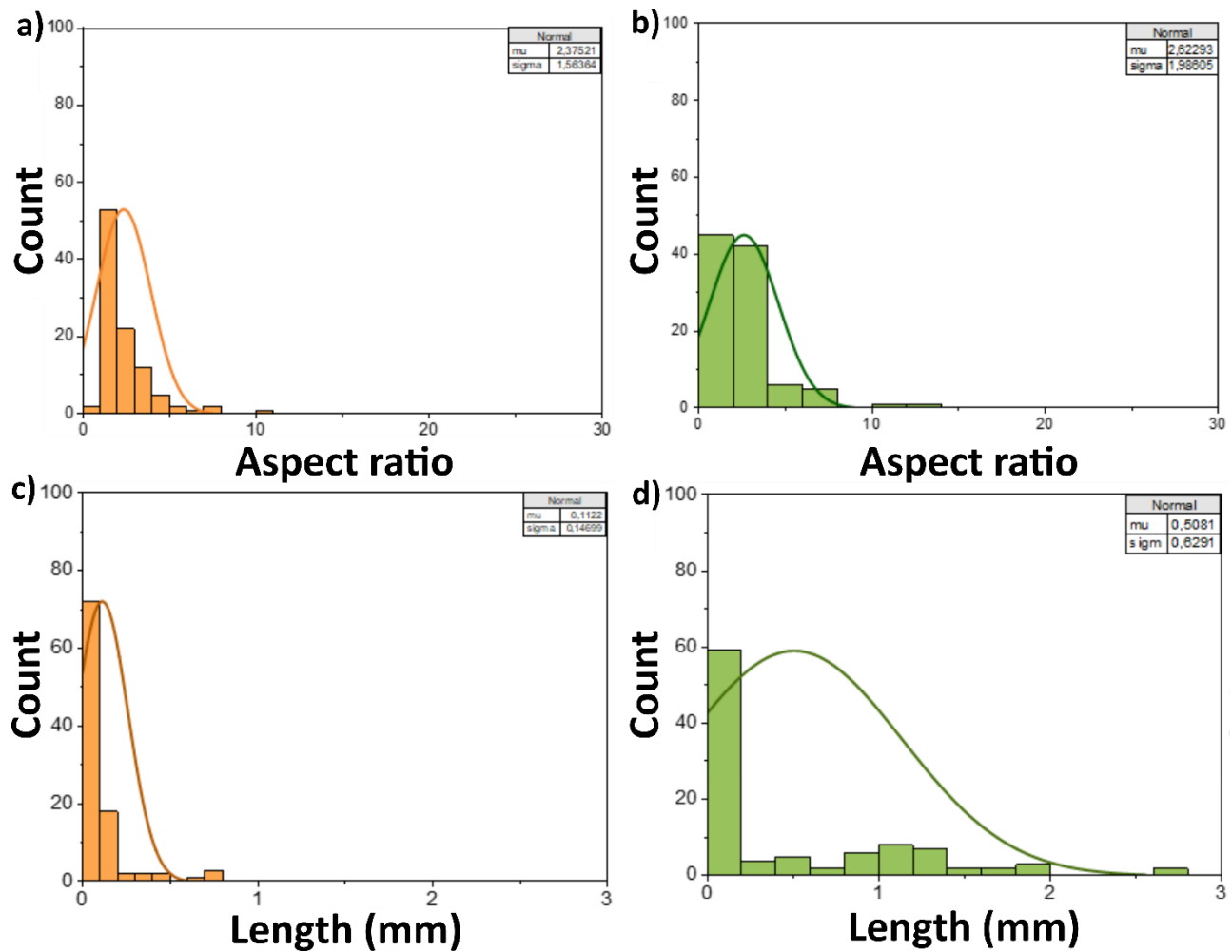


Figure 2. Particle size distributions as determined by optical microscopy images: Aspect ratio distributions for (a) SB and (b) EIW, and length distributions for (c) SB and (d) EIW.

Currently, the use of anatomical characterization strategies focused on high-throughput images from field-grown plants has gained prominence among researchers to apply it for genetic, physiological, or biochemical potential applications. A fundamental feature of plant form and function is the structure and organization of cells and tissues. Taking into account the essential regulators of essential processes, these are photosynthesis and carbohydrate biosynthesis pathways (with or without an inorganic carbon concentrating mechanism, “C₄” or “C₃”, respectively)^{26,27}, the accumulation of hemicelluloses in the cell wall and physical-biochemical adaptability, the acquisition and transportation of water and nutrients, the metabolic costs of tissue construction and maintenance, tissue biomechanics and interactions with other organisms. However, the measurement and analysis of anatomical features has been a research bottleneck, resulting in gaps in our understanding of the characterization of plant

material. Especially in agro-industrial waste samples, where different biomasses can be processed and ground together, making the identification of anatomical features a challenge. SEM micrographs showed significant differences between the particles analyzed (Figure 3). In the case of SB, porous particles were identified, with walls a few micrometers thick and pores of two different sizes (20 and 100 μm) (Figure 3a and Figure 3c). In addition, the distribution of these pores proved to be heterogeneous throughout the particle, in both internal and external regions, since the literature shows the existence of three layers in the particles: the external layer, the primary cell wall (where microfibrils are scattered randomly) and three layers of the secondary cell wall (a region in which the microfibrils are organized)²⁹. The porous structure, characteristic of SB particles, will help the design of lightweight materials, since its apparent density (0.10 to 0.49 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)³⁰, can be up to 16 times lower than that of pure cellulose (1.53 to 1.60 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)³¹. The structure of sugarcane bagasse corresponds to a set of fibers, which have a high cell wall thickness, a characteristic that contributes to the stability of the tissue elements. This biomass has its anatomy divided into stalks (stem structure), a very heterogeneous part of the plant, which contains 14 % fibers, being a long, cylindrical joint interspersed with nodes³².

In non-technical literature, it is common to find the term “bark” when referring to the tissue that covers the ‘plant body’ of sugarcane plants. The term “bark” is not specific and refers to all tissues located external to the vascular cambium and may include tissues of primary and secondary origin. Furthermore, it is worth noting that since it is a Commelinid Monocotyledonous plant, the plant species belonging to this clade does not have the deposition of secondary meristems (interfascicular cambium and pericycle, and phellogen). Sugarcane presents the culm-type stem as its main organic component exploited in the agroindustry, in which the stem epidermis is composed of long, short silicified and suberized cell walls. During the milling of the plants, we assume that the different primary tissues are not eliminated, but rather remain as morphological components of the biomass, even if the hydration percentage has been significantly reduced since milling. The fibers of the bark stand out for their good mechanical properties when compared to the inner pith, which could increase their potential for materials applications¹³. Thus, we speculate that the original plant material (sugarcane bagasse, Monocotyledon Commelinidae clade) maintains the primary covering tissues (e.g. epidermis, Figure 3), filling (e.g. photosynthetic and reserve parenchyma) and vascular (e.g. collateral vascular bundle).

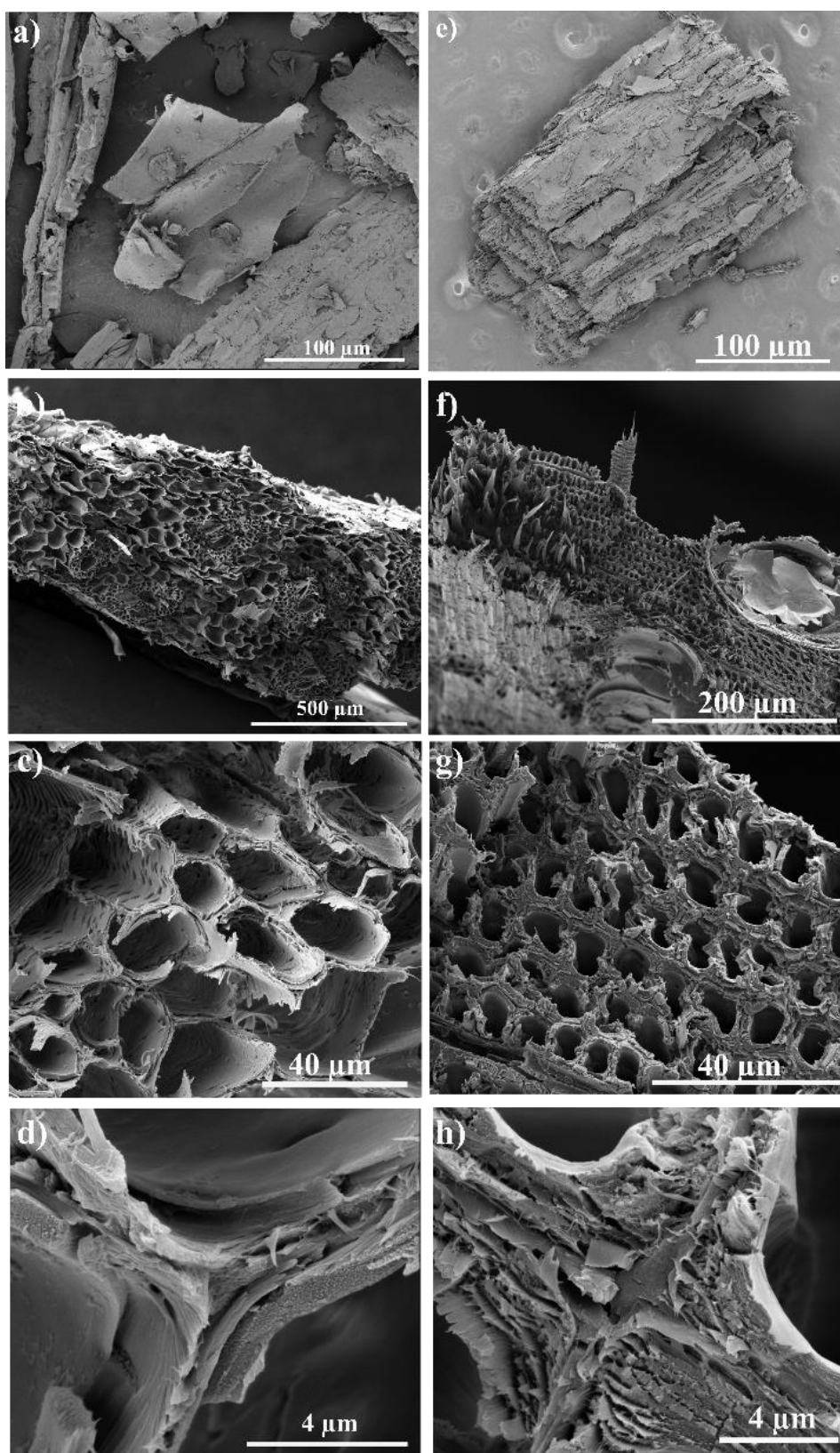


Figure 3. Images of the biomass particles were obtained using the SEM technique. The figure shows the SB (a-d) and EIW (e-h) particles. In (a) the SB particle is shown by a surface analysis, and (e) the same technique for EIW. The EIW cross-section is (f-h).

In contrast, the EIW samples exhibited a more compact structure, with homogeneous pore sizes of around 10 μm (Figure 3f and Figure 3g). A slight deformation was also observed, attributed to the grinding or cutting processes carried out during industrial processes or sample preparation. Unlike species belonging to the Monocotyledonous Non-Commelinidae clade, plant species belonging to the Eudicotyledonous clade may have primary and secondary tissues in the morphoanatomical composition of different vegetative organs. Thus, the existence of the ‘periderm tissue’ (set of covering tissues of secondary origin) should not be confused with the common term “bark”, as explained previously. Thus, we assume that the presence of lignified tissue (lignified and completely crushed primary xylem) in the central direction of the stem (‘centripetal orientation’), from the deposition of the secondary meristem of vascular cambium, provides compacted cells, which allow the plant to produce ‘wood’, a characteristic widely exploited economically in the species.

Furthermore, from the deposition of the other common secondary meristem in Eudicots, the ‘phellogen tissue’, a layer of phellem cells (means ‘cork’) is deposited towards the outside of the stem (‘centrifugal orientation’), which will also have the primary phloem tissue "pushed" externally³³. On the inner side, the “bark” has a cellular structure, and the surface is represented by destroyed vascular tubes. In addition, we checked the thickness and organization of the plant cell wall, where the EIW wall (Figure 3h) is substantially thicker (10 μm) compared to SB (Figure 3d). The greater thickness of the cell walls and the strength of the EIW fibers can improve the structural stability of aqueous foams, creating a rigid skeleton between the bubbles and contributing positively to the mechanical strength of the solid foams.

3.2. Analysis of the chemical composition of biomass particles

In the samples of SB and EIW particles, the major components detected were cellulose, lignin, and hemicellulose, characteristic components of a plant material. Lignin is found mainly in the secondary cell wall of the plant cell, in addition to the cell membrane and middle lamella. It fills the space between the cellulose, hemicellulose and pectin present in the cell wall, especially in the tracheids of the xylem, vascular structure, and sclereid cells. SB particles contain around 41% of cellulose, 29% hemicellulose, and 24% of lignin (Table 3). The literature indicates similar composition for SB, with cellulose (40%) and hemicellulose (35%), but with lower lignin content (15%)³⁴, which may vary depending on the plant variety and planting conditions. For EIW particles, the lignin content was around 30%, similar to the values of EIW

in the literature³⁵. The other major components were cellulose and hemicellulose (*ca.* 47% and 15%, respectively), both in agreement with the values found in literature³⁶.

Table 3. Chemical composition of the two biomasses used in this work, carried out at LNBR-CNPEM, following the "Rocha" methodology, adapted from TAPPI T204.

Biomass	Extractive (%)	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Total lignin (%)	Ash (%)
SB	2.75	41.55	28.93	24.13	3.49
EIW	3.0	47.18	14.91	28.53	3.09

3.3. Determination of the molecular weight of biopolymers by viscosity

Data collected during the test showed that pectin had a higher viscosity than starch since pectin provided a longer flow time. The average molecular weight is related to $[\eta]$ of each biopolymer (Equation 1), and as the molecular weight increases, the resistance to viscous flow rises, as a result of the gain in the degree of entanglements and points of interaction between the polymer chains³⁷. Applying the flow time measurements in the model, the results show that pectin had a molecular weight of 174 000 g.mol⁻¹, a value close to that provided by the manufacturer and that found in the literature (170 000 g.mol⁻¹)³⁸. Concerning starch, the test showed a molecular weight of 40300 g.mol⁻¹, which is comparable to the molecular weight of another soluble starch in the literature (50900 g.mol⁻¹)³⁹. Starch is made up of two macromolecules: amylose, a linear molecule, and amylopectin, a branched molecule, both of which have a high molar mass (between 104000 and 109000 g.mol⁻¹) in their natural form^{37,40}. On the other hand, soluble starches have significantly lower molar masses due to the acid hydrolysis of their chains carried out during their industrial processing. When incorporating biopolymers of varying molecular weights into foam formulations, it is anticipated that pectin, with substantially higher molecular weight than starch, will provide more stability to aqueous and solid foams. This increased stability is attributed to long pectin chains' ability to bind biomass particles, entangling them more effectively than shorter chains.

3.4. Analysis of aqueous foams and drainage

To prepare the aqueous foams, SB and EIW particles were dispersed (only individually, without mixing) in solutions of biopolymers (pectin or starch) at different concentrations to assess the influence of the components on the structure and stability of the aqueous foams. Among the samples evaluated, 'R3 EIW + PEC' showed drainage and collapse after 5 days (Figure 4a-b). On the other hand, the aqueous foams prepared in R4 EIW + PEC remained at a constant volume

over days, with drainage occurring, but without significant collapse (Figure 4c-d). This result shows that the particle/biopolymer ratio influenced the resistance of the system to collapse. In aqueous foams, biopolymers acted as thickening agents, increasing viscosity and, consequently, prolonging the durability of the foam. Among the biopolymers evaluated, pectin stood out compared to starch due to its high molecular weight, proving to be more effective in generating systems with greater viscosity and aqueous foams with greater stability. Concerning the size of the bubbles formed, distributions between 0.05 and 0.4 mm were observed, with the foams with pectin exhibiting a greater uniformity in the size of the bubbles compared to the starch-based foams. In addition to stability, it was noted that biomass also helped the framework formation. In foams prepared with smaller particles (SB), smaller bubbles were formed, with more homogeneous sizes than with EIW (Figure 5). This result can be related to the particle size distribution, with SB presenting a narrower range and a higher proportion of smaller particles than EIW (Figure 2). This characteristic probably has a positive effect on the structure of the dry foam, favoring a homogeneous distribution of porosity in the solid foam.

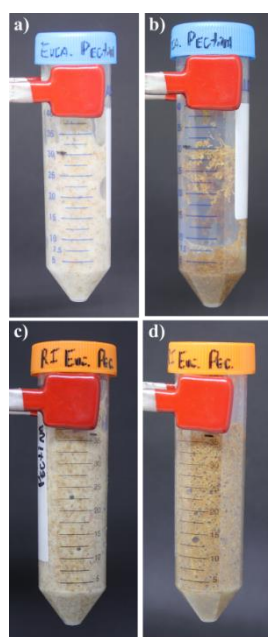


Figure 4. The images represent the evaluation of the drainage and stability of the aqueous foams. In a) the R3 EIW + PEC formulation is at hour 0, it has just been prepared. While in b) the same sample is observed after 5 days, showing the failure of stability drained the water from the material (see the accumulation of liquid at the bottom of the Falcon Tube), and has collapsed even after 5 days. In c) we have EIW preparation in R4, at its hour 0 (having just been prepared). In d) it is possible to see the same sample after 5 days of preparation, showing that the stability of the material was maintained.

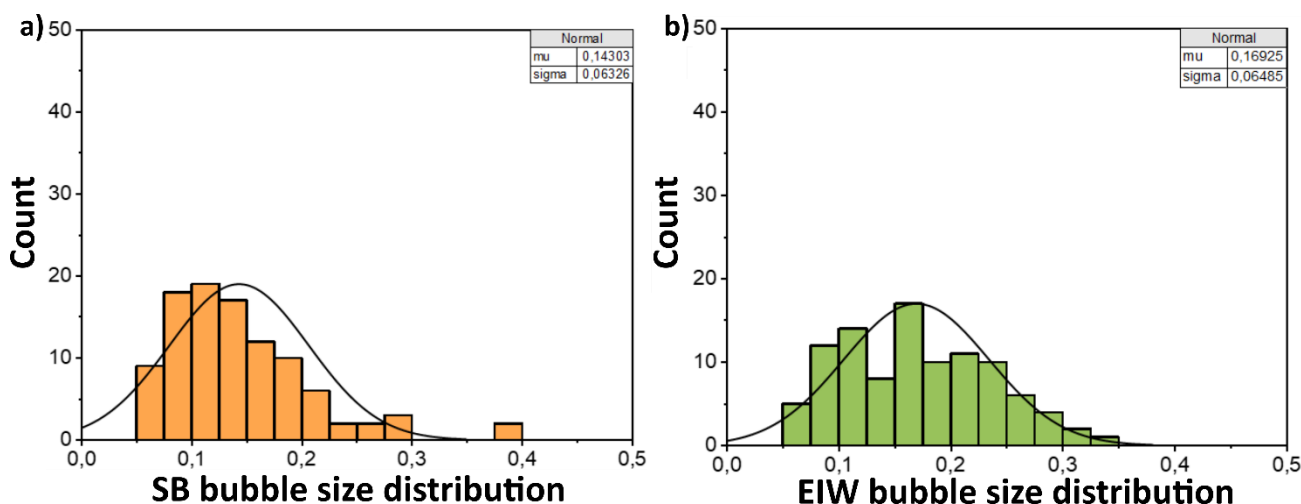


Figure 5. Bubble size distribution. (a) shows the diameter of the SB bubbles. (b) shows the size distribution of the EIW bubbles.

3.5. Analysis of solid foams

Using the foam-forming method, solid foams were produced, resulting in expanded structures with pores formed from bubbles from aqueous foams. The drying process was influenced by the stability of the aqueous system. Foams with low stability may collapse before or during the drying process. Initial results revealed irregularities in the foam, particularly in its upper regions. To enhance the stability of the foam within the mold during the drying phase, a few modifications were made in the molds to guarantee uniform drying. For example, the silicon molds were drilled using a 2.0 mm punch, preparing nine holes in each compartment evenly distributed (three per column and per row) at the bottom of the mold, to help drainage during drying. In addition to the holes, a permeable mesh was used at the bottom of the silicone mold (baking mat, 3.0 x 3.0, CLINK) to assist uniform support for aqueous foams. With these adaptations, the materials could be evenly dried, forming solid foams with more regular shape. When analyzing the solid foams, the size of the particles influenced the stability of the shape, with the samples prepared with EIW showing a more uniform shape than the SB samples. The structure of the EIW foams was fragile in the formulations prepared in R3 (Figure 6b). In contrast, good shape stability was obtained in the EIW foams prepared in R4 (Figure 6a). Based on these results, we assume that an excess of biopolymer in EIW formulations can produce a non-uniform structure, which is more fragile.

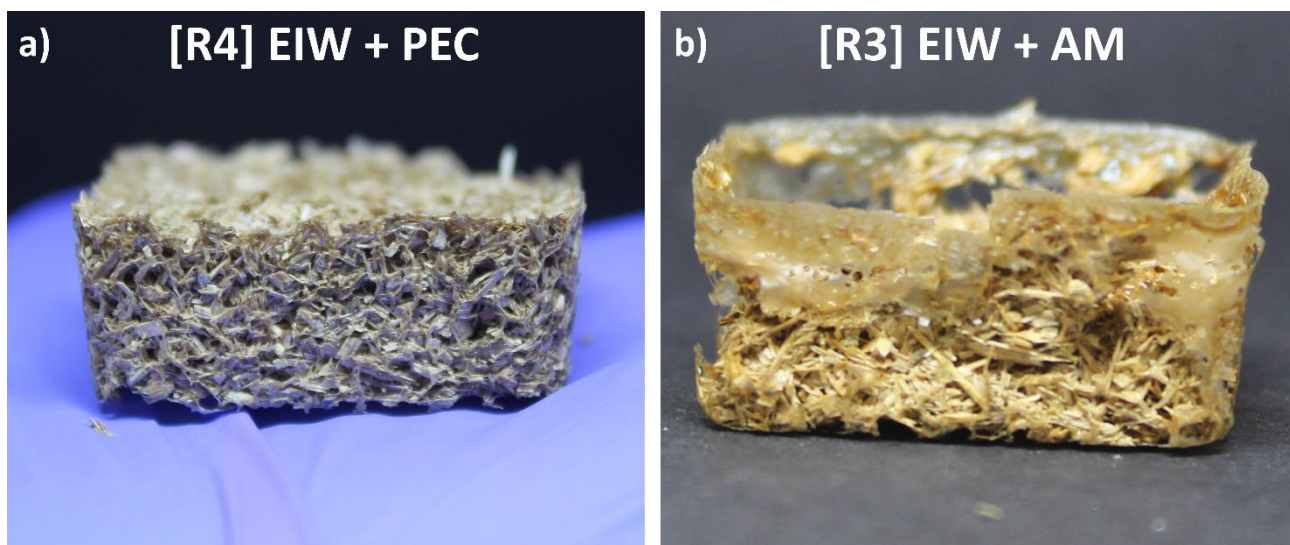


Figure 6. Comparison of the quality of the final material of the prepared formulations. In image a) the R4 EIW + PEC system, the foam has a uniform surface, without irregularities (ripples and unevenness). In b) the R3 EIW + AM preparation, showing an unevenness on the surface of the sample.

3.6. Density of solid foams

In porous materials, density influences various physical properties, such as thermal insulation capacity and mechanical strength. Among these properties, thermal conductivity has a proportional relationship to the density of the material, so a lower density results in a low thermal conductivity, which is useful for thermal insulation. Likewise, the mechanical resistance of a lightweight material is proportional to the density, with low-density materials exhibiting a lower compression modulus⁵. In this way, analyzing the density of the materials developed in this study is essential to explore their possible applications. The solid foams prepared with biomass particles and biopolymers had low-density (between 0.10 and 0.35 g.cm⁻³). These results place the solid foams within the density range of lightweight materials from refined celluloses (pulp and nanocelluloses), as described in the literature (0.0002 to 0.49 g.cm⁻³)⁵. In the systems analyzed, it was expected that the formulations containing EIW would result in solid foams with a higher density, given that the particle density of EIW (0.56 g.cm⁻³) is higher than that of SB (0.10 g.cm⁻³). However, it was observed that the solid foams prepared with EIW, regardless of the biopolymer used, had a lower density than those prepared with SB (Figure 7). This trend can be understood by the presence of particles with a high aspect ratio in EIW, promoting structural stability of lightweight frameworks that did not collapse during drying. When preparing the foams in 'R4', it can be seen that for the foams prepared with SB, the difference between the biopolymers was not evident, since both biopolymers resulted in very similar density values (Figure 7a). For the EIW foams, the foams prepared with PEC were

more lightweight than those prepared with AM (Figure 7b). Among these biopolymers, pectin promoted higher stability to the aqueous foams, preventing collapse during drying, which resulted in solid foams with lower density.

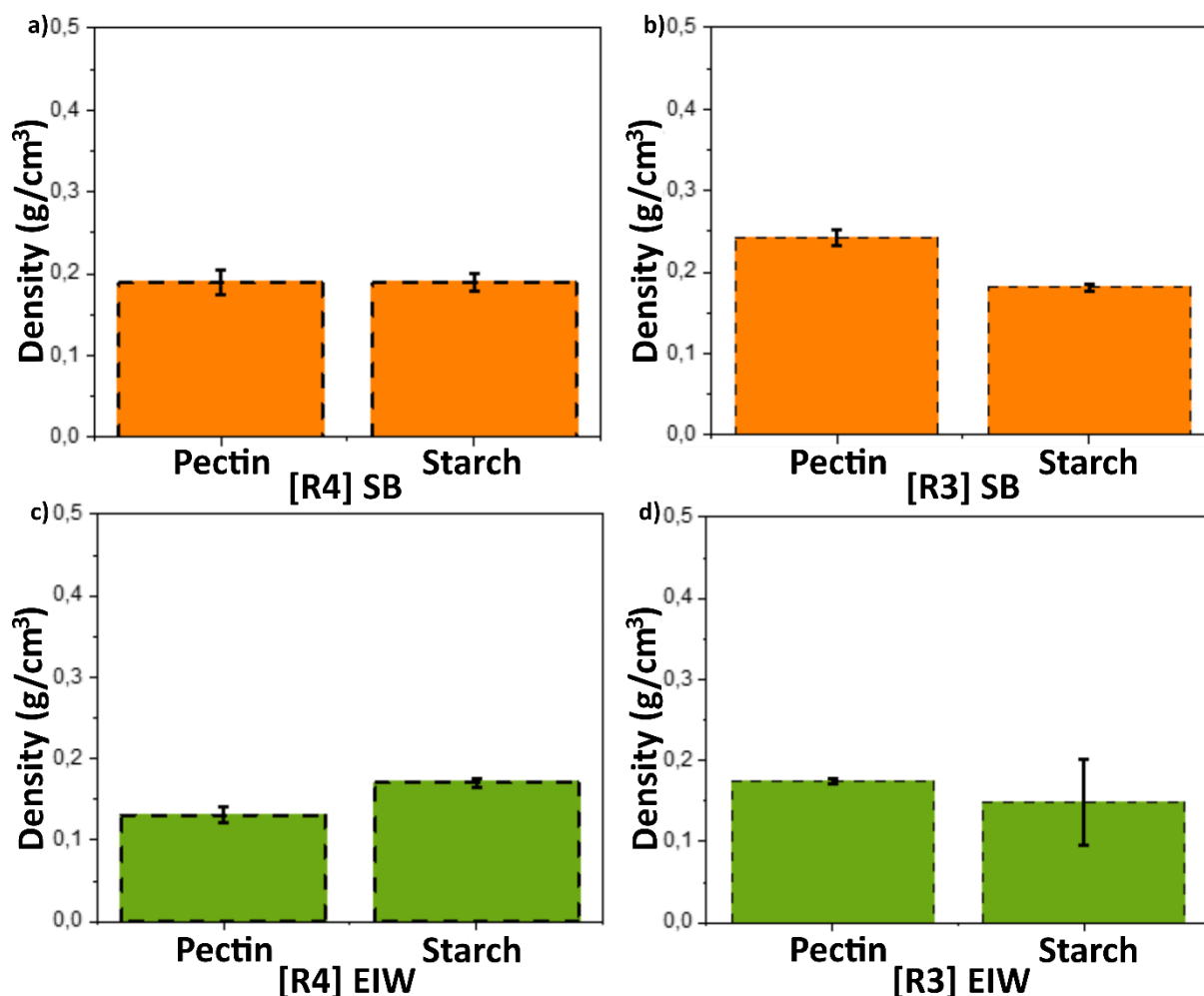


Figure 7. The graphs show the densities of the samples prepared in SB and EIW, with both biopolymers. Graphs (a) represent the densities prepared with SB in R4. (b) represent the densities of the prepared with SB, in R3. Graphs (c) is EIW prepared with R4 And (d) EIW in R3.

3.7. Mechanical resistance of solid foams

The mechanical properties of the foams were assessed using compression tests. Firstly, it is important to note that the curves obtained were in the characteristic shape observed for the resistance of porous materials under compression⁵. In this type of curve, the onset of compression is facilitated by the existence of pores (dry bubbles) in the material, so that the stress to compress the material in this stage is low (Elastic regime, Figure 8a). After compressing these pores, the space between the particles became smaller and smaller (Plateau regime, Figure 8b), until the particles began to come into contact with each other (Densification

regime, Figure 8c), which greatly increases the stress required for its deformation, especially after 40% compression.

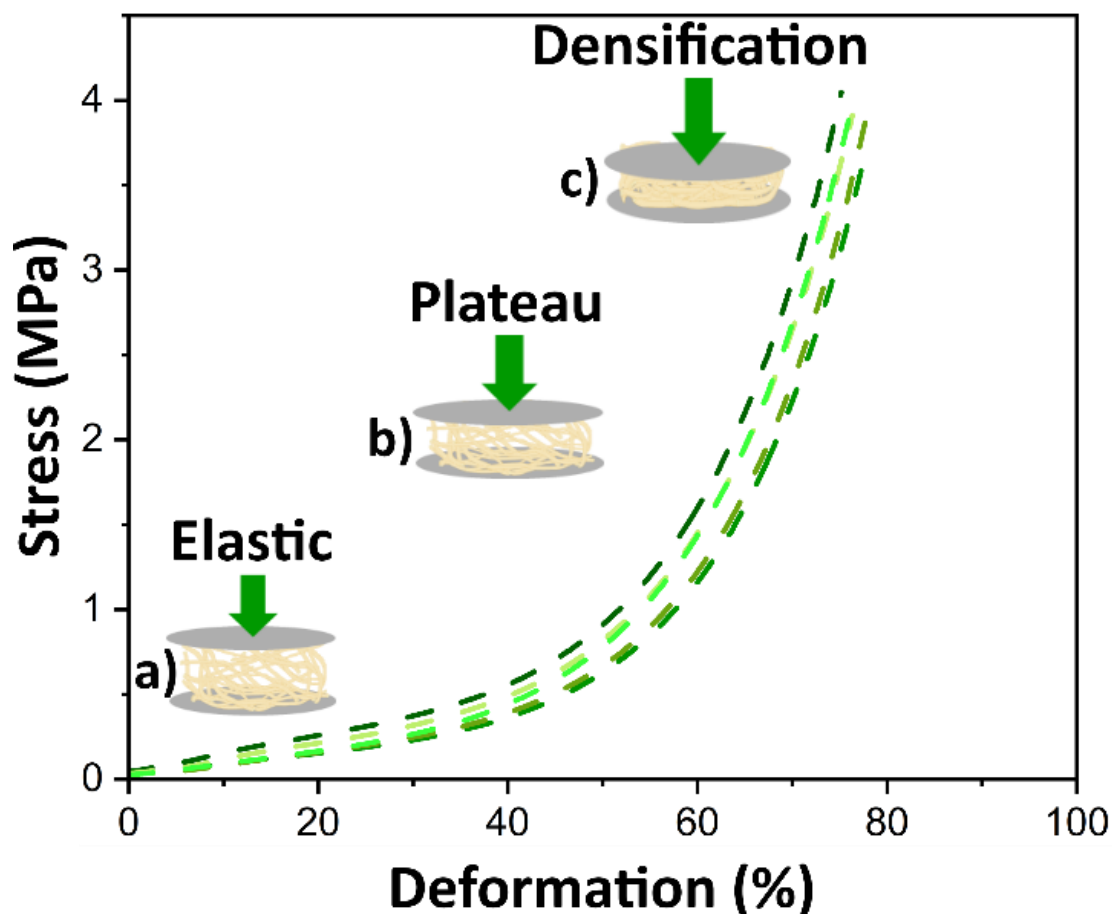


Figure 8. Strain stress curves of compression tests of lignocellulosic particle foams with three compression regimes: (a) elastic, (b) Plateau, (c) densification.

In the elastic region, the lignocellulosic particle foams showed significant differences in compressive strength when varying the type of biomass and biopolymer and the proportion between them. In general, values of 0.08 to 0.27 MPa of compressive strength were obtained (Figure 9). Among these, the R4 SB + AM foams presented the highest compressive strength (0.27 MPa), despite exhibiting a low-density value (0.20 g/cm³). This effect differs from the typical relationship between density and mechanical strength observed in lightweight materials and is probably due to structural variations in the particle framework in each formulation tested. Comparing foams made from the same biomass, it was observed that the ‘R4 AM’ samples had greater compressive strength than the ‘R4 PEC’ foams, even though they had similar densities (with slight variations in ‘R4 EIW + PEC’). This performance may be related to a greater adhesion between starch and biomass particles, compared to pectin and biomass particles.

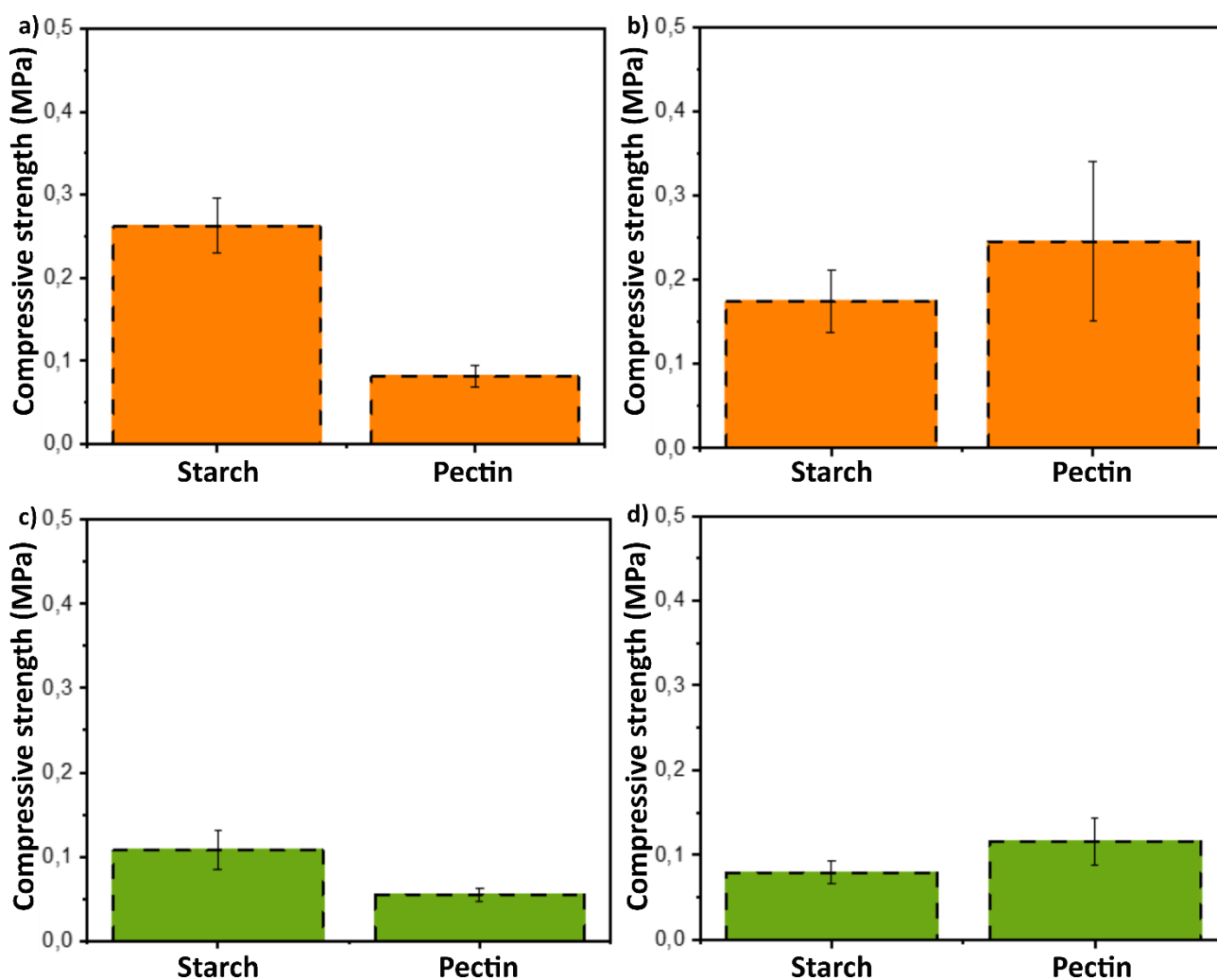


Figure 9. Graph of the compressive strength reached by the samples at 10% compression. The first line shows the samples prepared with SB, a) at R4. b) represents R3. The second line shows the samples that used EIW, in c) have R4. d) shows the R3.

Analyzing the compression curves, in the Plateau regime (approx. 15 to 40% deformation), the foams prepared with SB tended to show lower stress than those with EIW (Figure 10Figure 11). Finally, in the densification regime, it was observed that, in the R4 formulations, the SB foams reached 80% compression between 2.9 and 3.8 MPa in the densification stage, which is represented by the end of the curve. In the EIW foams, the stress values were very similar to those of SB, but some samples reached the limit of the load cell (4.5 kN), so the test was interrupted before 80% compression (Figure 10). In the R3 formulations, the foams showed values close to those in R4 for 80% compression, with stress limits of 3.3 to 4.0 MPa for SB foams and 3.5 and 4.0 MPa for EIW foams. These results show that the ratio between biomass and biopolymer did not affect the densification regime significantly.

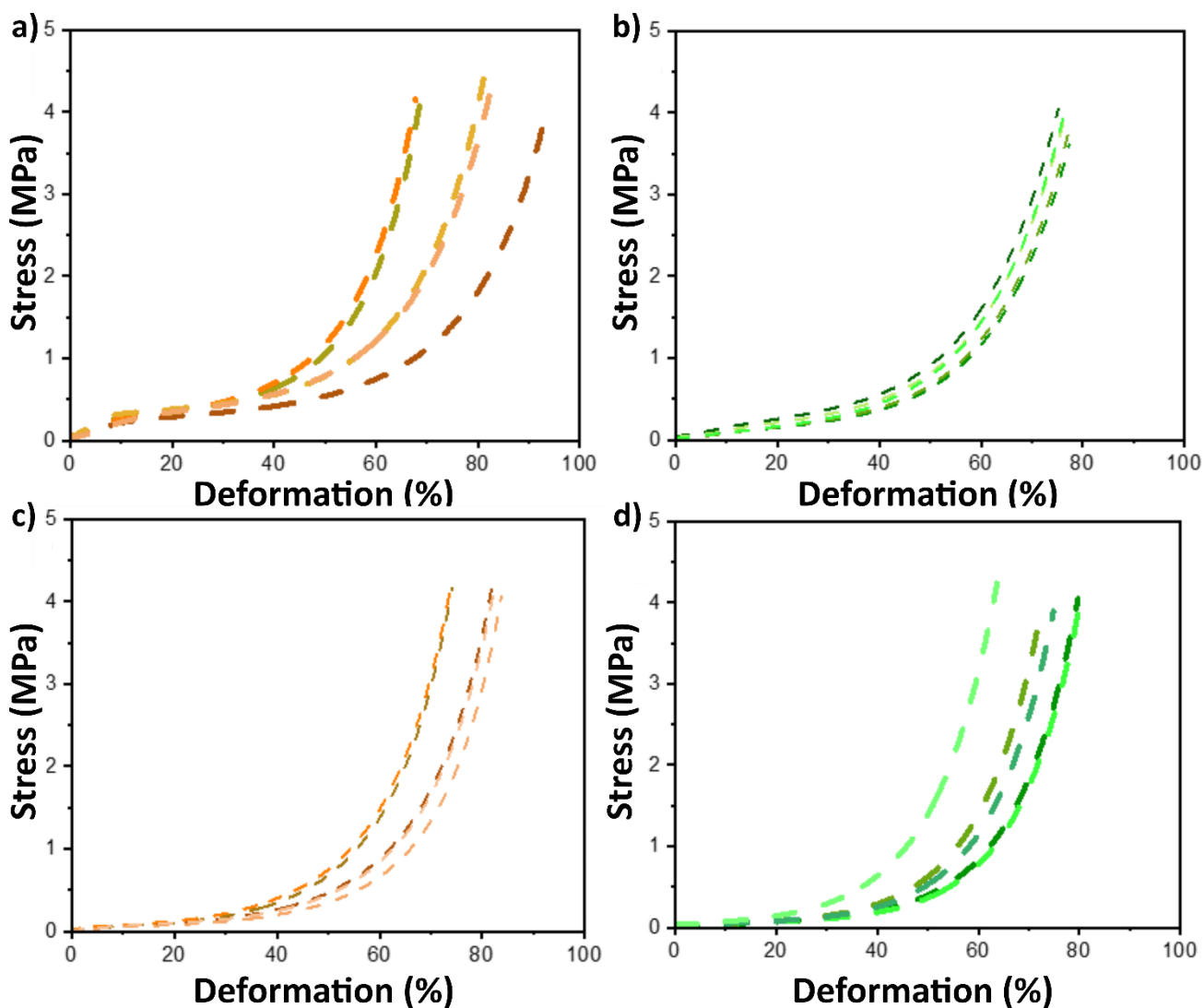


Figure 10. The images show the behavior of the compressive strength curves for SB and EIW, all prepared in ratio 4. It is important to note that each curve represents a sample of tested solid foam. The SB curves are represented in the first column, a) being prepared with AM (R4 SB + AM). c) is prepared with PEC (R4 SB + PEC). The samples prepared with EIW are in the second column, B) with AM biopolymer (R4 EIW + AM). And d) with PEC (R4 EIW + PEC).

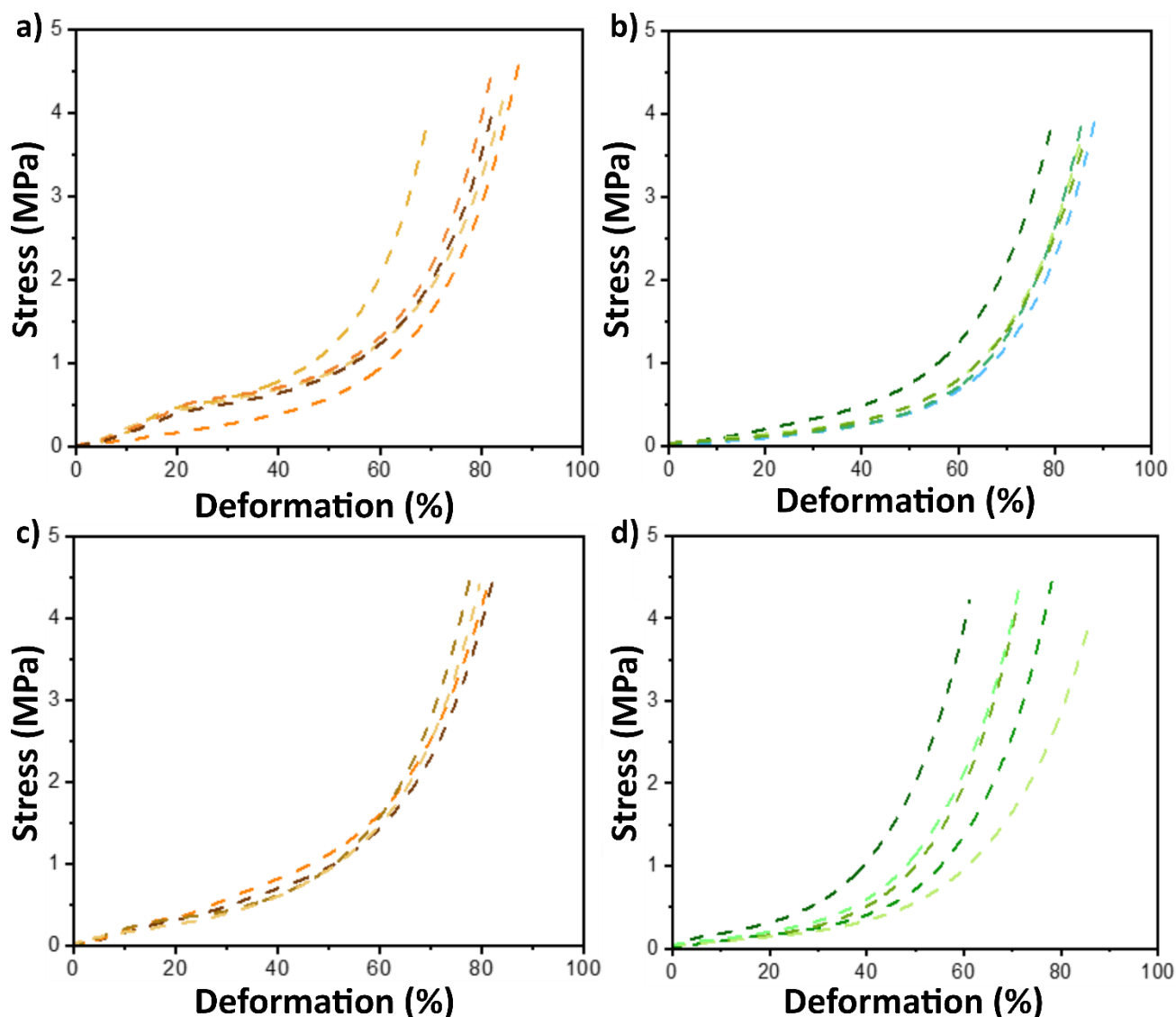


Figure 11. Images showing the behavior of the compressive strength curves of the samples prepared in reason 3. In the image, each curve represents a sample of tested solid foam. Curve a) shows the behavior of the sample prepared with SB + AM (R3 SB + AM). c) shows the same biomass but using the PEC biopolymer (R3 SB + PEC). The curves in column 2 show the formulations prepared with EIW, b) prepared with AM (R3 EIW + AM). And d) with PEC (R3 EIW + PEC).

4. Conclusion

Here, we characterize whether incorporating biopolymers can enhance the foam's stability and improve the adhesion between particles. With the use of unrefined SB and EIW particles, it is feasible to obtain aqueous and solid foams with high structural stability using starch and pectin biopolymers as thickening and adhesive agents for the formation of frameworks of unrefined biomass particles. The stability of aqueous foams is directly associated with the variation in particle size, the viscosity of the thickeners used, and the distribution of bubbles throughout the sample. Among pectin and starch, pectin had a higher molecular weight, providing higher stability to aqueous foams.

From aqueous foams, we obtained low-density solid foams (0.08 to 0.26 g.cm^{-3}), which showed that it is possible to obtain porous materials using economical and scalable methods without altering the original structure of the biomass. The morphology of SB and EIW biomasses presented a porous structure, being fully utilized in the synthesis of lightweight foams. SB particles had a more homogeneous particle size with an irregular pore arrangement, while EIW particles exhibited a broad size distribution with homogeneous pores that had no significant variations in size. Moreover, the cell wall in EIW was observed to be thicker than SB. These differences are expected to have an influence on the material's strength, thermal insulation, and sound absorption, and future work will be done to stabilize these relationships.

In general, the foam with the lowest density was 'R4 EIW + PEC', a system in which the biomass/biopolymer ratio presents a formulation with a higher amount of biomass for biopolymer. This result reveals that both the particle and the biopolymer have a significant influence on the structure of the scaffold formed in the foams. In the mechanical strength tests, we observed that the formulations using starch performed best with the two types of plant biomass (only in formulation 'R3' did pectin perform better), with 'R4 SB + AM' as the most resistant (0.27 MPa). This mechanical performance favors the application of renewable foams to replace plastic foams in sustainable food packaging and protect fragile products or products that are sensitive to mechanical shocks, such as fresh fruit and vegetables and ready-to-eat foods.

5. Author contributions

V. B. P. S.: conceptualization, writing – original draft, writing review & editing, investigation, visualization, methodology, execution, project administration.

D. B.: writing original draft, review & editing, investigation.

E. S. F.: conceptualization, writing original draft, writing – review & editing, visualization, supervision, project administration, funding acquisition.

6. Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

7. Acknowledgments

The authors would like to thank the LNNano-CNPq for the structure made available for the development of this work and the São Paulo State Research Foundation (FAPESP) for

the financial investment (process 2023/14118-5). The authors would also like to thank the LNBR-CNPEN for compositional analysis and Dr. Elcio Liberato Pires (LNNano-CNPEN) for SEM analysis. V. B. P. S. would like to thank the Renewable Nanomaterials research group for their help during the development of this study, and would also like to thank the PExFisio-UFSCar group for the knowledge shared.

8. REFERENCES

- 1 M. F. S. Martins, *Poluição por plástico A crise ambiental e as políticas europeias e nacionais*, MSc thesis, University of Lisboa, Lisboa, 2020.
- 2 B. G. F. Baia, C. F. Fontanez, G. G. Silva, L. R. de Almeida, M. P. de Assis, G. R. Cinezi, L. Dias, *International Studies Coepta*, 2020, **4**, 167-176.
- 3 M. Bilal and H. M. N. Iqbal, *Biol. Macromol.*, 2018, **108**, 462–482.
- 4 J. M. Silva, C. C. C. Teixeira, L. A. Tacon, L. V. D. Freitas, A. B. Meneguim, H. S. Barud and L. A. P. Freitas, *Powder Technol.*, 2025, **452**, 120502.
- 5 E. S. Ferreira, C. A. Rezende, E. D. Cranston, *Green Chem.* 2021, **23**, 3542–3568.
- 6 IUPAC *Compendium of chemical terminology: gold book*. Ed. M. Nic. 2.1.0. por M. Nic, J. Jirát, B. Kosata, A. Jenkins and A. McNaught, IUPAC, Research Triagle Park, NC, 2.1.0, 2009.
- 7 E. S. Ferreira, C. A Rezende, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, **6**, 14365–14373.
- 8 S. R. Burke, M. E. Möbius, T. Hjelt, S. Hutzler, *Cellulose* 2019, **26**, 2529–2539.
- 9 T. Hjelt, J. A. Ketoja, H. Kiiskinen, A. I. Koponen, E. Pääkkönen, *J. Dispers. Sci. Technol.* 2022, **43**, 1462–1497.
- 10 O. Timofeev, P. Jetsu, H. Kiiskinen, J. T. Keränen, *Dry. Technol.* 2016, **34**, 1210–1218.
- 11 H. P. Neutzling, G. H. Ramos, D. S. Timm, A. H. Ramos, C. Dietrich, M. D. Oliveira, III Congresso de Inovação de Tecnologia, 2019, **5**.
- 12 E. S. Ferreira, E. Dobrzanski, P. Tiwary, P. Agrawal, R. Chen, E. D. Cranston, *Mater. Adv.* 2023, **4**, 641–650.
- 13 Md. A. Mahmud, F. R. Anannya, *Heliyon* 2021, **7**, e07771.
- 14 C. R. G. Sales, R. V. Ribeiro, A. H. Hayashi, P. E. R. Marchiori, K. I. Silva, M. O. Martins, J. A. G. Silveira, N. M. Silveira, E. C. Machado, *Environ. Exp. Bot.* 2018, **149**, 34–42.
- 15 A. C. Marafon, *EMBRAPA*, 2012, **168**, 1678-1953.
- 16 T. L. Bezerra, A. J. Ragauskas, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 2016, **10**, 634–647.

- 17 A. Putra, Y. Abdullah, H. Efendy, W. M. Farid, M. R. Ayob, M. S. Py, *Procedia Eng.* 2013, **53**, 632–638.
- 18 F. M. Pinheiro, P. K. R. Nair, V. D. Nair, R. G. Tonucci, R. P. Venturin, *Geoderma Reg.* 2025, **40**, e00907.
- 19 E. F. Elli, P. C. Sentelhas, F. D. Bender, *For. Ecol. Manag.* 2020, **474**, 118365.
- 20 P. Gao, Y. Zhou, F. Meng, Y. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, G. Xue, *Energy* 2016, **97**, 238–245.
- 21 ASTM D695-45. **Test method for compressive properties of rigid plastics.** *ASTM International*, 2022.
- 22 ASTM D1621-16. **Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics.** *ASTM International*, 2023.
- 23 M. A. Masuelli, *Int. J. Biol. Macromol.* 2011, **48**, 286–291.
- 24 W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 111–115.
- 25 J. B. Sluiter, H. Chum, A. C. Gomes, R. P. A. Tavares, V. Azevedo, M. T. B. Pimenta, S. C. Rabelo, K. Marabezi, A. A. S. Curvelo, A. R. Alves, W. T. Garcia, W. Carvalho, P. J. Esteves, S. Mendonça, P. A. Oliveira, J. A. A. Ribeiro, T. D. Mendes, M. P. Vicentin, C. L. Duarte, M. N. Mori, *J. AOAC Int.* 2016, **99**, 579–585.
- 26 X. Gao, D. Xin, Y. Zhao, J. Li, Y. Cao, S. Zhang, J. Guo, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2024, **276**, 116329.
- 27 Z. Liu, C. Wu, W. Li, L. Hu, X. Fu, B. Hu, Y. Liao, Z. Xiang, H. Jiang, W. Huang, X. Yang, A. Du, Z. Pu, S. Tu, X. Ma, H. Li, *Plant Stress* 2024, **14**, 100604.
- 28 C. F. Strock, H. M. Schneider, J. P. Lynch, *Trends Plant Sci.* 2022, **27**, 520–523.
- 29 A. A. Mubarak, R. A. Ilyas, A. H. Nordin, N. Ngadi, M. F. M. Alkbir, *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, **277**, 134165.
- 30 S. N. Monteiro, F. P. D. Lopes, A. P. Barbosa, A. B. Bevitori, I. L. A. D. Silva, L. L. D. Costa, *Metall. Mater. Trans. A* 2011, **42**, 2963–2974.
- 31 J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, 2009, **2**.
- 32 M. L. Lyra, U. Joger, U. Schulte, T. Slimani, E. Hassan, E. Mouden, A. Bouazza, S. Kuenzel, A. R. Lemmon, E. M. Lemmon, M. Vences, *Taylor & Francis Ltd.*, 2018, **2**, 356–358.
- 33 L. TAIZ, E. ZEIGER, I.A. MÖLLER, A. MURPHY, *Editora Artmed*, 2021, 558.

- 34 E. R. Gouveia, R. T. D. Nascimento, A. M. Souto-Maior, G. J. D. M. Rocha, *Quím. Nova* 2009, **32**, 1500–1503.
- 35 A. J. V. Zanuncio, J. L. Colodette, F. J. B. Gomes, A. D. C. O. Carneiro, B. R. Vital, *Florest.* 2013, **23**, 755–760.
- 36 A. Mokfienski, J. L. Gomide, J. L. Colodette, R. C. Oliveira, *Universidade Federal de Viçosa*, 2020, 462–482.
- 37 S. Carlos, E. Corradini, E. M. Teixeira, J.A. Marcondes, A. L. H. C. Mattoso, *EMBRAPA* 2007, **30**, 9-11.
- 38 A. Manrich, F. K. V. Moreira, C. G. Otoni, M. V. Lorevice, M. A. Martins, L. H. C. Martins, *Carbohydr. Polym.* 2017, **164**, 83–91.
- 39 J. Hao, J. Lu, N. Xu, R. J. Linhardt, Z. Zhang, *Carbohydr. Polym.* 2016, **146**, 238–244.
- 40 C. T. Andrade, R. C. R. Souza, *Polímeros* 2000, **10**, 24-30.