

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Maria Natália Castanho

**MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA E
USO EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO
DE MILHO PRODUZIDOS POR *TAPE CASTING***

Sorocaba

2025

Maria Natália Castanho

**MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA E USO EM
COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO PRODUZIDOS
POR *TAPE CASTING***

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais
para obtenção do título de Doutora em
Ciência dos Materiais

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria
Faulstich de Paiva

Financiamento: CAPES

Sorocaba

2025

Castanho, Maria Natalia

Modificação de fibras de bagaço de cevada e uso em compósitos biodegradáveis de amido de milho produzidos por tape casting / Maria Natalia Castanho -- 2025.
138f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Jane Maria Faulstich, de Paiva

Banca Examinadora: Elisabete Frollini, Andréa Oliveira Nunes, Amanda Alves Domingos Maia, Maria Lúcia Pereira Antunes Silva

Bibliografia

1. Amido Termoplástico. 2. Bagaço de cevada. 3. Compósitos. I. Castanho, Maria Natalia. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do(a) candidato(a) Maria Natalia Castanho, realizada em 19/12/2025.

Comissão Julgadora:

Prof(a). Dr(a). Jane Maria Faulstich de Paiva (UFSCar-So)

Prof(a). Dr(a). Elisabete Frollini (IQSC / USP)

Prof(a). Dr(a). Andréa Oliveira Nunes (UFRN)

Dr(a). Amanda Alves Domingos Maia (CETEA / ITAL Campinas)

Prof(a). Dr(a). Maria Lúcia Pereira Antunes Silva (UNESP / Sorocaba)

Maria Natália Castanho

**MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA E USO EM
COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO PRODUZIDOS
POR TAPE CASTING**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais para obtenção do título de
Doutora em Ciência dos Materiais

Orientadora:

Prof(a). Dr(a). Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar / Campus Sorocaba

Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Elisabete Frollini
IQSC-USP / São Carlos

Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Andréa Oliveira Nunes
UFRN

Examinadora:

Dr(a). Amanda Alves Domingos Maia
CETEA / ITAL Campinas

Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Maria Lúcia Pereira Antunes Silva

UNESP / Sorocaba

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir e ter me dado forças para a realização desta etapa em minha vida.

À Prof. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva pela confiança, conhecimento compartilhado e tempo dedicado.

À Profa. Dra. Elisabete Frollini e ao Dr. Luiz Antônio Ramos pelas análises térmicas realizadas no Instituto de Química de São Carlos IQSC/USP.

À Profa. Dra. Eliana Ap. de Rezende Duek e à Juliana Rafael de Moraes pelas análises de FTIR realizadas na Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (PUC-SP/Campus Sorocaba).

Ao PPGCM-So pela disponibilidade de uso dos equipamentos, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difratômetro de Raios-X (DRX).

À cervejaria Bamberg pelo fornecimento do bagaço de cevada.

À UFSCar-So e ao PPGCM-So pela oportunidade de execução deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

À minha família por todo amor e apoio dedicado.

À todos que de alguma forma colaboraram ou estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001"

RESUMO

Castanho, Maria Natália. **Modificação de fibras de bagaço de cevada e uso em compósitos biodegradáveis de amido de milho produzidos por *tape casting***. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2025.

A utilização de amido para obtenção de filmes biodegradáveis de amido termoplástico (TPS - *Thermoplastic Starch*) apresenta diversas vantagens, como ser de fonte natural, renovável, abundante e de baixo custo. Porém, geralmente, os filmes de amido apresentam baixos valores de propriedades mecânicas de tração e alta hidrofobicidade. Neste contexto, este trabalho utilizou resíduo de fibras de bagaço de cevada, considerado um subproduto da indústria cervejeira, como reforço em compósitos à base de amido de milho. Com este objetivo, foram desenvolvidos compósitos de TPS plastificados com glicerol, utilizando o amido de milho Farmal CS3650, de composição aproximada de 28% de amilose e 72% de amilopectina. Para a obtenção dos filmes foram utilizadas 10% em massa de amido, 5% de glicerol, e adicionadas 1% de fibras de bagaço de cevada (sem modificação, modificadas por tratamento alcalino em solução de hidróxido de sódio (NaOH), ou carbonizadas à 200, 300, 400 e 500 °C). Os filmes foram produzidos utilizando um aparelho de micro-ondas para aquecimento da mistura, com pausas para agitação manual e moldados por *tape casting*, técnica que permite melhor uniformidade de espessura dos filmes, em relação ao casting convencional. Foram realizados ensaios mecânicos de tração, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas amostras fraturadas, Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Termogravimetria (TG/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), ângulo de contato e ensaios de biodegradação em solo e de fitotoxicidade para possível aplicação agrícola do material produzido. Foram observadas acréscimos nos valores das propriedades mecânicas de resistência à tração dos compósitos contendo fibras carbonizadas à 400°C ($2,10 \pm 0,09$ MPa) e modificadas por tratamento alcalino ($2,27 \pm 0,16$ MPa) de até 51% em relação ao filme de TPS sem incorporação de fibras ($1,40 \pm 0,11$ MPa). As análises térmicas não revelaram diferenças significativas na estabilidade térmica dos compósitos, devido ao baixo teor de fibras. A adição de

fibras modificadas, promoveu redução da hidrofiliçidade e da absorção de água nos filmes. A adição de fibras sem modificação ou modificadas por tratamento alcalino, aceleraram a biodegradação dos compósitos, enquanto as fibras carbonizadas mantiveram a biodegradabilidade dos compósitos semelhantes ao do filme de TPS. Os filmes produzidos não apresentaram fitotoxicidade. O tratamento alcalino e a carbonização das fibras se mostraram promissores na obtenção de compósitos com melhores propriedades e sustentáveis. Os compósitos desenvolvidos apresentam potencial para aplicações em embalagens biodegradáveis de curta vida útil e filmes agrícolas, como *mulching* e envoltórios para sementes e mudas. As melhorias mecânicas e a redução da hidrofiliçidade ampliam a viabilidade funcional dos materiais desenvolvidos. O uso de resíduos (subprodutos) agroindustriais e processos de baixo custo reforça o caráter sustentável e o potencial de aplicação em produtos descartáveis ambientalmente responsáveis.

Palavras-chave: Amido Termoplástico. Bagaço de cevada. Compósitos. Tratamento alcalino. *Biochar*.

ABSTRACT

Castanho, Maria Natália. **Modification of brewer's spent grain and use in biodegradable corn starch composites produced by tape casting.** Thesis (PhD in Materials Science) - Federal University of São Carlos, campus Sorocaba, 2025.

The use of starch to obtain biodegradable films of thermoplastic starch (TPS) presents several advantages, such as being derived from a natural, renewable, abundant, and low-cost source. However, starch films generally exhibit low tensile mechanical properties and high hydrophilicity. In this context, the study used brewer's spent grain (BSG), considered a byproduct of the brewing industry, as reinforcement in corn starch-based composites. For this purpose, TPS composites plasticized with glycerol were developed using Farmal CS3650 corn starch, with an approximate composition of 28% amylose and 72% amylopectin. To produce the films, 10 wt% starch and 5 wt% glycerol were used, with the addition of 1 wt% barley bagasse fibers (unmodified, modified by alkaline treatment in sodium hydroxide (NaOH) solution, or carbonized at 200, 300, 400, and 500 °C). The films were produced using a microwave oven to heat the mixture, with pauses for manual stirring, and molded by tape casting, a technique that allows better thickness uniformity of the films compared to conventional casting. Tensile mechanical tests were performed, as well as Scanning Electron Microscopy (SEM) on fractured samples, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric Analysis (TG/DTG), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), contact angle measurements, and soil biodegradation and phytotoxicity tests for possible agricultural application of the produced material. Improvements in tensile strength were observed for composites containing fibers carbonized at 400 °C (2.10 ± 0.09 MPa) and fibers modified by alkaline treatment (2.27 ± 0.16 MPa), representing increases of up to 51% compared to the TPS film without fiber incorporation (1.40 ± 0.11 MPa). Thermal analyses did not reveal significant differences in the thermal stability of the composites due to the low fiber content. The addition of modified fibers promoted a reduction in hydrophilicity and water absorption of the films. The incorporation of unmodified or alkali-treated fibers accelerated the biodegradation of the composites, whereas carbonized fibers maintained

biodegradability similar to that of TPS. The produced films showed no phytotoxicity. Alkaline treatment and fiber carbonization proved to be promising strategies for obtaining composites with improved properties and sustainability. The developed composites show potential for applications in short-life biodegradable packaging and agricultural films, such as mulching and wraps for seeds and seedlings. Mechanical improvements and reduced hydrophilicity enhance the functional viability of materials developed. The use of agro-industrial waste (byproducts) and low-cost processes reinforces the sustainable character and application potential in environmentally responsible disposable products.

Keywords: Thermoplastic Starch. Brewer's spent grain. Composites. Alkaline treatment. Biochar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas de degradação de um material biodegradável.....	23
Figura 2 - Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b).	25
Figura 3 - Representação da organização morfológica das fibras vegetais, e estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.....	28
Figura 4 - Representação esquemática das transformações químicas que ocorrem na biomassa à medida que a temperatura de pirólise aumenta.	32
Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizada.....	36
Figura 6 - Bagaço de cevada seco.....	37
Figura 7 - (a) Bagaço de cevada moído sem ser peneirado e peneirado em peneiras de (b) 35 e (c) 100 mesh.	38
Figura 8 - Fibras de bagaço de cevada imersas na solução de NaOH (a), (b) após 30 minutos, e (c) após lavagem, fibras de bagaço de cevada de granulometria 35 <i>mesh</i> (d) sem tratamento e (e) após tratamento alcalino, fibras de granulometria 100 <i>mesh</i> (f) sem tratamento e (g) após tratamento alcalino. ...	39
Figura 9 - (a) Mufla JUNG N1100, (b) cadinho com material dentro da mufla, fibras de bagaço de cevada (c) sem tratamento, (d) após a carbonização e (e) após peneirada.....	40
Figura 10 - Mistura de amido (a) antes da gelatinização, e (b) após a gelatinização, (c) moldagem do filme TPS por tape casting, (d) compósitos CT35-1 E CT100-1 moldados.	43
Figura 11 - Amostra de compósito sendo ensaiada por tração.	46
Figura 12 - Imagem da gota de água deionizada sobre filme CC400-1 durante o ensaio de ângulo de contato.	47
Figura 13 - a) Amostras dos filmes em redes de polietileno, dispostas sobre o solo, b) amostras cobertas com o solo.....	50
Figura 14 – Fotografia de (a) amostras de filme dispersas no solo, (b) amostras cobertas por solo, (c) béqueres contendo água e solução de KOH no solo e (d) frascos lacrados.	51

Figura 15 - Micrografias ópticas das fibras sem tratamento: a) C35 e b) C100.	53
Figura 16 - Micrografias ópticas das fibras com tratamento alcalino: a) CT35 e b) CT100.	53
Figura 17 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC200/3, b) CC300/3.	53
Figura 18 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC400/1, b) CC400/2 e c) CC400/3.	54
Figura 19 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC500/1, b) CC500/2 e c) CC500/3.	54
Figura 20 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada sem tratamento, a) C35 e b) C100, com ampliação de 100x.	56
Figura 21 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada com tratamento alcalino, a) CT35 e b) CT100, com ampliação de 100x.	57
Figura 22 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada carbonizadas, a) CC200/3, b) CC300/3 e CC400/3, com ampliação de 100x.	58
Figura 23 - Espectro de FTIR das fibras do bagaço de cevada.	58
Figura 24 - Difratograma de raios-X das fibras de bagaço de cevada.	61
Figura 25 - Imagem do filme TPS.	63
Figura 26 - Imagens dos filmes a) C35-1, b) C100-1, c) C100-3 e d) C100-5. .	63
Figura 27 - Imagens dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3.	64
Figura 28 - Imagens dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1.	64
Figura 29 - Gráfico dos valores médios relacionados a resistência à tração (tensão) máxima (MPa) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão (representados pelas barras).	67
Figura 30 - Gráfico dos valores médios relacionados à deformação máxima (%) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.	68

Figura 31 - Imagens de MEV de superfície dos filmes de TPS, com ampliação de 100x.	71
Figura 32 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) C35-1, b) C100-1 e c) C100-3, com ampliação de 100x.....	71
Figura 33 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3, com ampliação de 100x.....	72
Figura 34 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1, com ampliação de 100x.....	72
Figura 35 - Imagem de MEV do filme TPS, fraturado no ensaio de resistência a tração, com ampliação de 150x.....	73
Figura 36 - Imagens de MEV dos filmes a) C35-1, b) C100-1 e c) C100-3, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.	73
Figura 37 - Figura 29 - Imagens de MEV dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.	74
Figura 38 - Imagens de MEV dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.	74
Figura 39 - Espectro de FTIR dos filmes.....	76
Figura 40 - Difratoograma de raios-x dos filmes.....	78
Figura 41 - Curvas de DSC para os filmes de TPS e compósitos.....	81
Figura 42 - Curvas de TG dos filmes de TPS e dos compósitos.....	83
Figura 43 - Curvas de DTG dos filmes de TPS e compósitos.	83
Figura 44 - Curvas de módulo de armazenamento (MPa) dos filmes, obtidas por DMA.	86
Figura 45 - Curvas de módulo de perda (MPa) dos filmes, obtidas por DMA. .	88
Figura 46 - Curvas de Tan Delta dos filmes, obtidas por DMA.....	89
Figura 47 - Imagens de ângulo de contato para os filmes TPS e compósitos..	92

Figura 48 - Perda de massa durante o ensaio de biodegradação dos filmes de TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400/3-1.	97
Figura 49 - Curvas de evolução acumulada de CO ₂	100
Figura 50 - Plântula de alface.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura e tempo de carbonização das fibras de bagaço de cevada.....	40
Tabela 2 - Composição dos filmes poliméricos de amido (TPS) e respectivos compósitos.....	41
Tabela 3 - Valores de comprimento médio (L), diâmetro médio (D), razão de aspecto (L/D), relação superfície-volume (SA/V) e teor de umidade das fibras.....	55
Tabela 5 - Índice de cristalinidade das fibras.....	61
Tabela 6 - Resultados da avaliação qualitativa e espessuras médias dos filmes TPS e compósitos.....	65
Tabela 7 - Média e desvio padrão referentes a resistência à tração (tensão máxima, em MPa), deformação até a ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa), dos filmes TPS e compósitos.....	66
Tabela 9 - Índice de cristalinidade dos filmes TPS e compósitos.....	78
Tabela 8 - Estágios de decomposição térmica dos filmes nas curvas TG e DTG. Temperaturas iniciais (T_i), finais (T_f) e de taxa de decomposição máxima ($T_{máx}$), e percentuais de perda de massa (%)......	84
Tabela 10 - Valores de ângulos de contato para os filmes de TPS e compósitos.....	91
Tabela 10 - Densidade do filme TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1.....	93
Tabela 11 - Absorção de água dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação às respectivas massas iniciais.....	93
Tabela 12 - Solubilidade em água dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação ao peso.....	94
Tabela 13 - Teor de Umidade dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação ao peso.....	95
Tabela 14 - Imagens das amostras de TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400/3-1 após retiradas do solo.....	99
Tabela 15 - Tabela de dados das plântulas de alface.....	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorção
BSG	Brewer Spent Grain
C	Carbono
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
D	Diâmetro
DMA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
DRX	Difração de Raios-X
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
H	Hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
H₂O	Água
KOH	Hidróxido de potássio
L	Comprimento
M	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_f	Massa final
M_i	Massa inicial
N	Nitrogênio
N₂	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
O	Oxigênio
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PCL	Policaprolactona
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato

PLA	Ácido Polilático
PM	Perda de Massa
PVA	Acetato de polivinila
S	Enxofre
Tan δ	Fator de amortecimento
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de Transição vítrea
TPS	Amido Termoplástico
U	Umidade
V	Volume
ρ	Densidade

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Polímeros Biodegradáveis	23
2.2 Amido Termoplástico	25
2.3 Fibras Vegetais	27
2.4 Bagaço de Cevada (BSG)	28
2.5 Tratamento Alcalino	30
2.6 Fibras Carbonizadas	31
2.7 <i>Tape Casting</i>	33
3 OBJETIVOS	35
3.1 Objetivo Geral	35
3.2 Objetivos Específicos	35
4 METODOLOGIA	36
4.1 Materiais	37
4.2 Fibras	37
4.2.1 Preparação das Fibras de Bagaço de Cevada	37
4.2.2 Tratamento Alcalino das Fibras de Bagaço de Cevada	38
4.2.3 Carbonização das Fibras de Bagaço de Cevada	39
4.3 Preparação dos Filmes	41
4.4 Caracterização das Fibras e dos Filmes	43
4.4.1 Distribuição de tamanho das fibras	43
4.4.2 Relação superfície-volume (SA/V) das fibras	43
4.4.3 Teor de umidade	44
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.4.6 Difração de Raios-X (DRX)	45
4.4.7 Avaliação Qualitativa	45
4.4.8 Ensaio de Resistência à Tração	45
4.4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
4.4.10 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	46
4.4.11 Análise Dinâmica Mecânica – DMA	47
4.4.12 Ângulo de Contato	47
4.4.13 Densidade	47
4.4.14 Solubilidade em água	48

4.4.15 Absorção de água	48
4.4.16 Avaliação da Biodegradabilidade	49
4.4.16.1 Análise de Perda de massa	49
4.4.16.2 Análise macroscópica.....	50
4.4.16.3 Análise da biodegradabilidade pela emissão de CO ₂	50
4.4.17 Teste de Fitotoxicidade.....	51
4.4.18 Análise Estatística.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Caracterização das Fibras	52
5.1.1 MEV das Fibras.....	56
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	58
5.1.3 Difração de Raios-X (DRX).....	60
5.2 Caracterização dos Filmes	63
5.2.1 Avaliação Qualitativa	63
5.2.2 Resistência à Tração.....	65
5.2.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	70
5.2.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	75
5.2.5 Difração de Raios-X (DRX).....	77
5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	80
5.2.7 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	82
5.2.8 Análise Dinâmico Mecânica – DMA	86
5.2.9 Ângulo de Contato	90
5.2.10 Densidade	92
5.2.11 Absorção de água	93
5.2.12 Solubilidade em água.....	94
5.2.13 Teor de umidade.....	95
5.2.14 Ensaio de biodegradação no solo	96
5.2.15 Análise da biodegradabilidade pela emissão de CO ₂	100
5.2.16 Fitotoxicidade	102
6 CONCLUSÕES	104
7 REFERÊNCIAS.....	106
APÊNDICE A	128
APÊNDICE B	133

SUMÁRIO

MODIFICAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA E USO EM COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO PRODUZIDOS POR TAPE CASTING

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos polímeros utilizados nos dias atuais começou a ser produzida em larga escala no início do século XX e, desde então, a indústria de polímeros está em constante crescimento. Segundo a *Plastics Europe* (2025), a produção global de plásticos em 2024 foi de 430,9 milhões de toneladas, apresentando um aumento de 13,2% na produção global em 5 anos. Os bioplásticos são compostos poliméricos funcionalmente semelhantes aos plásticos sintéticos, porém ambientalmente sustentáveis, produzidos a partir de uma ou mais matérias-primas biológicas, representam uma pequena fração, da produção global de plásticos, apenas 1,5% (ATIWESH et al., 2021).

Após a etapa de consumo, um material plástico deverá seguir um dos quatro caminhos pré-determinados, que são: a reciclagem, ou seja, a transformação do material para a produção de novos itens; o reuso; a queima para recuperar seu conteúdo energético; ou o envio para aterros, onde são permanentemente enterrados (KRUEGER; HARMS; SCHLOSSER, 2015; JIANG et al., 2025). O consumo consciente, o reuso e a reciclagem seriam os caminhos mais indicados, pensando na mitigação dos problemas ambientais, porém apenas 8% da produção mundial de plásticos, deriva da reciclagem de plásticos pós-consumo (Plastics Europe, 2022). E infelizmente, grande parte dos materiais plásticos se perdem durante seu ciclo de vida e são descartados no meio ambiente.

Uma opção para a redução do acúmulo de plásticos no meio ambiente é a substituição dos plásticos convencionais por biodegradáveis, materiais desenvolvidos a partir de polímeros biodegradáveis, que podem ser degradados por microrganismos do solo e transformados em dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e biomassa (SANDER, 2019, NIZAMUDDIN, 2024).

Neste contexto, o amido é um interessante material de fonte primária devido ser de origem natural, de baixo custo, abundante e sua facilidade de uso na produção de filmes, por isto o amido tem sido um dos principais materiais na produção de bioplásticos nos últimos anos (MONTERO et al., 2017, ARRUDA et al., 2025). No entanto, o uso de amido na produção de plásticos apresenta limitações quando comparado aos plásticos tradicionais, incluindo seu forte caráter hidrofílico e fracas propriedades mecânicas (FAZELI; KELEY; BIAZAR, 2018, GURUNATHAN et al., 2025). Para superar essas limitações, a combinação do amido com cargas de reforço, podendo ser sintéticas ou naturais, vem sendo empregada (FENI et al., 2022).

Neste contexto, o intuito deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos à base de amido de milho, com incorporação de fibras de reforço de bagaço de cevada, subproduto proveniente da indústria cervejeira, utilizando a técnica de moldagem por *tape casting*, a fim de se obter filmes bioplásticos com adequadas propriedades mecânicas e térmicas, para potenciais aplicações como filmes biodegradáveis de embalagens, ou de uso agrícola, que apresentem impactos reduzidos ao meio ambiente.

Na literatura não foram encontrados estudos de tratamento alcalino em solução de NaOH em fibras de bagaço de cevada para aplicação em compósitos poliméricos, apenas como pré-tratamento para a obtenção de moléculas orgânicas como matéria-prima para produção de combustível (BABU et al., 2022). O estudo realizado neste trabalho é uma importante contribuição para a área, envolvendo o tratamento alcalino das fibras de bagaço de cevada, e seu comportamento na aplicação em compósitos de amido termoplástico. Alguns trabalhos recentes são encontrados na literatura sobre *biochar* a partir de bagaço de cevada, porém nenhum é aplicado em compósitos poliméricos, mas sim como melhoradores de solo (AMORIELLO et al., 2020), catalisador (GRINBERG et al., 2022) e no desenvolvimento de eletrodos (CANCELLIERE et al., 2019). Assim, neste presente trabalho, a aplicação de fibras de bagaço de cevada tratadas por solução alcalina, ou em forma de *biochar*, adicionadas à compósitos de matriz de amido termoplástico é uma inovação no desenvolvimento de materiais compósitos sustentáveis.

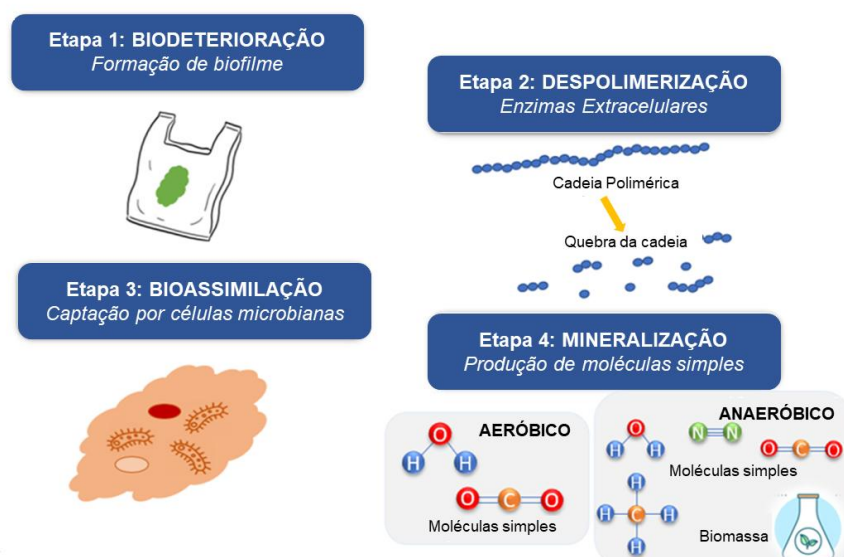
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Biodegradabilidade é o termo que define o potencial de moléculas orgânicas, incluindo materiais poliméricos, de serem quebradas em moléculas menores pela ação de microrganismos (DEGLI-INNOCENTI et al., 2022). Geralmente, os plásticos convencionais não são biodegradáveis, ou seja, são inertes à ação dos decompositores, nomeadamente os microrganismos que fecham o ciclo biogeoquímico do carbono (KRUEGER; HARMS; SCHLOSSER, 2015; KUMAR et al., 2023).

Materiais biodegradáveis quando liberados no meio ambiente são colonizados por microrganismos e decompostos aeróbia e anaerobiamente em biomassa e diversos gases como CO_2 , CH_4 e N_2 . Esse processo é denominado de mineralização, gerando também H_2O e mais biomassa (AJWA; TABATABAI, 1994; BÁEZ-FLORES et al., 2025). A Figura 1 representa esquematicamente as quatro etapas de degradação de um material biodegradável.

Figura 1 - Etapas de degradação de um material biodegradável.



Fonte: Adaptado de LA FUENTE; MANIGLIA; TADINI, 2022.

Na etapa 1, ocorre a formação de um biofilme microbiano que leva à degradação superficial na qual o material polimérico é fragmentado em partículas menores (LOPES et al., 2022). Os microrganismos do biofilme então secretam enzimas extracelulares, que catalisam as cadeias poliméricas em oligômeros, dímeros ou monômeros (etapa 2) (LA FUENTE; MANIGLIA; TADINI, 2022). A absorção das pequenas moléculas produzidas desta forma na célula microbiana e a subsequente produção de metabólitos primários e secundários é um processo conhecido como assimilação (etapa 3) (LA FUENTE; MANIGLIA; TADINI, 2022). E na etapa 4, os metabólitos são mineralizados, os micróbios estão em fase de inanição e a mineralização afeta o armazenamento de dímeros ou monômeros e metabólitos formados na etapa 2 (BAHL et al., 2020). Em geral, os produtos finais da biodegradação são CO_2 e H_2O em sistemas aeróbicos (o oxigênio é usado como aceptor de elétrons por bactérias) e CH_4 , CO_2 , H_2O e biomassa em sistemas anaeróbicos (decomposição por microrganismos na ausência de oxigênio) (AHMED et al., 2018; AKRAM et al., 2024).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em diferentes grupos. Quanto à origem, podem ser obtidos diretamente da biomassa (polissacarídeos e proteínas), sintetizados a partir da biomassa como, por exemplo, o PLA (poli(ácido láctico)), ou obtidos por fermentação microbiana (por exemplo, o PHB (poli(hidroxibutirato)) e PHA (poli(hidroxicanoatos)) (BHOVI; MELINMATH; GOWDA, 2022). Polímeros biodegradáveis também podem ser sintetizados a partir de fonte fóssil como, por exemplo, PCL (policaprolactona), PVA (álcool polivinílico) e PBAT (poli(butileno adipato-co-tereftalato)) (BHOVI; MELINMATH; GOWDA, 2022).

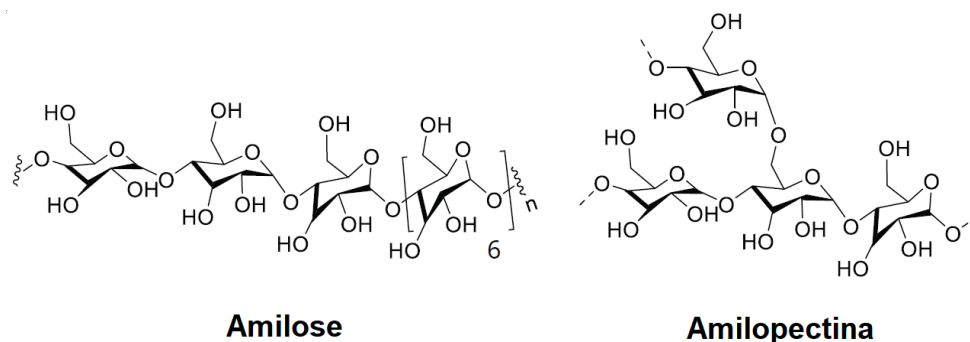
Materiais de base biológica e biodegradáveis representam uma alternativa para reduzir o impacto ambiental das embalagens não degradáveis, com viabilidade técnica e econômica, e grande potencial de expansão (LOPES et al., 2022). Os materiais biodegradáveis são considerados como os "materiais verdes" do futuro, e exibem uma ampla gama de aplicações em vários campos, como produtos farmacêuticos, aparelhos biomédicos e sistemas industriais, cosméticos, tecnológicos e agrícolas (SAMIR et al., 2022).

2.2 Amido Termoplástico

O amido nativo é uma das fontes alimentares naturais mais abundantes, e é o principal componente de muitas plantas, como milho, batata, arroz, mandioca e outros (JIMÉNEZ et al., 2012, CULQUI-ARCE et al., 2025). O amido apresenta biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não abrasiva e baixo custo. Assim, o amido é considerado como um dos biopolímeros mais promissores para o desenvolvimento de biomateriais (BULATOVIĆ et al., 2021).

O amido é composto basicamente de dois componentes, a amilose (molécula linear) e a amilopectina (molécula ramificada), representadas na Figura 2, com quantidades relativas de cada componente variando de acordo com sua fonte vegetal. As propriedades formadoras de filme, bem como condições de processamento, dependem dessa relação entre amilose e amilopectina (JIMÉNEZ et al., 2012, CULQUI-ARCE et al., 2025). Os filmes formados apenas por cadeias curtas e ramificadas de amilopectina geralmente são frágeis, enquanto aqueles contendo cadeias lineares de amilose tendem a ser mais estáveis e resistentes mecanicamente (ZHONG et al., 2018). O teor de amilose no amido exerce grande influência nas propriedades mecânicas e na barreira à água dos filmes de amido.

Figura 2 - Estruturas químicas da amilose (a) e da amilopectina (b).



Fonte: Adaptado de BARBOSA, 2017.

O amido nativo não é um material termoplástico, e geralmente é encontrado em forma granular devido à ligação de hidrogênio inerente entre moléculas adjacentes, sendo solúvel em água quente e insolúvel em água fria (BHOVI; MELINMATH; GOWDA, 2022). A transformação de amido em

bioplástico requer a gelatinização do amido, ou seja, a ruptura dos grânulos pela aplicação de tensões mecânicas de cisalhamento e calor na presença de plastificantes, geralmente glicerol e água, sob condições específicas (KHAN et al., 2017; TEMESGEN et al., 2024).

O plastificante melhora a flexibilidade do filme reduzindo as ligações internas de hidrogênio entre as moléculas de amilose e amilopectina, substituindo por ligações com as moléculas do plastificante, causando a destruição da cristalinidade granular e aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas de amido (DE MOURA et al., 2021). O efeito do plastificante irá depender de sua semelhança estrutural com o polímero, e das condições de processamento, como tempo, temperatura, agitação e tipo de plastificante, bem como quantidade utilizada (ABERA et al., 2020). O glicerol é o plastificante mais comumente utilizado na produção de filmes de amido termoplástico, devido à sua capacidade de minimizar a presença de rachadura nos filmes durante o armazenamento e manuseio (ABERA et al., 2020, GÓMEZ-LÓPEZ et al., 2023).

No entanto, o amido termoplástico também apresenta algumas desvantagens que restringem suas aplicações, como o forte caráter hidrofílico e propriedades mecânicas fracas, particularmente em condições úmidas (YU; DEAN; LI, 2006; SIRBU et al., 2024). Para melhorar suas propriedades físicas e termoquímicas, os biopolímeros são frequentemente aprimorados para melhorar sua adequação para as aplicações do produto final, aprimoramento este realizado pela incorporação de cargas, aglutinantes ou copolímeros (BAIDURAH, 2022). Produzir biocompósitos para melhorar o desempenho do amido termoplástico é atualmente um tema de destaque na comunidade científica (BOONSUK et al., 2021; KOWALCZYK et al., 2021; LOPES et al., 2022).

Ao contrário do desenvolvimento exigente de novos materiais poliméricos ou vias de polimerização, os compósitos são uma resposta rápida e com relativo baixo custo sobre como melhorar as propriedades de um material (BULATOVIĆ et al., 2021). Compósitos são materiais multifásicos, constituídos por pelo menos uma fase contínua (denominada matriz) e uma fase dispersa (reforço), de tal modo que é obtida uma combinação de melhores propriedades que nenhuma das fases individualmente apresenta (CALLISTER JR, 2000). Ou seja, a modificação por meio da mistura de uma fase dispersa de origem natural e/ou

biodegradáveis oferece a capacidade de ajustar as propriedades em uma ampla faixa.

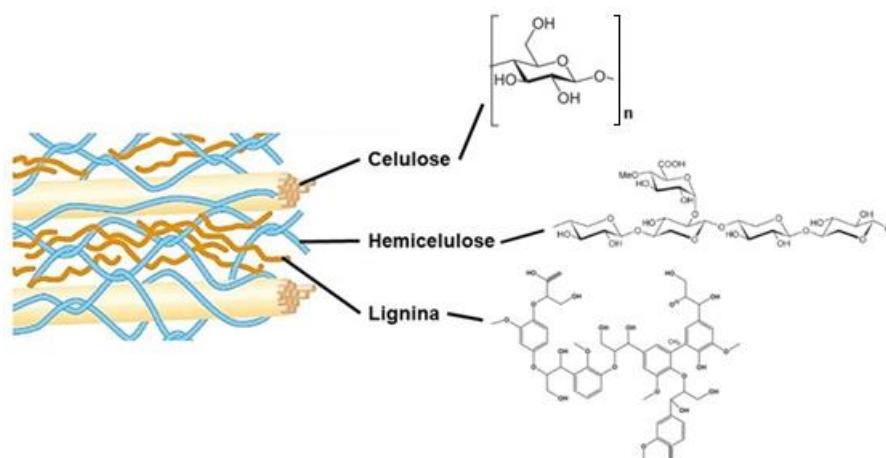
A mistura de amido termoplástico com fibras vegetais derivadas de resíduos agroindustriais pode ser uma excelente maneira de produzir um material renovável, com boas propriedades, totalmente biodegradável e econômico.

2.3 Fibras Vegetais

O uso de fibras vegetais é testemunhado desde o início da civilização humana, como nos tijolos de barro usando fibras vegetais (gramíneas e palha). Há vários anos e com a revolução da indústria 4.0, as fibras vegetais, como de sisal, linho, coco, bambu, cânhamo, juta e muitas outras, têm sido objeto de pesquisas pela possibilidade de uso como reforço em materiais compósitos (MBECHE; OMARA, 2020). Isso ocorre principalmente porque essas possuem propriedades como alta resistência e rigidez, baixa densidade e toxicidade, neutralidade do dióxido de carbono, são biodegradáveis, de baixo custo, pois em muitos casos são subprodutos, e estão facilmente disponíveis no comércio ou como resíduos. Assim, as fibras vegetais têm despertado interesse das empresas e pesquisadores para substituir total ou parcialmente fibras de vidro, carbono e aramida, que são materiais de custo elevado (SUN, 2018; AHMED et al., 2025).

Celulose, hemiceluloses e lignina são os principais componentes das fibras vegetais, representadas na Figura 3. Enquanto a celulose é o principal componente das fibras, as hemiceluloses, por outro lado, são consideradas ligantes entre a celulose e a lignina que confere rigidez às plantas (MBECHE; OMARA, 2020). Além disso, a celulose (um polissacarídeo semicristalino) e as hemiceluloses são hidrofílicas, enquanto a lignina é relativamente hidrofóbica (ZHOU; FAN; CHEN, 2016; ZITTING et al., 2024).

Figura 3 - Representação da organização morfológica das fibras vegetais, e estruturas químicas da celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: Adaptado de Cunha, 2020.

As fibras vegetais podem atuar como reforço ou carga em materiais à base de amido e têm sido alvo de diversos estudos devido às suas propriedades atraentes, como resistência mecânica e baixa densidade, e a semelhança entre a estrutura da amilose e da celulose, além de baixo custo e biodegradabilidade (COMBRZYŃSKI et al., 2022; JÓZÓ et al., 2022; LIU et al., 2022). Essas fibras são frequentemente subprodutos de processos industriais e apresentam boa compatibilidade com materiais à base de amido (LOPES et al., 2022).

2.4 Bagaço de Cevada (BSG)

O bagaço de cevada (BSG – *Brewer's Spent Grain*) ou bagaço de malte é o principal subproduto industrial da produção de cerveja, onde a cada mil litros de cerveja, é gerado aproximadamente 60 kg de resíduo. De acordo com o Anuário da Cerveja 2025, a produção nacional de cerveja alcançou aproximadamente 15,34 bilhões de litros em 2024. Considerando que, em média, a cada 100 litros de cerveja produz-se entre 15 e 20 kg de bagaço de malte, estima-se que o setor cervejeiro brasileiro tenha gerado entre 2,3 e 3,1 milhões de toneladas de subproduto apenas em 2024, sem contabilizar outros resíduos como levedura (MAPA, 2024; NASCIMENTO et al., 2022; LYNCH et al., 2016).

A fração sólida residual obtida após processo industrial de produção de cerveja é a parte insolúvel e não degradada do grão de cevada, representando cerca de 85% do total de subprodutos gerados pela cervejaria (MUSSATTO; DRAGONE; ROBERTO, 2006). O bagaço de cevada consiste basicamente nas cascas dos grãos de cevada, que são resistentes às enzimas da fermentação (CONTRERAS et al., 2021). Ele é composto basicamente pelas camadas de pericarpo e revestimentos de sementes, obtidas como material sólido residual após a preparação do mosto (STEINER; PROCOPIO; BECKER, 2015). Este bagaço é um material lignocelulósico rico em açúcares, proteínas e minerais, contendo (em base de peso seco) cerca de 3,9% de cinzas, 19,2% de proteínas brutas, 6,1% de lignina solúvel, 11,7% lignina insolúvel, 17,9% celulose e 35,7% hemiceluloses (TORRES-MAYANGA et al., 2019). Geralmente, o bagaço de cevada é encaminhado para fabricação de ração animal, para incineração ou para aterros sanitários (HEJNA et al., 2022b).

A economia circular é um modelo conceitual amplamente utilizado para a gestão de resíduos agroindustriais para apoiar o desenvolvimento de uma bioeconomia sustentável (SGANZERLA et al., 2021). Nesse sentido, é possível adotar diferentes rotas tecnológicas para converter essa biomassa lignocelulósica em novos produtos e materiais para ter um destino mais sustentável. Há um grande número de estudos sobre a aplicação do bagaço de cevada para a produção de biocombustíveis (biogás, bioetanol), biofertilizantes, leveduras, enzimas (xilanase), ácido lático, ácido ascórbico, ácido cítrico, xilitol, entre outros (CHETRARIU; DABIJA, 2020). No entanto, uma aplicação ainda pouco estudada, mas promissora, para o bagaço de cevada é o uso como cargas e materiais de reforço em compósitos poliméricos.

Em trabalho da literatura, HEJNA et al. (2022a), utilizaram fibras de bagaço de cevada tratadas termomecanicamente, como fase dispersa em compósitos de poli(ϵ -caprolactona), obtendo melhora na resistência ao envelhecimento do material, devido à atividade antioxidante das cargas que elevaram a resistência dos compósitos à oxidação. Em outro trabalho, os mesmos autores estudaram o impacto dos tratamentos termomecânico e químico com Diisocianato de Isoforona (IPDI) em fibras de bagaço de cevada utilizadas como carga em compósitos à base de Mater-Bi, um biomaterial comercial à base de amido e PBAT. Nesse trabalho, os autores obtiveram

conclusões positivas sobre efeitos antioxidante e antimicrobiano, na biodegradabilidade dos compósitos, ao combinar os tratamentos termomecânico e químico às fibras (HEJNA et al., 2022c).

A inclusão de fibras de bagaço de cevada em materiais biodegradáveis à base de amido termoplástico representa uma alternativa para tentar melhorar o desempenho do polímero e manter o bagaço de cevada no ciclo de produção, produzindo novos produtos de valor agregado (LOPES et al., 2022; MADDIRALA et al., 2025).

2.5 Tratamento Alcalino

Uma estratégia promissora para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos utilizando fibras lignocelulósicas baseia-se na utilização de fibras com tratamento superficial. O tratamento alcalino é um método frequentemente utilizado, que altera a topologia e morfologia da superfície da fibra, pela remoção de compostos não celulósicos, aumentando a resistência mecânica das fibras e possibilitando melhora da interação com a matriz polimérica (HASAN; RABBI; MARUF BILLAH, 2022). O tratamento alcalino com hidróxido de sódio (NaOH), remove componentes amorfos da fibra, como lignina, hemicelulose, pectinas, ceras e óleos naturais, presentes na superfície externa das paredes celulares das fibras, além da modificação da estrutura da celulose. Assim, o tratamento alcalino pode aumentar a cristalinidade das fibras, devido a remoção dos componentes amorfos, no entanto, a possibilidade de aumento da cristalinidade irá depender da intensidade do tratamento empregado (BEKELE; LEMU; JIRU, 2023; BOONSUK et al., 2021).

A ligação interfacial em compósitos reforçados com fibras vegetais pode ocorrer por meio de ligações químicas, eletrostáticas e mecanismos de intertravamento mecânico (ADHIKARY; PANG; STAIGER, 2008, AJAYI et al., 2025). Este último é dominante quando as superfícies das fibras são rugosas, facilitando o intertravamento mecânico entre a fase contínua (matriz) e a fase descontínua (reforço), pois este aumenta a resistência ao cisalhamento da interface fibras-matriz, promovendo melhora nas propriedades mecânicas de compósitos (MBECHE; OMARA, 2020; SUN, 2018).

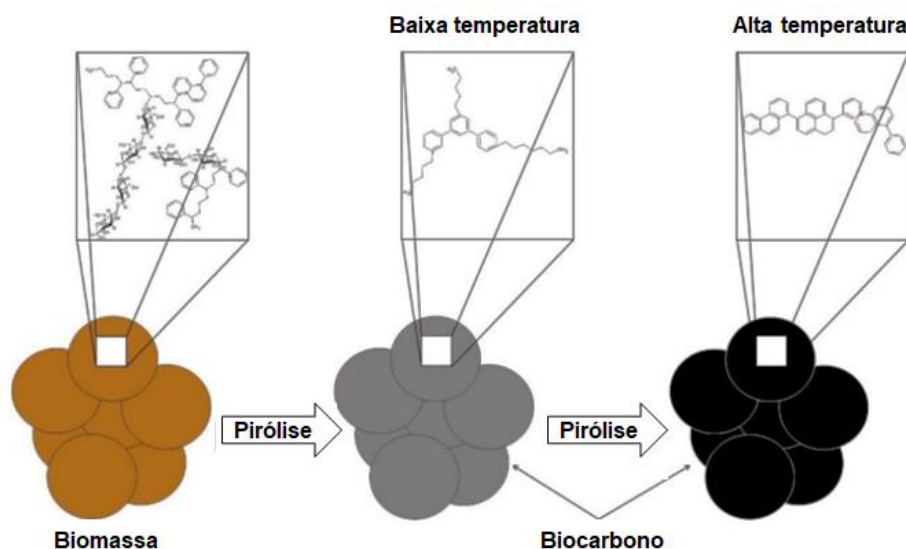
A remoção das hemiceluloses pelo tratamento, geralmente, afeta as características de tração das fibras, pois a região interfibrilar se tornará menos densa e menos rígida e, portanto, torna as fibrilas capazes de se rearranjarem ao longo da direção da deformação por tração, proporcionando maior resistência mecânica aos compósitos (GASSAN; BLEDZKI, 1999; ARUNACHALAM et al., 2024). As principais mudanças ocasionadas pelo tratamento alcalino são melhorias nas interações interfaciais entre as fibras e a matriz e a eliminação das ligações de hidrogênio na estrutura da rede (LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

2.6 Fibras Carbonizadas

As fibras vegetais carbonizadas são comumente denominadas de biocarbono, biocarvão ou *biochar* e, geralmente, são obtidas por gaseificação ou pirólise de materiais orgânicos sob condições controladas ou livres de oxigênio (ZHANG et al., 2020a). Tais fibras carbonizadas apresentam potencial para serem utilizadas como substitutas de diversas cargas carbonáceas, como negro de fumo, fibras de carbono, nanotubos de carbono e grafeno, que são materiais produzidos a partir precursores petroquímicos ou não renováveis, de alto valor e não ecológicos (GEORGE; JUNG; BHATTACHARYYA, 2023). Portanto é essencial substituir estas cargas por cargas carbonáceas renováveis, ambientalmente benignas e econômicas (HERNANDEZ-CHARPAK et al., 2022).

As fibras carbonizadas são consideradas como excelentes candidatas para maximizar a valorização de resíduos agroindustriais e como potenciais agentes de transição para uma economia circular. Todo resíduo sólido orgânico pode ser utilizado como matéria-prima, como resíduos agrícolas e florestais, e ossos de animais (CANCELLIERE et al., 2019). Após a reação em alta temperatura, grande parte da matéria orgânica é decomposta e volatilizada, removendo a maioria dos grupos funcionais, conforme ilustrado na Figura 4, obtendo um material com alto teor de carbono (LI et al., 2015).

Figura 4 - Representação esquemática das transformações químicas que ocorrem na biomassa à medida que a temperatura de pirólise aumenta.



Fonte: Adaptado de CONTE et al. (2021).

O *biochar* apresenta aplicações consolidadas nas áreas agrícola e ambiental, destacando-se como condicionador de solo, fertilizante e agente sequestrante de carbono (DIAZ et al., 2020). Mais recentemente, esse material tem sido objeto de estudos para aplicação como carga e agente de reforço em compósitos poliméricos, em virtude de características como elevada estabilidade térmica, resistência mecânica superior à da biomassa *in natura*, ampla área superficial, elevado teor de carbono e natureza hidrofóbica (DAS; SARMAH; BHATTACHARYYA, 2016; PUDEŁKO et al., 2021). Além desses atributos, suas propriedades físico-químicas e térmicas estáveis, bem como sua boa condutividade elétrica, reforçam sua viabilidade como componente funcional em materiais compósitos (GEORGE et al., 2019).

Entretanto, a análise da viabilidade do *biochar* deve considerar não apenas as suas propriedades funcionais, mas também os aspectos energéticos e ambientais relacionados à sua produção. O processo de pirólise, amplamente empregado na obtenção do biochar, demanda considerável consumo energético, o qual depende de parâmetros como temperatura, tempo e natureza da biomassa utilizada (LEHNE et al., 2021; OK et al., 2015). Assim, para que sua aplicação em compósitos poliméricos seja ambiental e economicamente sustentável, é fundamental que o balanço energético do processo seja favorável.

Estratégias como o aproveitamento de resíduos agroindustriais como matéria-prima e o uso de fontes de energia renovável configuram-se como alternativas viáveis para mitigar os custos energéticos e reduzir o impacto ambiental associado à produção do biochar (CARVALHO et al., 2022).

As propriedades dos compósitos contendo *biochar* podem ser afetadas pelo tipo de matéria-prima utilizada, tipo de polímero, quantidade de cargas e temperaturas de preparação do *biochar*, o que indica que as propriedades do biochar desempenham um papel fundamental nos biocompósitos (LI et al., 2020; ZHANG et al., 2020b). O *biochar* é um material rico em carbono com estrutura porosa e de baixa solubilidade, sendo composto principalmente de hidrocarbonetos aromáticos e estruturas de carbono semelhantes ao do grafite, geralmente contendo mais de 60% de carbono (C), juntamente com outros elementos como hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) (ZHANG et al., 2020a). As cinzas do biocarbono são compostas principalmente por K, Ca, Mg, Al, Si, existentes na forma de óxidos ou sais, que podem melhorar a resistência mecânica dos polímeros atuando como cargas de reforço (TIIHONEN et al., 2021).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura utilizando *biochar* como carga e/ou reforço com eficaz melhoria nas propriedades de diferentes materiais poliméricos, como: amido/quitosana (WANG et al., 2022), PVA (BARTOLI et al., 2022), PLA/PBAT (GEORGE; JUNG; BHATTACHARYYA, 2023), poliéster (SUNDARAKANNAN et al., 2022), resina epóxi (JAYABALAKRISHNAN et al., 2022), entre outros, mas não a partir do bagaço de cevada.

2.7 Tape Casting

A crescente demanda por materiais funcionais com estruturas controladas e propriedades específicas tem impulsionado o desenvolvimento de técnicas avançadas de processamento, especialmente na área de filmes poliméricos e compósitos. Dentre essas técnicas, a moldagem por *tape casting*, destaca-se como uma abordagem promissora para a produção de filmes finos e uniformes, sendo amplamente utilizada na indústria cerâmica e, mais recentemente,

adaptada para materiais poliméricos (SILVA et al., 2020; MACHADO et al., 2023). Essa técnica apresenta vantagens significativas em relação ao método de *casting* tradicional, particularmente no que diz respeito ao controle de espessura, reprodutibilidade e viabilidade para processos de fabricação em larga escala (MACHADO et al., 2023). Além disso, o melhor controle de espessura, pode gerar melhores resultados de propriedades térmicas, devido a uniformidade.

O processo de *tape casting* baseia-se na deposição controlada de uma suspensão contendo partículas poliméricas ou cerâmicas sobre um substrato plano, utilizando uma lâmina dosadora que permite a formação de camadas com espessura bem definida. Após a evaporação do solvente, obtém-se um filme com características físico-químicas ajustáveis de acordo com a formulação da suspensão e os parâmetros de processamento (JONSON, 2021). Essa flexibilidade torna a técnica especialmente atrativa para a fabricação de dispositivos eletrônicos, sensores, membranas e embalagens biodegradáveis (MALI et al., 2004; WANG et al., 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver filmes poliméricos à base de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada derivadas de resíduo agroindustrial e moldados por *tape casting*.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos da modificação química por tratamento alcalino das fibras de bagaço de cevada nas propriedades térmicas, mecânicas e de biodegradabilidade de filmes compósitos de TPS.
- Estudar os efeitos da carbonização de fibras de bagaço de cevada nas propriedades térmicas, mecânicas e de biodegradabilidade de filmes compósitos de TPS.
- Comparar os diferentes compósitos produzidos com fibras de bagaço de cevada em diferentes condições visando identificar qual apresenta propriedades superiores.
- Estudar a viabilidade de uso dos compósitos para aplicação como embalagens ou aplicações agrícolas.

4 METODOLOGIA

A Figura 5 apresenta um fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento desta tese.

Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizada.



4.1 Materiais

Para preparação dos filmes poliméricos (TPS) e compósitos foram utilizados o amido de milho Farmal CS3650, com composição aproximada de 28% de Amilose e 72% de Amilopectina, fornecido pela Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda; e resíduos de bagaço de cevada fornecidos pela Cervejaria Bamberg, Sorocaba-SP. Foram utilizados também glicerol (Alphatec), água deionizada e hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica).

4.2 Fibras

4.2.1 Preparação das Fibras de Bagaço de Cevada

O bagaço de cevada foi preparado conforme método utilizado em trabalho anterior (CASTANHO; DE SOUZA DO PRADO; DE PAIVA, 2022). O bagaço de cevada recebido foi seco em estufa com circulação de ar por 24h, em temperatura de $100(\pm 5)$ °C (Figura 6). Na sequência, o bagaço de cevada foi moído (Figura 7a) em liquidificador industrial, e passado por peneiras de 35 e 100 *mesh* (Figura 7b e 7c). A peneira de 35 *mesh* de granulometria corresponde a uma abertura de 0,425 mm e a de 100 *mesh* de granulometria corresponde a 0,150 mm. Foram utilizadas a fibras passadas pela peneira de 35 *mesh* e retidas na peneira de 100 *mesh*, e as fibras passadas pela peneira de 100 *mesh*.

Figura 6 - Bagaço de cevada seco.



Figura 7 - (a) Bagaço de cevada moído sem ser peneirado e peneirado em peneiras de (b) 35 e (c) 100 mesh.

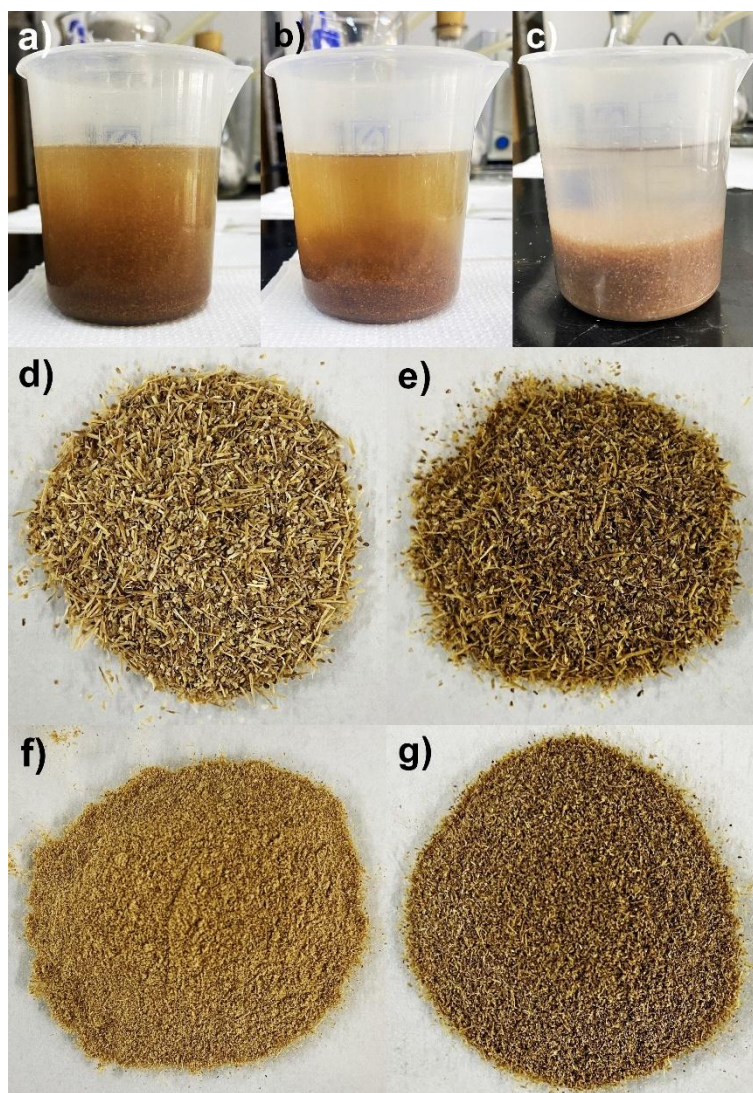


4.2.2 Tratamento Alcalino das Fibras de Bagaço de Cevada

O tratamento alcalino nas fibras foi realizado com base na metodologia utilizada por DE CAMPOS et al., (2011), com algumas adaptações. Aproximadamente 10 g de fibras de bagaço de cevada previamente moídas e peneiradas (35 e 100 *mesh*) foram colocadas em um béquer contendo 200 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH 5%) (Figura 8a), por 30 minutos (Figura 8b), temperatura ambiente, sem agitação. Após este tempo, as fibras foram lavadas com aproximadamente 2 L de água deionizada até atingir pH semelhante ao da água (Figura 8c), e foram então filtradas à vácuo e secas em estufa com circulação de ar a 50 °C, por 24 h.

A Figura 8 mostra um comparativo antes (Figuras 8d e 8f) e após o tratamento alcalino (Figuras 8e e 8g) nas fibras.

Figura 8 - Fibras de bagaço de cevada imersas na solução de NaOH (a), (b) após 30 minutos, e (c) após lavagem, fibras de bagaço de cevada de granulometria 35 *mesh* (d) sem tratamento e (e) após tratamento alcalino, fibras de granulometria 100 *mesh* (f) sem tratamento e (g) após tratamento alcalino.



4.2.3 Carbonização das Fibras de Bagaço de Cevada

A pirólise das fibras de bagaço de cevada foi realizada com as fibras moídas sem ser peneiradas (Figura 9c), utilizando mufla da marca JUNG (Figura 9a), modelo N1100, em diferentes temperaturas (200, 300, 400 e 500°C) e em tempos de 1, 2 e 3 h, conforme Tabela 1. Foram utilizados cadinhos de porcelana com tampa (Figura 9b). Após atingir temperatura ambiente (Figura 9d), foi passado por peneira de 100 *mesh* (Figura 9e).

Figura 9 - (a) Mufla JUNG N1100, (b) cadinho com material dentro da mufla, fibras de bagaço de cevada (c) sem tratamento, (d) após a carbonização e (e) após peneirada.

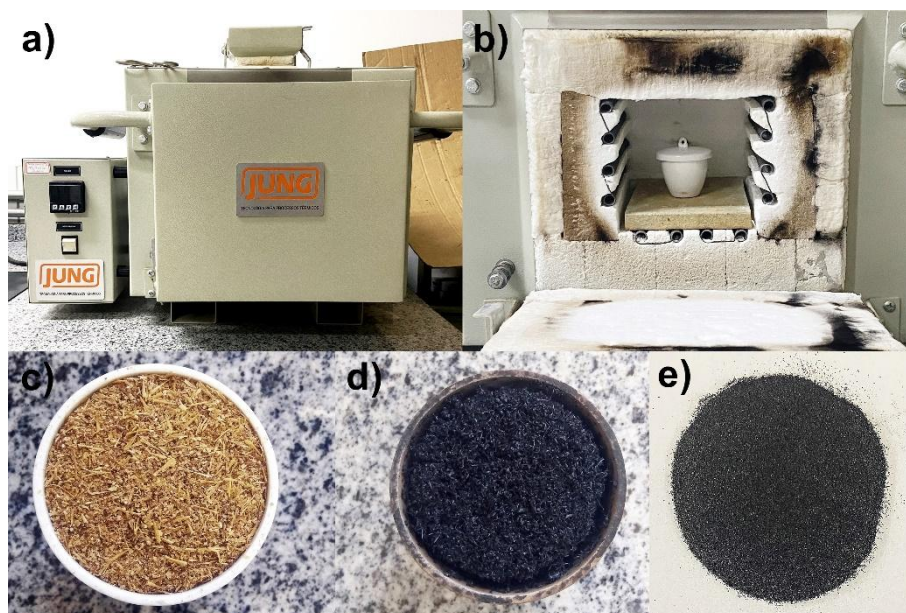


Tabela 1 – Temperatura e tempo de carbonização das fibras de bagaço de cevada.

Fibras	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
CC200/3	200	3
CC300/3	300	3
CC400/3	400	3
CC400/2	400	2
CC400/1	400	1
CC500/3	500	3
CC500/2	500	2
CC500/1	500	1

4.3 Preparação dos Filmes

A composição da suspensão para a posterior obtenção dos filmes foi definida com base em trabalho anterior (CASTANHO, 2020), com quantidades constantes de amido de milho e glicerol (10% e 5% em massa, respectivamente). Nos compósitos, foram adicionadas de 1 a 5% em massa de fibra. Tanto para o filme TPS quanto para os compósitos, a massa final da suspensão foi de 100g, atingido com a adição de água deionizada, conforme a Tabela 2.

As amostras foram nomeadas de acordo com o tamanho da peneira utilizada (35 e 100 *mesh*), tratamento utilizado para preparar as fibras: C (fibras sem tratamento), CT (fibras com tratamento alcalino) e CC (fibras carbonizadas), a temperatura de carbonização das fibras (200, 300 e 400), o tempo de carbonização (1, 2 e 3) e a quantidade de fibras (1, 3 e 5% em massa) adicionadas aos compósitos.

Tabela 2 - Composição dos filmes poliméricos de amido (TPS) e respectivos compósitos.

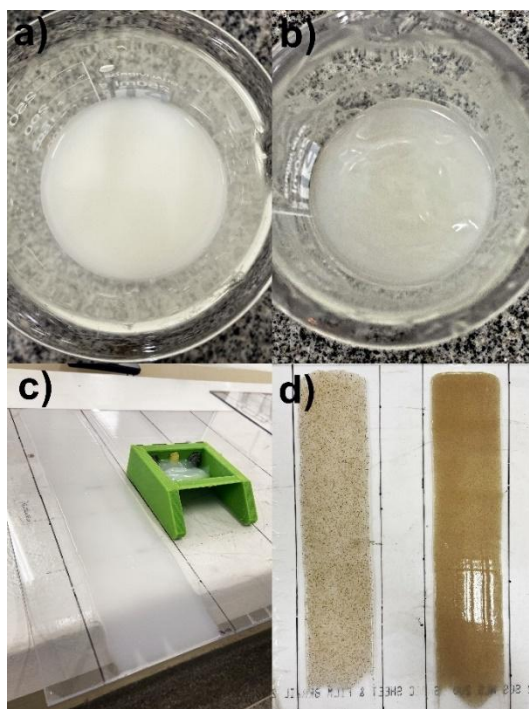
Amostra	Fibras de	Fibras de	Fibras
	Cevada	Cevada Tratada	Carbonizadas
(% em massa)			
TPS	-	-	-
C35-1	1	-	-
C100-1	1	-	-
C100-3	3	-	-
C100-5	5	-	-
CT35-1	-	1	-
CT100-1	-	1	-
CT100-3	-	3	-
CC200/3-1	-	-	1
CC300/3-1	-	-	1

CC400/1-1	-	-	1
CC400/2-1	-	-	1
CC400/3-1	-	-	1
CC400/3-3	-	-	3
CC400/3-5	-	-	5
CC500/3-1	-	-	1
CC500/2-1	-	-	1
CC500/1-1	-	-	1

Após a pesagem de cada componente em balança analítica, todos foram colocados em um béquer e misturados com um bastão de vidro (Figura 10a). Em seguida, a mistura foi levada a um aparelho micro-ondas para aquecimento, sob potência de 450 W, até a gelatinização (Figura 10b), com pausas para agitação manual da mistura com espátula. Durante o primeiro minuto, as pausas foram a cada 20 s.

Na sequência, as pausas foram realizadas a cada 10 segundos até que fosse obtida uma mistura com aspecto de gel, e então os filmes foram moldados por *tape casting* em uma placa de policarbonato, com a abertura da lâmina niveladora do dispositivo em 1,2 mm (Figura 10c), definida após exploração, conforme Figura 9c. Em seguida, os filmes foram levados à estufa sem circulação de ar, com temperatura de 30°C, até que pudessem ser desmoldados em, aproximadamente, cinco dias (Figuras 10d e 10e).

Figura 10 - Mistura de amido (a) antes da gelatinização, e (b) após a gelatinização, (c) moldagem do filme TPS por *tape casting*, (d) compósitos CT35-1 E CT100-1 moldados.



4.4 Caracterização das Fibras e dos Filmes

4.4.1 Distribuição de tamanho das fibras

As fibras de bagaço de cevada foram analisadas através de microscopia óptica em equipamento da marca Olympus, modelo BX51M, para determinar a sua distribuição de tamanho. A quantidade de 100 fibras de cada tipo de amostra foram medidas usando o software ImageJ 1.48v para determinar seus valores médios de comprimento (L) e diâmetro (D), e razão de aspecto (L/D) (SIDDIQUE, 2021).

4.4.2 Relação superfície-volume (SA/V) das fibras

Com base nos valores de L e D previamente determinados para as fibras de bagaço de cevada, sua relação superfície-volume (SA/V) foi calculada de

acordo com a Equação (1), a morfologia foi aproximada a um cilindro (SIDDIQUE, 2021).

$$\frac{SA}{V} = \frac{2\pi\left(\frac{D}{2}\right)L + 2\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2}{\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 L} \quad (1)$$

4.4.3 Teor de umidade

O teor de umidade das fibras de bagaço de cevada e nos compósitos foram determinados em triplicata. Aproximadamente, 1 g de cada amostra foi seco em estufa a 105 °C por 24 h, e então pesado novamente. O teor de umidade foi calculado de acordo com a equação (2), onde m_i é a massa inicial, e m_f é a massa final após a secagem das amostras (CRISPINIANO, 2020).

$$\text{Teor de umidade (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram analisadas as fibras, superfícies dos filmes e as fraturas dos corpos de prova das amostras rompidas nos ensaios de tração, em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) compacto, modelo TM 3000 da marca Hitachi, utilizando aceleração de 5 KeV e fita adesiva de cobre para fixação. As amostras não passaram por recobrimento de ouro.

4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas nas fibras e nos compósitos utilizando-se um espectrômetro da Marca Perkin Elmer modelo Spectrum 65, e célula ATR. Os espectros foram obtidos entre 4000 e 500 cm^{-1} e coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

4.4.6 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de Raios-X nas fibras e nos compósitos foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6100. Os parâmetros para a análise foram de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura angular de 5° a 70° (ângulo de Bragg - 2θ) e passo angular de 0,02 por segundo.

A partir dos difratogramas obtidos, o índice de cristalinidade aparente foi estimado pelo método empírico de Segal et al. (1959), considerando a intensidade máxima do pico cristalino predominante (I_{002}) e a intensidade mínima associada à região amorfa (I_{am}). Os valores de cristalinidade foram calculados conforme a equação (3).

$$\text{Crl (\%)} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

4.4.7 Avaliação Qualitativa

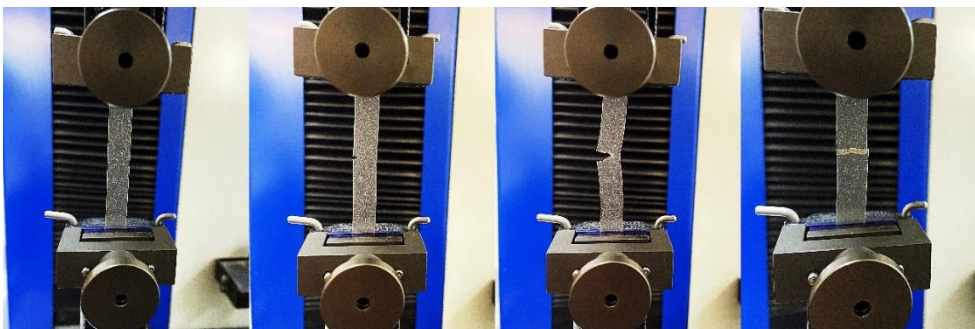
Um método proposto por Gontard (1993), para filmes TPS, foi adotado para avaliar qualitativamente os filmes desenvolvidos. Foram avaliadas três características dos filmes: continuidade (presença ou ausência de trincas), homogeneidade (uniformidade dos filmes) e maleabilidade (capacidade dos filmes de serem manuseados sem serem danificados). Para cada propriedade, um conceito "SIM" ou "NÃO" foi atribuído com base em observações positivas ou negativas, respectivamente.

4.4.8 Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos, da marca EMIC, modelo DL 10000. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente, utilizando célula de carga de 20 Kgf, em corpos de prova com dimensões aproximadas de 10 mm de largura e 100 mm de comprimento, utilizando separação entre garras de 50 mm e velocidade de 5 mm/min, conforme a norma ASTM D882.

A Figura 11 ilustra o momento de ruptura do compósito.

Figura 11 - Amostra de compósito sendo ensaiada por tração.



4.4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas utilizando equipamento de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) da marca TA Instruments, modelo Q10, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de temperatura iniciando em temperatura ambiente até 280°C. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 5 mg, em cadinhos de alumínio.

4.4.10 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas utilizando equipamento de TGA (*Thermogravimetric Analysis*) da marca Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min, razão de aquecimento de 10 °C/min em um intervalo de temperatura iniciando em temperatura ambiente até 800 °C. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 8 mg, em cadinhos de platina.

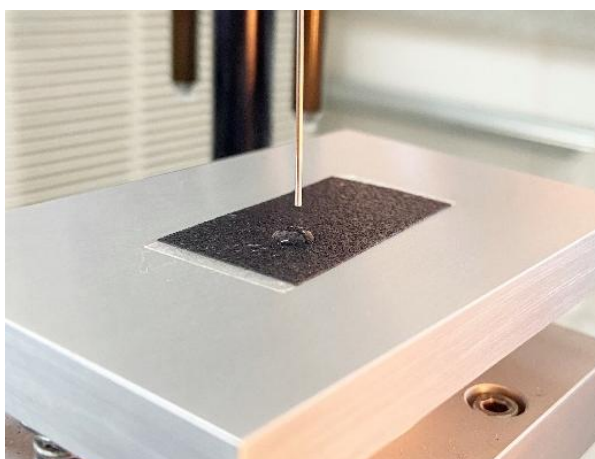
4.4.11 Análise Dinâmico Mecânica – DMA

As análises foram realizadas em equipamento de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), modelo Q800, marca TA Instruments, com garras do tipo tração. Foram utilizadas para todas as amostras, as condições de análise: razão de aquecimento de 5°C/min em um intervalo de temperatura de -50 a 100°C. As amostras ensaiadas foram aquelas que apresentaram melhores resultados de resistência à tração, sendo: os filmes de amido sem incorporação de fibras (TPS), e os filmes contendo fibras (C100-1, CT100-1 e CC4003-1).

4.4.12 Ângulo de Contato

A análise de ângulo de contato foi realizada utilizando um goniômetro da marca Ramé Hart, modelo 250 Standart, e água destilada como solvente. As medições foram realizadas imediatamente após a queda da gota na superfície do filme (Figura 12); as medições foram realizadas em triplicata para cada amostra.

Figura 12 - Imagem da gota de água deionizada sobre filme CC400-1 durante o ensaio de ângulo de contato.



4.4.13 Densidade

A densidade dos filmes foi obtida a partir de seu volume (V) e massa (m). O volume de cada filme foi calculado em função das dimensões medidas (10 mm

× 30 mm) multiplicado pela espessura. Assim, a densidade do filme (ρ) foi calculada de acordo com a equação 4.

$$\rho = m / V = \text{g/m}^3 \quad (4)$$

4.4.14 Solubilidade em água

A solubilidade em água do material foi obtida de acordo com metodologia descrita por SHOJAEE-ALIABADI et al., 2013. As amostras (10 mm × 30 mm) foram secas em estufa de laboratório a 105 °C por 18 h e depois pesadas (M_i). As amostras secas foram imersas em água destilada sob agitação contínua por 6 h em temperatura ambiente. Em seguida, os restos das amostras foram secos a 105 °C até que uma massa constante (M_f) fosse obtida. Em seguida, a solubilidade ($S(\%)$) das amostras foi calculada pela equação 5.

$$S(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (5)$$

4.4.15 Absorção de água

A capacidade de absorção de água do material foi obtida de acordo com a Norma ASTM D570. Uma amostra de filme (15 mm × 15 mm) foi seca em estufa por 3 h a 105°C e, então, foi resfriada e imediatamente pesada (M_i). A amostra seca foi imersa em 100 mL de água destilada à temperatura ambiente por 24 h. A absorção de água foi determinada a partir das diferenças de massa entre a amostra em estados seco e a amostra após retirada da água (M_f). O teste foi realizado em triplicata e calculado de acordo com a equação (6).

$$A(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (6)$$

4.4.16 Avaliação da Biodegradabilidade

4.4.16.1 Análise de Perda de massa

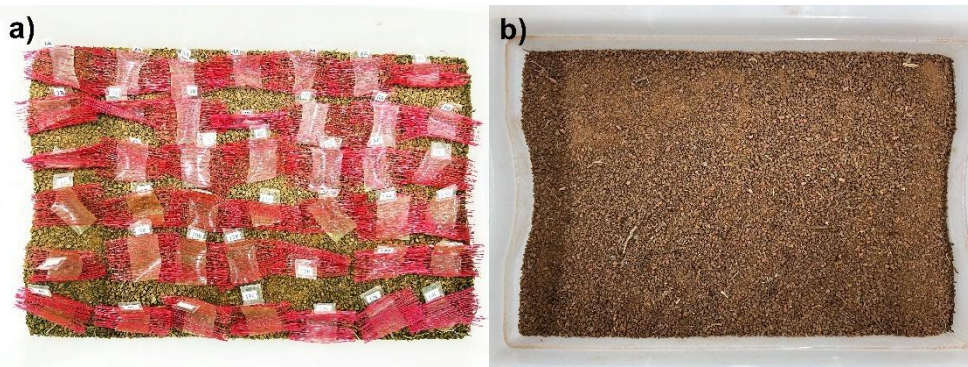
Os testes de biodegradação foram realizados baseados no método descrito por MARTUCCI e RUSECKAITE (2009). O solo utilizado no ensaio foi o Latossolo Vermelho-Amarelo, adquirido no *campus* Sorocaba da Universidade Federal de São Carlos. Na sequência, o solo foi deixado secar em temperatura ambiente por aproximadamente 7 dias e peneirado utilizando peneira ABNT de 2 mm, para que fossem removidos os aglomerados e pedras.

Amostras de filmes com massa conhecida (M_i), previamente secas em estufa a 105 °C por 6 h, foram enterradas em ambiente fechado (caixas plásticas) dentro de solo úmido, a uma profundidade de aproximadamente 5 cm. Para serem enterradas, as amostras dos filmes foram colocadas em redes de polietileno (Figura 13a), a fim de facilitar a retirada das amostras após o período de testes.

A avaliação da perda de massa (PM) foi realizada em triplicata, retirando-se as amostras do solo e limpando-as com o auxílio de um pincel para que fosse retirado o excesso de solo da amostra. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 105°C por 6h e pesadas (M_f). O ensaio de biodegradação foi realizado retirando amostras do solo a cada 7 dias, em um período de 7 semanas. A perda de massa (PM) do material foi calculada utilizando a equação (7).

$$PM(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (7)$$

Figura 13 - a) Amostras dos filmes em redes de polietileno, dispostas sobre o solo, b) amostras cobertas com o solo.



4.4.16.2 Análise macroscópica

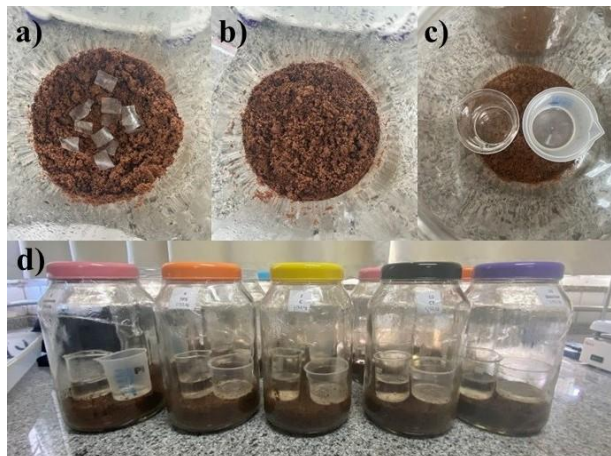
As amostras foram fotografadas antes de inseridas no solo e foram também fotografadas a cada 7 dias após serem retiradas do solo, durante o período de 7 semanas, para posterior comparação.

4.4.16.3 Análise da biodegradabilidade pela emissão de CO₂.

A biodegradação dos filmes poliméricos foi avaliada de acordo com a norma ASTM D5988-18. O método baseia-se na exposição das amostras a um meio de solo controlado, em condições aeróbias, monitorando-se a produção de dióxido de carbono (CO₂) como indicador da atividade microbiana.

O teste de biodegradação por evolução de CO₂ foi conduzido de acordo com a norma ASTM D5988-18. Frascos de vidro de três litros foram utilizados para incubar as amostras no solo, e o experimento foi realizado em triplicata. Cada frasco continha 400 gramas de solo e aproximadamente 1 grama do material de teste, cortados em pequenos pedaços (Fig. 14a) e cobertos com solo (Fig. 14b). Dentro de cada frasco, um béquer com 50 mL de água foi colocado para manter a umidade, juntamente com um segundo béquer contendo 20 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,5 N (Fig. 14c), que foi substituído após cada titulação. Os frascos foram mantidos lacrados (Fig. 14d) e armazenados no escuro, sendo abertos apenas nos dias de análise.

Figura 14 – Fotografia de (a) amostras de filme dispersas no solo, (b) amostras cobertas por solo, (c) béqueres contendo água e solução de KOH no solo e (d) frascos lacrados.



A evolução da biodegradação foi monitorada por meio da quantificação periódica do CO_2 liberado, utilizando “armadilhas” contendo a solução de hidróxido de potássio (KOH). A titulação do excesso de hidróxido com solução padronizada de ácido clorídrico (HCl 0,25 N) permitiu determinar a quantidade de CO_2 absorvido.

As análises foram realizadas semanalmente durante o primeiro mês e, posteriormente, quinzenalmente, até o final do experimento, totalizando 126 dias.

4.4.17 Teste de Fitotoxicidade

O teste de massa seca teve como objetivo investigar se haveria ação de fitotoxicidade no plantio de alfaces utilizando os filmes. No caso, a fitotoxicidade é a ação tóxica de compostos no desenvolvimento de plantas terrestres. O ensaio foi baseado na metodologia OECD 208 (OECD, 2006). A espécie de planta utilizada neste teste foi a alface (*Lactuca sativa*), pois é uma das 10 espécies de plantas recomendadas para este tipo de teste (OECD, 2006). Para o teste foi realizado o plantio de sementes de alface na presença de filmes de amido sem e com a adição de fibras (TPS, C100-1, CT100- e CC400/3-1), em recipientes plásticos.

Para isso foram utilizadas sementes de alfaca da variedade *Mônica SF 031*, com garantia de germinação de 97% e 100% de pureza, da marca Feltrin, sendo semeadas três unidades de sementes em cada recipiente, sendo três recipientes para cada tipo de filme e três recipientes sem a presença de filmes como controle. Após o 10º dia a partir da germinação, as plantas foram desbastadas para manter a planta mais vigorosa.

Os ensaios foram conduzidos até o 30º dia, contando a partir da data da semeadura; e após este período foram realizadas as medições morfométricas das principais partes das plântulas (parte radicular e parte aérea).

4.4.18 Análise Estatística

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração, ângulo de contato, absorção e água, solubilidade, umidade e densidade foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e teste de comparação múltipla Tukey, com nível de significância de 5%, utilizando o software R. O teste de comparação múltipla de Tukey foi utilizado para identificar quais médias diferem estatisticamente entre si. Considerando um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), o método realiza comparações pareadas entre todos os grupos, controlando o erro do tipo I associado a múltiplas comparações. As diferenças entre médias superiores ao valor crítico estabelecido pelo teste foram consideradas estatisticamente significativas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Fibras

As micrografias ópticas das fibras de bagaço de cevada utilizadas estão apresentadas nas Figuras 15, 16, 17, 18 e 19. E os gráficos de distribuição de tamanho estão apresentados no Apêndice A.

Na Tabela 3 estão os valores médios ponderados de comprimento (L) e diâmetro (D) e a razão de aspecto (L/D) de cada condição de fibra utilizada, relação superfície-volume (SA/V) calculados e o teor de umidade das fibras.

Figura 15 - Micrografias ópticas das fibras sem tratamento: a) C35 e b) C100.

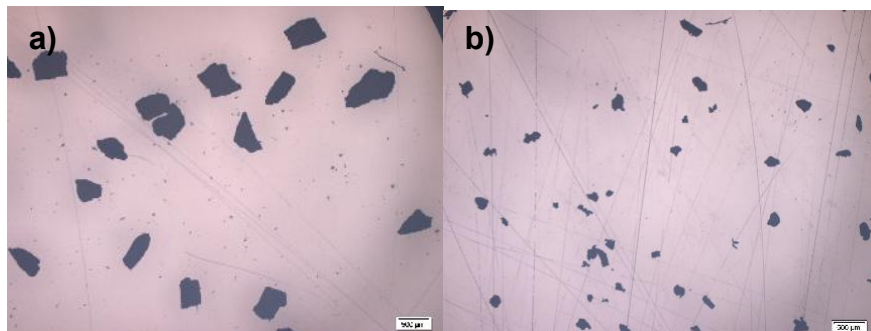


Figura 16 - Micrografias ópticas das fibras com tratamento alcalino: a) CT35 e b) CT100.

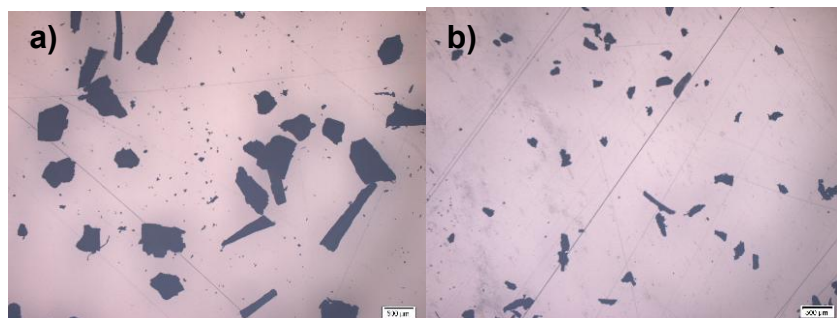


Figura 17 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC200/3, b) CC300/3.

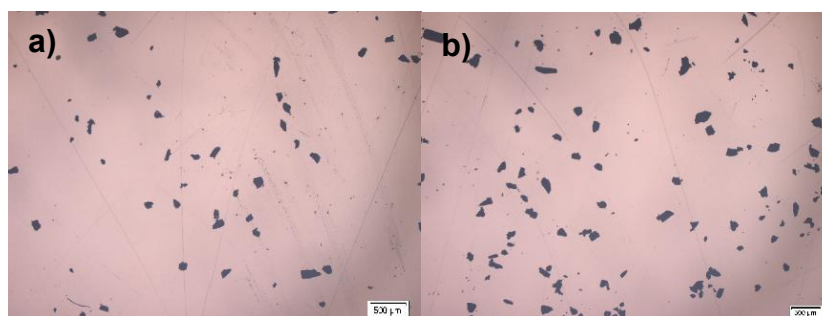


Figura 18 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC400/1, b) CC400/2 e c) CC400/3.

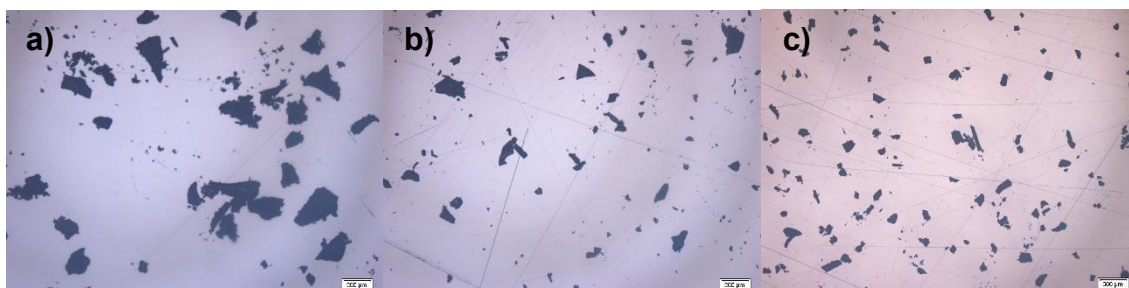
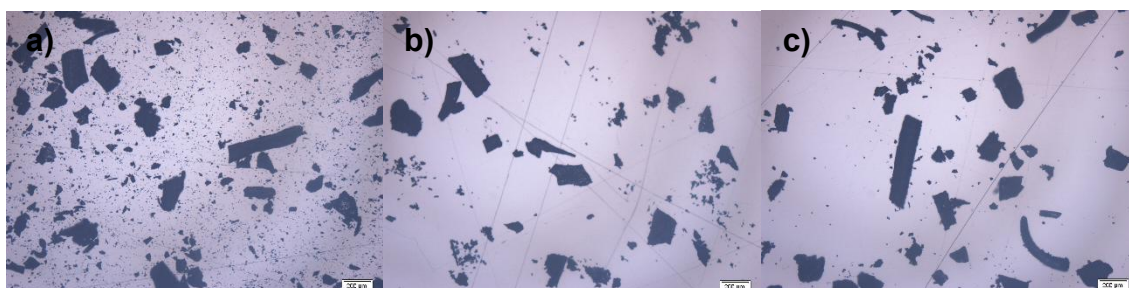


Figura 19 - Micrografias ópticas das fibras carbonizadas: a) CC500/1, b) CC500/2 e c) CC500/3.



As fibras peneiradas que passaram pela peneira de 35 *mesh* e ficaram retidas na peneira de 100 *mesh* (Tabela 3), sem ou com tratamento alcalino (C35 e CT35) apresentaram, respectivamente, os maiores valores médios de comprimento ($471 \pm 167 \mu\text{m}$ e $551 \pm 263 \mu\text{m}$), diâmetro ($287 \pm 75 \mu\text{m}$ e $225 \pm 94 \mu\text{m}$) e razão de aspecto (1,64 e 2,44), e menores relações de superfície-volume (SA/V , 5 mm^{-1}) dentre as amostras estudadas.

As fibras que passaram pela peneira de 100 *mesh*, sem ou com tratamento alcalino (C100 e CT100) apresentaram, respectivamente, os valores médios de comprimento ($122 \pm 77 \mu\text{m}$ e $159 \pm 83 \mu\text{m}$), diâmetro ($52 \pm 20 \mu\text{m}$ e $61 \pm 21,79 \mu\text{m}$), razão de aspecto (2,32 e 2,62) e relações de superfície-volume (SA/V , 16 e 13 mm^{-1}). As fibras menores (100 *mesh*), apresentaram aumento da razão de aspecto e da área superficial.

Tabela 3 - Valores de comprimento médio (L), diâmetro médio (D), razão de aspecto (L/D), relação superfície-volume (SA/V) e teor de umidade das fibras.

Amostra	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)	L/D	SA/V (mm^{-1})	Umidade (%)
C35	471 (\pm 167)	287 (\pm 75)	1,64	5	6,63 (\pm 0,27)
C100	122 (\pm 77)	52 (\pm 20)	2,32	16	7,60 (\pm 0,90)
CT35	551 (\pm 263)	225 (\pm 94)	2,44	5	7,04 (\pm 0,67)
CT100	159 (\pm 83)	61 (\pm 22)	2,62	13	7,45 (\pm 0,42)
CC200/3	133 (\pm 62)	62 (\pm 27)	2,16	15	4,09 (\pm 0,51)
CC300/3	116 (\pm 54)	60 (\pm 29)	1,96	17	3,92 (\pm 0,55)
CC400/1	49 (\pm 47)	32 (\pm 30)	1,53	17	5,02 (\pm 0,14)
CC400/2	60 (\pm 76)	25 (\pm 22)	2,40	19	5,19 (\pm 0,36)
CC400/3	82 (\pm 57)	50 (\pm 20)	1,63	24	4,09 (\pm 0,42)
CC500/1	70 (\pm 68)	48 (\pm 37)	1,45	11	3,52 (\pm 2,02)
CC500/2	122 (\pm 99)	70 (\pm 47)	1,74	7	4,48 (\pm 0,49)
CC500/3	104 (\pm 97)	48 (\pm 45)	2,17	10	4,46 (\pm 0,30)

O aumento da razão de aspecto e área superficial, para as fibras tratadas, ocorreu devido a remoção dos componentes não celulósicos na superfície das fibras, que gera superfícies externas mais rugosas (HASAN; RABBI; MARUF BILLAH, 2022).

As fibras carbonizadas à 400 e 500°C (CC400/1, CC400/2 e CC500/1)) apresentaram os menores valores médios de comprimento (49 (\pm 47) μm , 60 (\pm 76) μm e 70 (\pm 68) μm), diâmetro (32 (\pm 30) μm , 25 (\pm 22) μm e 48 (\pm 37) μm), razão de aspecto (1,53, 2,40 e 1,45), e a maior relação de superfície-volume (SA/V, 24 mm^{-1}) para as fibras carbonizadas a 400°C por 3 horas (CC400/3). Hejna et al., 2021, relaciona a redução dos valores médios de comprimento e diâmetro, com o aumento da temperatura de processamento das fibras. A temperatura elevada reduz a umidade e decompõe os componentes das fibras, celulose, hemicelulose e parte da lignina, assim reduzindo o comprimento e

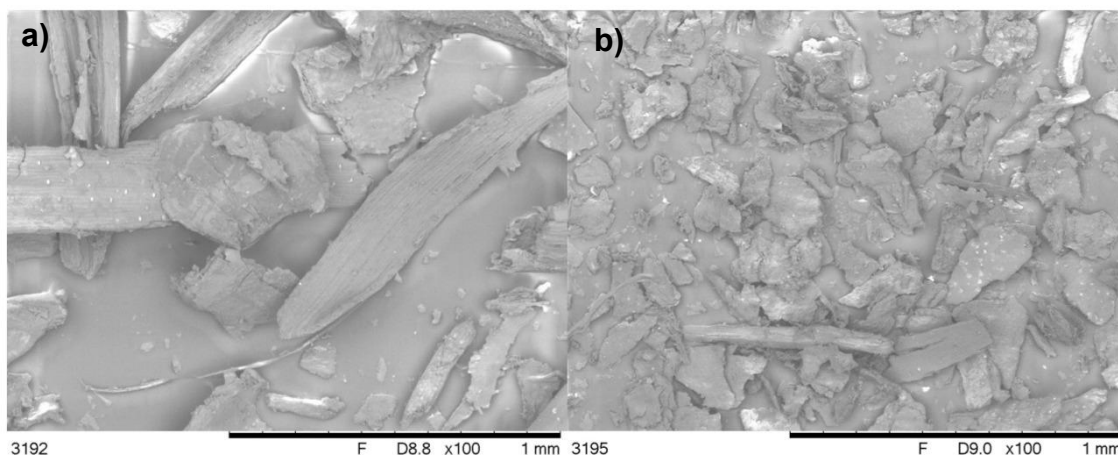
diâmetro das fibras, e promovendo maior área superficial, quando comparado às fibras carbonizadas à 200 ou 300°C.

5.1.1 MEV das Fibras

As micrografias de MEV das fibras de bagaço de cevada evidenciam alterações significativas na morfologia superficial em função do tratamento alcalino e da temperatura de carbonização. Essas modificações são determinantes para o desempenho mecânico dos compósitos à base de amido termoplástico (TPS), uma vez que influenciam diretamente a área de contato, a rugosidade superficial e os mecanismos de adesão fibra–matriz.

A Figura 20 apresenta a imagem de MEV das fibras sem tratamento, com aumento de 100x.

Figura 20 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada sem tratamento, a) C35 e b) C100, com ampliação de 100x.

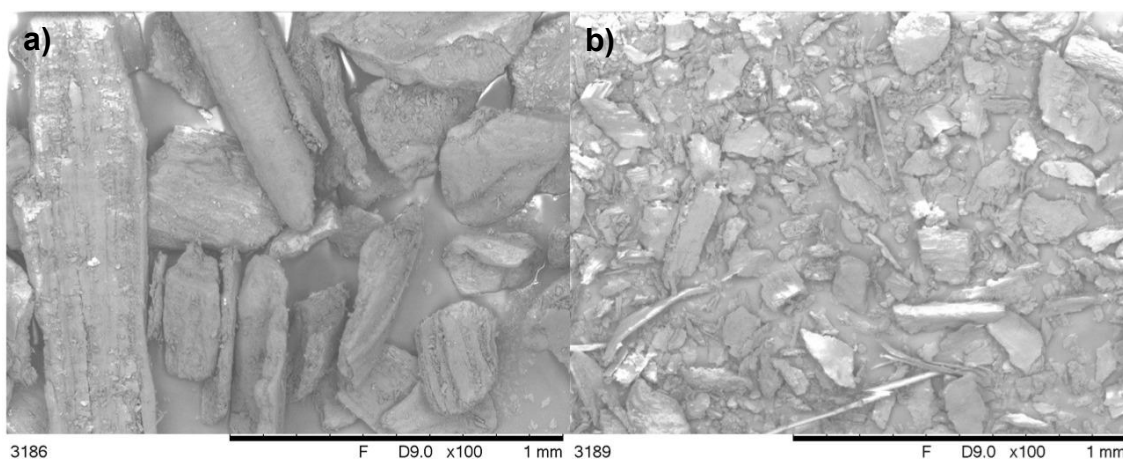


Nas fibras sem tratamento (C35 e C100) observa-se superfície relativamente lisa com presença de resíduos superficiais como ceras, além de lignina e hemicelulose, caráter lamelar nas partículas maiores (C35) e maior fragmentação nas partículas finas (C100). Essa morfologia resulta em limitada ancoragem mecânica e fraca transferência de carga para a matriz, o que está de

acordo com relatos que associam fibras não tratadas a adesão interfacial deficiente em compósitos biodegradáveis (ARAVINDH et al., 2022).

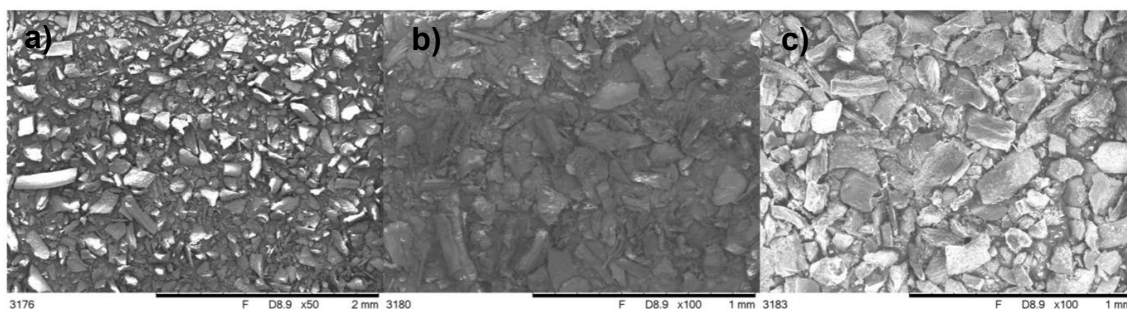
O tratamento alcalino (CT35 e CT100) promove a remoção parcial de lignina e hemicelulose, expondo microfibrilas e aumentando a rugosidade superficial, conforme evidenciado na Figura 21, o que favorece tanto a ancoragem mecânica quanto a formação de ligações de hidrogênio entre a matriz amilácea e as fibras — consequência clássica da mercerização (remoção de material amorfo) que melhora a área de contato e a adesão interfacial (ARAVINDH et al., 2022; BEKELE et al., 2023). Isso explica por que o compósito com CT100 apresentou aumento do módulo e da resistência à tração; a melhor adesão transfere mais carga, mas reduz a deformação plástica localizada.

Figura 21 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada com tratamento alcalino, a) CT35 e b) CT100, com ampliação de 100x.



A carbonização altera profundamente a morfologia das fibras (Figura 22). Em temperaturas moderadas (200–300 °C) surgem poros e irregularidades devido à perda de voláteis; em temperaturas mais altas (400 °C) a estrutura fibrilar colapsa e origina partículas porosas e frágeis. Esse tipo de morfologia tende a atuar como reforço apenas em baixas concentrações, podendo se comportar como concentrador de tensões quando incorporado em maiores proporções (WU et al., 2022; VINOD et al., 2023).

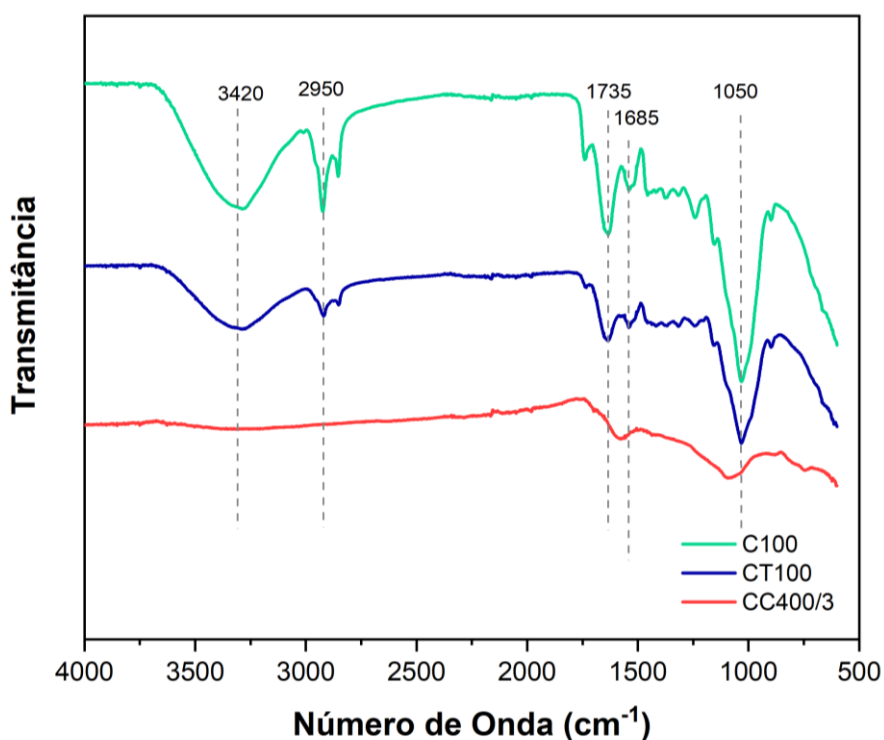
Figura 22 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de cevada carbonizadas, a) CC200/3, b) CC300/3 e CC400/3, com ampliação de 100x.



5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por FTIR das fibras de bagaço de cevada (Figura 23) permitiu avaliar os efeitos do tratamento alcalino e da carbonização na composição química das fibras.

Figura 23 - Espectro de FTIR das fibras do bagaço de cevada.



As fibras sem tratamento (C100), apresentam o espectro característico de materiais lignocelulósicos, com bandas representativas dos três principais componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina). A região entre 3800-3000 cm^{-1} apresenta uma banda larga e intensa centrada em aproximadamente 3420 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações O-H dos grupos hidroxila presentes na celulose, hemicelulose e moléculas de água adsorvidas (ALSAFRAN, 2024). Esta banda é característica da extensa rede de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que conferem coesão estrutural aos materiais lignocelulósicos (CAKMAK, 2022). Na região entre 2920-2850 cm^{-1} , observam-se bandas correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos metila e metileno presentes nas cadeias polissacarídicas da celulose e hemicelulose (ALSAFRAN, 2024; THANDAVAMOORTHY, 2023).

Ainda, para as fibras sem tratamento (C100), a banda localizada em 1735 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação C=O dos grupos carbonila presentes nos grupos acetila da hemicelulose (THANDAVAMOORTHY, 2023). Esta vibração é característica das cadeias laterais acetiladas das hemiceluloses, sendo um marcador importante para monitorar modificações neste componente durante tratamentos químicos. A região espectral entre 1610-1460 cm^{-1} apresenta absorções atribuídas às vibrações dos anéis aromáticos da lignina, sendo a banda em 1606 cm^{-1} especialmente associada à este componente (KOSTRYUKOV, 2022). A intensidade destas bandas está relacionada ao conteúdo de lignina presente no material. E a região de 1200–900 cm^{-1} é dominada por estiramentos C–O–C e C–O de polissacarídeos, sendo característica da fração celulósica (KUMAR et al., 2021).

O tratamento alcalino (CT100) promove alterações significativas no espectro FTIR, evidenciando modificações químicas na estrutura das fibras. O espectro apresenta diminuição na intensidade da banda em 1735 cm^{-1} , indicando a remoção parcial dos grupos acetila da hemicelulose (RAI,2025). Esta observação é consistente com o mecanismo de ação dos álcalis, que promovem a desacetilação das hemiceluloses e a solubilização parcial da lignina através da ruptura de ligações éster e éter (MACHMUDAH , 2025; RAI,2025). A diminuição

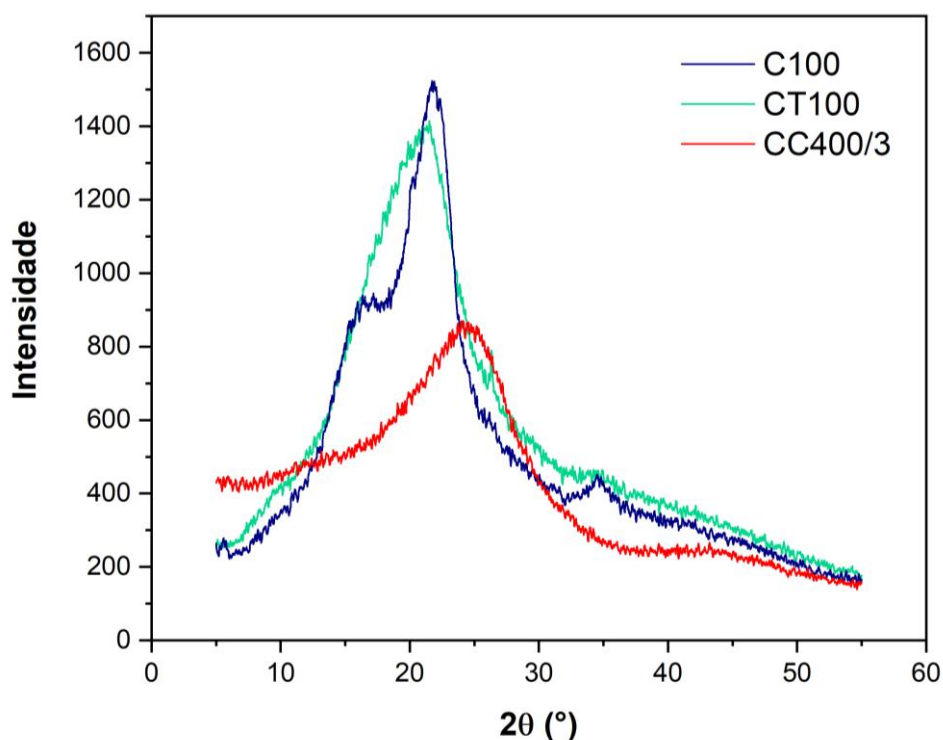
da intensidade na região 1600–1500 cm^{-1} evidencia a extração de lignina (MOHAN; KHAN; SRIVASTAVA, 2022).

O processo de carbonização a 400°C (CC400/3) resulta em transformações estruturais ainda mais pronunciadas, refletindo a decomposição térmica da matriz lignocelulósica. Nota-se a considerável atenuação das bandas associadas a grupos oxigenados, incluindo a drástica redução da banda O–H (3600–3200 cm^{-1}) e da região 1200–900 cm^{-1} (C–O–C e C–O) (OLIVEIRA, 2013). Durante o tratamento térmico nesta temperatura, ocorre a degradação da hemicelulose, que é o componente mais termicamente lábil, seguida pela decomposição da celulose (MCCARTHY; HENRY; FALCONER, 2018). A lignina, sendo o componente mais estável termicamente, sofre processo de condensação e aromatização, resultando em estruturas carbonizadas, que caracterizam a estrutura carbonosa do biochar (OLIVEIRA, 2013).

5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 24 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as fibras de bagaço de cevada em diferentes tratamentos, e na Tabela 5 estão os valores dos índices de cristalinidade aparente.

Figura 24 - Difratoograma de raios-X das fibras de bagaço de cevada.



As fibras de bagaço de cevada sem tratamento (C100) apresentaram picos característicos da celulose, principalmente em torno de $2\theta \approx 16^\circ$ e 22° , correspondentes à celulose I, estrutura cristalina predominante em fibras lignocelulósicas encontradas em materiais vegetais (FAN et al., 2010; POLETTI; ZATTERA, 2012). Além disso, a presença de uma porção amorfa ("halo") sugere a coexistência de fases amorfas, atribuídas à lignina e hemiceluloses (PRADHAN, 2024).

Tabela 4 - Índice de cristalinidade das fibras.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
C100	55
CT100	65
CC400/3	30

A partir desses difratogramas foram calculados os índices de cristalinidade aparente (Tabela 5) pelo método de Segal, considerando a intensidade máxima do pico cristalino de celulose em torno de 22° e o mínimo

na região amorfa ($\sim 18^\circ$). Para C100, o índice de cristalinidade aparente foi estimado em $\sim 55\%$, refletindo a presença significativa de regiões cristalinas ligadas à celulose, em consonância com estudos que mostram índices moderados de cristalinidade em fibras lignocelulósicas sem pré-tratamento (em que a composição de celulose ainda domina a contribuição cristalina) (PRADHAN, 2024).

Para as fibras submetidas ao tratamento alcalino (CT100), observou-se uma redução na intensidade do pico principal em $2\theta \approx 22^\circ$. Esse resultado pode ser explicado pela remoção parcial de componentes amorfos da matriz lignocelulósica, como hemiceluloses e lignina, que expõe de forma mais evidente a fase celulósica ordenada (LIU et al., 2021; JIANG et al., 2022). A menor intensidade do pico sugere que o tratamento pode ter induzido um certo grau de desorganização, afetando a cristalinidade, mas a estrutura da celulose I foi preservada (PRADHAN, 2024). O índice de cristalinidade aparente estimado para CT100 foi $\sim 65\%$, superior ao de C100, sugerindo aumento da fração cristalina relativa após a remoção de amorfos.

As fibras carbonizadas a 400°C por 3 horas (CC400/3) apresentaram um padrão difratométrico distinto (Figura 24), caracterizado pela diminuição significativa da intensidade dos picos cristalinos e prevalência de um halo largo e difuso. O pico característico da celulose desaparece quase completamente, sendo substituído por um halo largo e menos intenso, centrado em torno de $2\theta \approx 23^\circ$. Esse comportamento está associado à degradação térmica da celulose e à conversão parcial da estrutura polimérica em um material amorfo carbonoso, sem ordenamento cristalino de longo alcance (YANG et al., 2007; LI et al., 2020). Assim, o tratamento térmico severo leva à perda da cristalinidade, resultando na formação de carbono amorfo. O índice de cristalinidade aparente estimado para CC400/3 é $\sim 30\%$, refletindo a redução da cristalinidade original e predominância de ordem de curto alcance no material pós-carbonização (ANTER, 2025).

5.2 Caracterização dos Filmes

5.2.1 Avaliação Qualitativa

A aparência dos filmes desenvolvidos após secagem é mostrada nas Figuras 25, 26, 27 e 28. Pode-se observar que o filme TPS (Figura 25) se apresentou uniforme e incolor, e os filmes compósitos apresentaram uma coloração acastanhada atribuída às fibras (Figura 26). Nos compósitos contendo as fibras tratadas (Figura 27), foi observada uma coloração um pouco mais intensa, devido ao tratamento alcalino realizado, e os filmes contendo fibras carbonizadas apresentaram coloração preta (Figura 28).

Foi observado que as amostras dos filmes ficaram visualmente homogêneas e as fibras estavam bem dispersas e distribuídas nos compósitos. A maioria dos compósitos também puderam ser manuseados sem serem danificados. No entanto, os compósitos (C100-3, C100-5 e CT100-3), não ficaram contínuos e apresentaram rachaduras.

Figura 25 - Imagem do filme TPS.



Figura 26 - Imagens dos filmes a) C35-1, b) C100-1, c) C100-3 e d) C100-5.

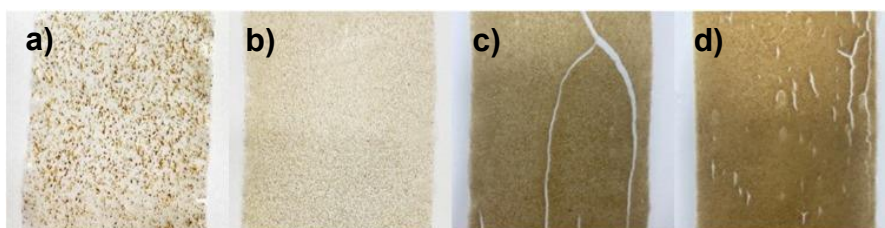


Figura 27 - Imagens dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3.

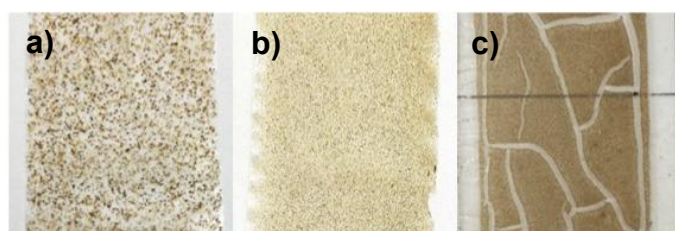
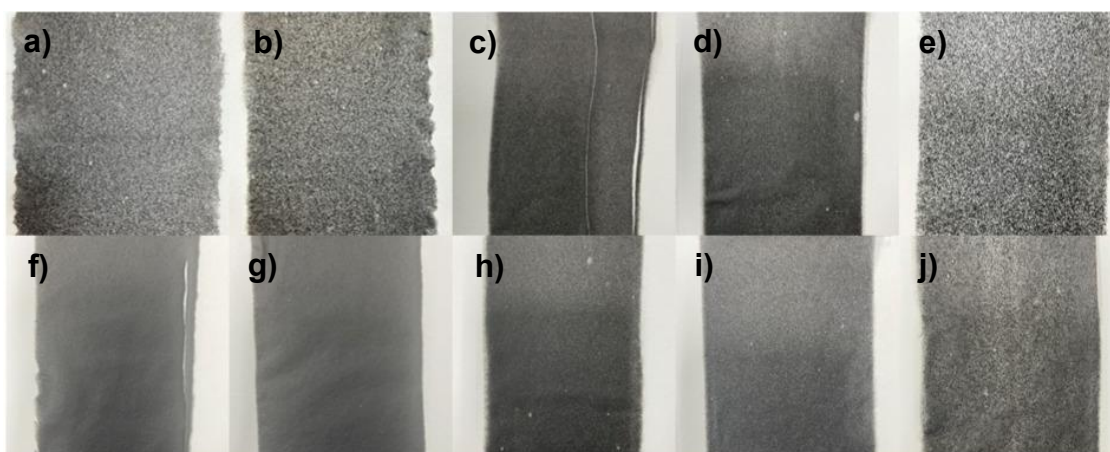


Figura 28 - Imagens dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1.



A Tabela 6 apresenta os resultados da avaliação qualitativa dos filmes desenvolvidos e suas respectivas espessuras.

A espessura do filme e compósitos foi medida com a utilização de um paquímetro, sendo possível observar que a adição das fibras aumentou a espessura dos compósitos (Tabela 6), o que era esperado. Comparando as espessuras dos compósitos contendo fibras, foi obtida uma variação de $\pm 0,01$ mm. O uso da técnica de moldagem por *tape casting* apresentou excelentes resultados na uniformidade de espessura dos compósitos, pois um dos principais objetivos do uso da técnica de *tape casting* é obter o controle de espessura e uniformidade do material produzido (DE MORAES et al., 2013).

Tabela 5 - Resultados da avaliação qualitativa e espessuras médias dos filmes TPS e compósitos.

Amostra	Continuidade	Homogeneidade	Maleabilidade	Espessura (mm)
TPS	Sim	Sim	Sim	0,17 ± 0,01 _a
C35-1	Sim	Sim	Sim	0,21 ± 0,01 _{b,c}
C100-1	Sim	Sim	Sim	0,21 ± 0,01 _{b,c}
C100-3	Não	Sim	Sim	0,24 ± 0,01 _{e,f}
C100-5	Não	Sim	Não	0,25 ± 0,02 _{f,g}
CT35-1	Sim	Sim	Sim	0,21 ± 0,01 _{d,e}
CT100-1	Sim	Sim	Sim	0,22 ± 0,01 _{b,c}
CT100-3	Não	Sim	Sim	0,24 ± 0,02 _{e,f}
CC200/3-1	Sim	Sim	Sim	0,21 ± 0,01 _{b,c}
CC300/3-1	Sim	Sim	Sim	0,22 ± 0,02 _{c,d}
CC400/1-1	Sim	Sim	Sim	0,22 ± 0,01 _{c,d}
CC400/2-1	Sim	Sim	Sim	0,23 ± 0,01 _{d,e}
CC400/3-1	Sim	Sim	Sim	0,23 ± 0,01 _{d,e}
CC400/3-3	Sim	Sim	Sim	0,24 ± 0,01 _{e,f}
CC400/3-5	Sim	Sim	Sim	0,25 ± 0,02 _{f,g}
CC500/1-1	Sim	Sim	Sim	0,24 ± 0,01 _{f,g}
CC500/2-1	Sim	Sim	Sim	0,24 ± 0,01 _g
CC500/3-1	Sim	Sim	Sim	0,22 ± 0,01 _{c,d}

5.2.2 Resistência à Tração

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados correspondentes a média e desvio-padrão de 5 corpos de prova de cada tipo de compósito desenvolvido, referentes aos valores de resistência à tração (MPa), à deformação até a ruptura

(%) e módulo de elasticidade (MPa) dos respectivos compósitos (Figuras 29 e 30) ensaiados em tração.

Tabela 6 - Média e desvio padrão referentes a resistência à tração (tensão máxima, em MPa), deformação até a ruptura (%) e módulo de elasticidade (MPa), dos filmes TPS e compósitos.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
TPS	1,4 ($\pm 0,11$) _c	38,6 ($\pm 5,7$) _{bc}	12,0 ($\pm 1,2$) _d
C35-1	1,2 ($\pm 0,08$) _{cd}	21,5 ($\pm 1,3$) _{de}	22,0 ($\pm 3,2$) _{cd}
C100-1	1,3 ($\pm 0,11$) _{cd}	16,1 ($\pm 0,8$) _{ef}	35,8 ($\pm 2,2$) _{ab}
C100-3	1,7 ($\pm 0,18$) _b	18,0 ($\pm 0,8$) _e	40,6 ($\pm 9,1$) _{ab}
CT35-1	1,9 ($\pm 0,15$) _{ab}	24,1 ($\pm 1,9$) _{de}	39,6 ($\pm 3,9$) _{ab}
CT100-1	2,0 ($\pm 0,16$) _a	26,0 ($\pm 1,2$) _d	43,2 ($\pm 5,6$) _a
CT100-3	1,6 ($\pm 0,14$) _b	23,2 ($\pm 3,3$) _{de}	34,8 ($\pm 5,0$) _b
CC200/3-1	1,2 ($\pm 0,08$) _{cd}	29,4 ($\pm 3,6$) _{cd}	18,2 ($\pm 1,6$) _d
CC300/3-1	1,1 ($\pm 0,03$) _d	38,6 ($\pm 4,8$) _{bc}	16,0 ($\pm 0,7$) _d
CC400/1-1	1,6 ($\pm 0,04$) _{bc}	42,8 ($\pm 2,3$) _b	19,6 ($\pm 1,8$) _{cd}
CC400/2-1	1,7 ($\pm 0,03$) _b	43,4 ($\pm 2,3$) _{ab}	26,4 ($\pm 1,7$) _c
CC400/3-1	2,1 ($\pm 0,09$) _a	25,9 ($\pm 0,8$) _d	37,4 ($\pm 2,6$) _{ab}
CC400/3-3	1,0 ($\pm 0,05$) _{de}	19,4 ($\pm 0,9$) _{de}	13,2 ($\pm 1,5$) _d
CC400/3-5	0,8 ($\pm 0,01$) _e	11,2 ($\pm 1,0$) _f	20,4 ($\pm 2,7$) _{cd}
CC500/1-1	1,8 ($\pm 0,04$) _b	49,2 ($\pm 2,0$) _a	26,4 ($\pm 2,9$) _c
CC500/2-1	1,6 ($\pm 0,04$) _{bc}	47,6 ($\pm 5,0$) _{ab}	19,8 ($\pm 1,9$) _{cd}
CC500/3-1	1,6 ($\pm 0,18$) _{bc}	33,9 ($\pm 2,8$) _c	24,8 ($\pm 2,4$) _{cd}

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Figura 29 - Gráfico dos valores médios relacionados a resistência à tração (tensão) máxima (MPa) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão (representados pelas barras).

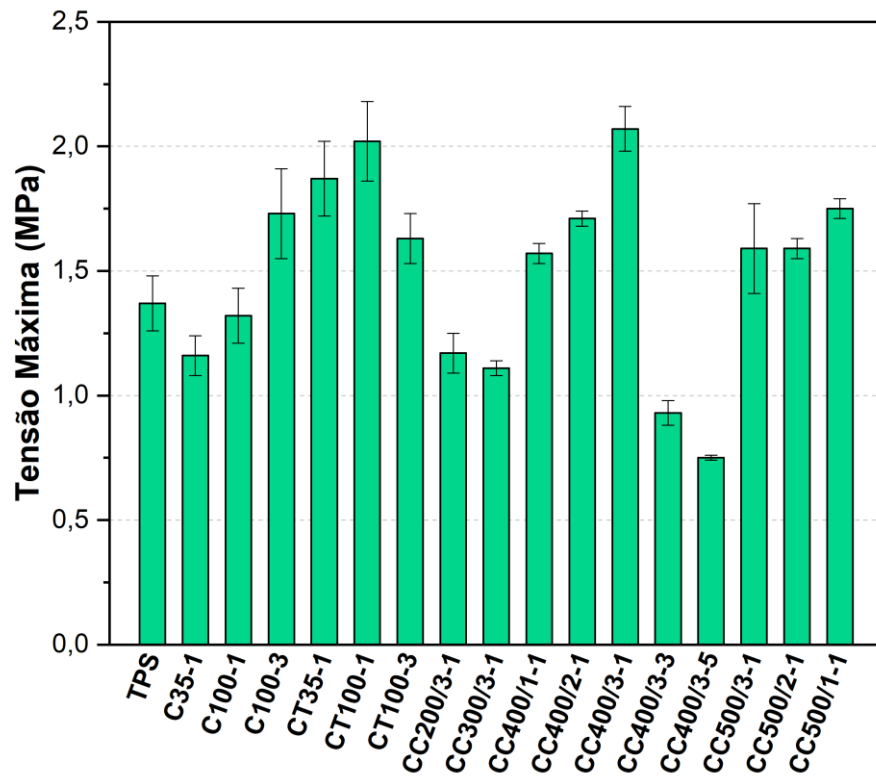
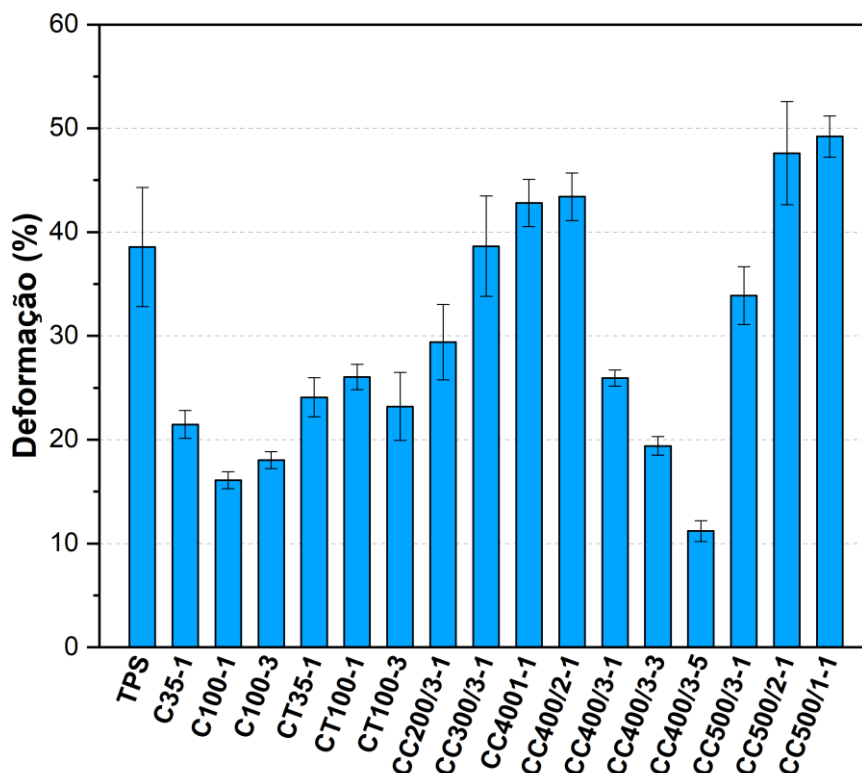


Figura 30 - Gráfico dos valores médios relacionados à deformação máxima (%) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.



De acordo com os valores da Tabela 7 e Figuras 29 e 30, os filmes de TPS apresentaram uma resistência à tração média de 1,4 MPa ($\pm 0,11$). Em trabalho da literatura, ZHANG et al., (2022) obtiveram valor médio de resistência à tração de 1,4 MPa, utilizando a relação 3:1 de amido: glicerol. Os valores de resistência à tração média relativos aos filmes de amido sem adição de bagaço de cevada obtidos neste trabalho são compatíveis com os encontrados na literatura (ZHANG et al., 2022).

Em trabalho anterior (CASTANHO; PRADO; PAIVA, 2022), foi obtido valor médio de resistência à tração de 0,829 MPa ($\pm 0,079$). Esta diferença nos resultados pode ser relacionada a diferente quantidade glicerol nos filmes (10% em peso, em relação ao amido), e também a diferente técnica de moldagem utilizada (*casting*). Neste trabalho atual, a menor quantidade de glicerol e a técnica de moldagem por *tape casting*, resultaram em filmes de melhores propriedades mecânicas.

O TPS apresentou valor de resistência relativamente baixa (1,4 MPa), porém estatisticamente semelhante às amostras C100-1 e C35-1, indicando que a simples adição de fibras sem tratamento não promoveu ganho significativo de resistência. Além disso, o TPS apresentou elevada deformação (38,6%), estatisticamente superior à de várias formulações com reforço (C100-1, C100-3 e CT35-1), refletindo o caráter mais dúctil da matriz polimérica (ZHANG et al., 2021).

As amostras com maior quantidade (3%) de fibras sem tratamento apresentaram comportamento diferente. Embora o valor de resistência para C100-3 (1,7 MPa) tenha sido estatisticamente superior ao TPS, a deformação foi reduzida (18,0%), agrupando-se com os menores valores obtidos. Isso sugere que a redução do tamanho de partícula (100 mesh) favoreceu a rigidez, mas comprometeu a ductilidade, possivelmente pela maior área de interface fibra/matriz (SILVA et al., 2022).

O tratamento alcalino se destacou por melhorar a resistência à tração e o módulo de elasticidade. As amostras CT35-1 e CT100-1 foram superiores ao TPS em termos de resistência (1,9 MPa e 2,0 MPa, respectivamente), enquanto a deformação não sofreu melhorias, não diferindo significativamente de alguns compósitos com fibras carbonizadas. Esses resultados confirmam que a remoção parcial de lignina e hemiceluloses pelo tratamento alcalino aumenta a rugosidade superficial, como observado na Figura 21, e a interação interfacial, favorecendo a transferência de carga (GUAN et al., 2023). O mecanismo de intertravamento é dominante quando a superfície da fibra é rugosa, o que ocorre quando a fibra é tratada por solução alcalina ou carbonizada (MBECHE; OMARA, 2020).

Entre os compósitos com fibras carbonizadas em diferentes temperaturas, os resultados mostraram elevada variabilidade estatística. A amostra CC400/3-1 destacou-se pela resistência à tração (2,07 MPa) maior que o TPS. As fibras quando carbonizadas, apresentam poros resultantes da queima de voláteis, ou seja, umidade, hemiceluloses, partes da celulose e lignina durante o aquecimento (RAMKUMAR et al., 2018). A presença desses poros pode fornecer acesso à matriz polimérica, devido a maior relação de superfície-volume, promovendo dispersão uniforme, o que pode resultar em melhoria significativa nas propriedades mecânicas (FENI et al., 2022). Enquanto outras formulações

com maiores quantidades de fibras da mesma condição de carbonização (CC400/3-3 e CC400/3-5) apresentaram valores estatisticamente inferiores (0,75 e 0,93 MPa). Essa diferença evidencia que tanto a temperatura quanto a proporção de fibras controlam de maneira decisiva o efeito do reforço. Além disso, a redução de resistência à tração observada em amostras com maior teor de fibras carbonizadas pode ser explicada pelo efeito de concentração de tensões (WANG et al., 2021).

No que se refere à deformação, o teste de Tukey revelou que as amostras CC500/1-1 e CC500/2-1 apresentaram valores estatisticamente superiores (49,20% e 47,60%), superando o TPS. Esse comportamento sugere que, em determinadas condições de carbonização, ocorre uma reorganização estrutural das fibras que favorece a dissipação de tensões, possivelmente associada à presença de carbono amorfo que mantém alguma flexibilidade residual (XIE et al., 2021). No entanto, essas mesmas amostras não diferiram estatisticamente do TPS em termos de resistência à tração, o que confirma que a maior ductilidade não implica em maior capacidade em resistir ao carregamento mecânico.

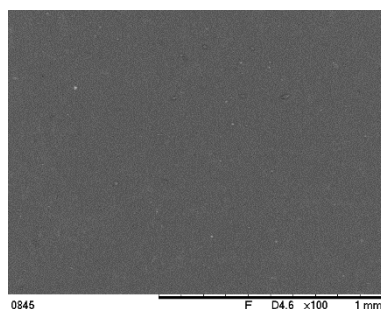
Quanto aos valores do módulo de elasticidade (Tabela 7), nota-se que o TPS (sem reforço) apresentou o menor valor (12,0 MPa), enquanto as incorporações de fibras, apresentaram aumentos expressivos. As amostras CT100-1 e C100-1 apresentaram os maiores valores (43,2 e 35,8 MPa, respectivamente). O aumento de módulo de elasticidade também foi citado em trabalho da literatura (LIU et al., 2020), onde a rigidez do compósito foi atribuída à maior restrição da mobilidade das cadeias poliméricas na interface matriz-reforço. Já os compósitos com fibras carbonizadas em temperaturas mais altas (400 e 500 °C) não apresentaram ganho significativo de módulo em relação ao TPS, indicando que a carbonização excessiva pode comprometer a rigidez estrutural devido à degradação da microfibrila celulósica e formação de poros (ZHANG et al., 2023), (ZHOU et al., 2022).

5.2.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A Figura 31 apresenta a imagem de MEV da superfície do filme de TPS, com aumento de 100x. É possível observar uma superfície lisa e uniforme, porém

com a presença de algumas partículas ou grânulos, que podem ser grãos de amido não gelatinizado. No entanto, não foram observados poros ou presença de bolhas na superfície.

Figura 31 - Imagens de MEV de superfície dos filmes de TPS, com ampliação de 100x.



Nas Figuras 32, 33 e 34, estão apresentadas imagens de MEV das superfícies dos compósitos com incorporação de fibras, com aumento de 100x. Pode-se observar que a aparência geral dos compósitos revelou superfícies com as fibras do bagaço de cevada devidamente revestidas pela matriz polimérica de TPS. É possível observar a rugosidade dos compósitos devido à presença das fibras, mas não é observada a presença de vazios entre a matriz de amido e as fibras, sugerindo uma boa interação interfacial entre as fibras e a matriz de TPS. Não foram observados poros ou bolhas na superfície dos filmes compósitos.

Figura 32 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) C35-1, b) C100-1 e c) C100-3, com ampliação de 100x.

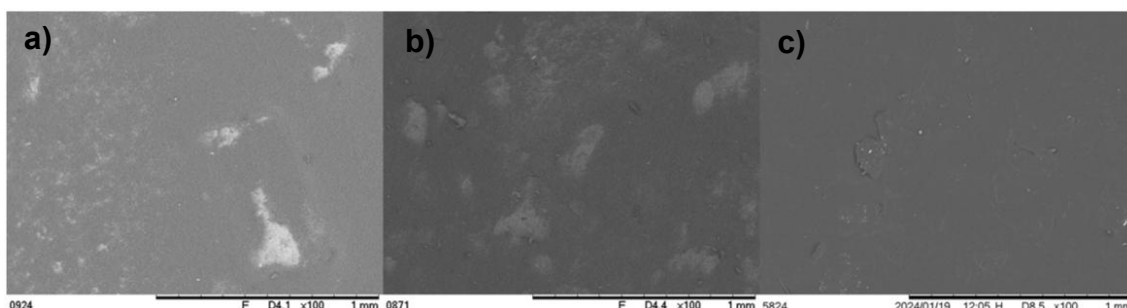


Figura 33 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3, com ampliação de 100x.

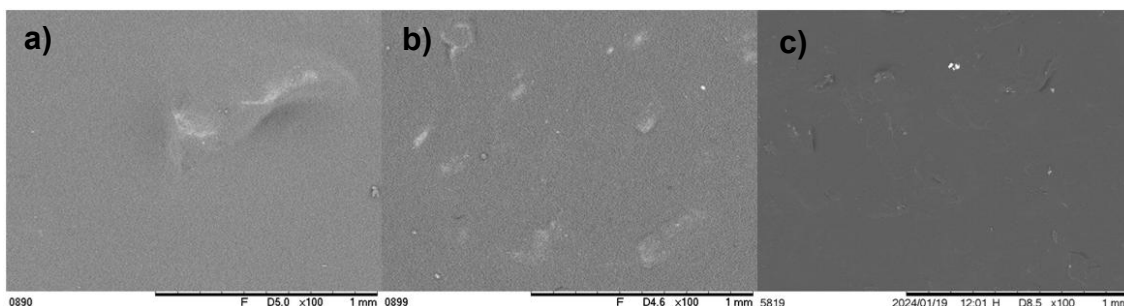
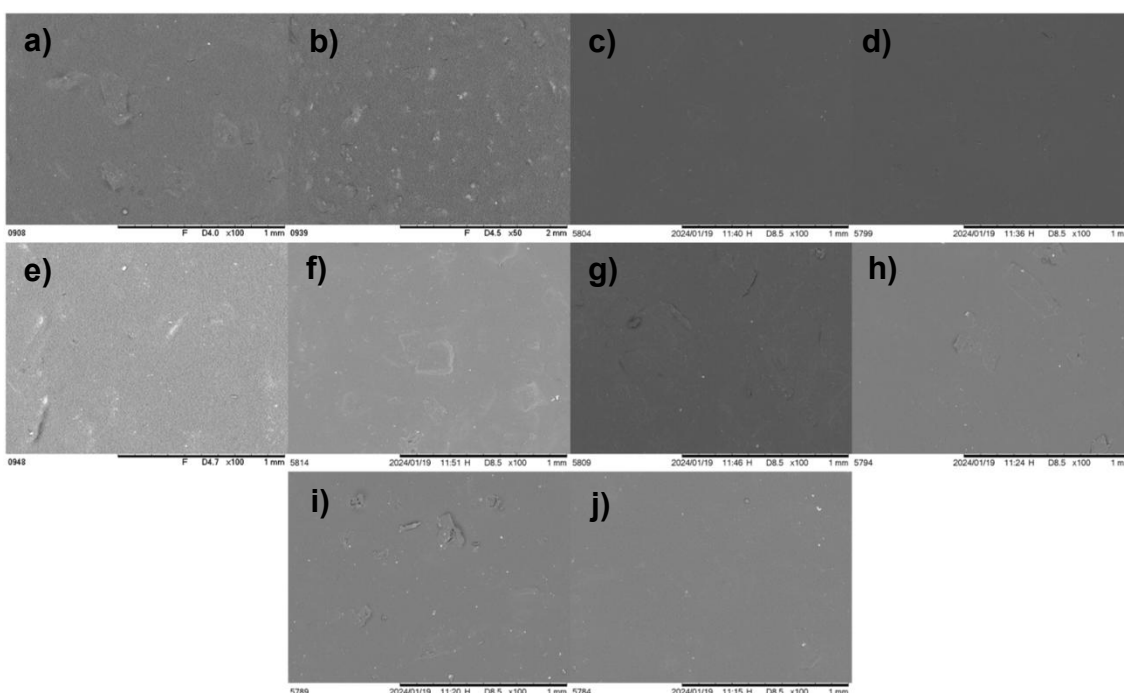


Figura 34 - Imagens de MEV de superfície dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1, com ampliação de 100x.



Nas Figuras 35, 36, 37 e 38, estão apresentadas imagens de MEV da fratura dos compósitos desenvolvidos e fraturados durante o ensaio de tração, com aumento de 150x. O material que aparece nas laterais dos filmes corresponde à fita de cobre utilizada para manter o filme alinhado na vertical para possibilitar melhor realização da análise.

Na Figura 35, é possível observar que a fratura do filme de TPS ocorreu de maneira uniforme, como uma fratura reta e lisa, o que é típico de um material

frágil, indicando fraca resistência à iniciação e propagação de trincas (LI et al., 2020).

Nos filmes de TPS com adição de fibras (Figuras 36, 37 e 38), é possível observar que nenhum dos filmes apresentou fratura uniforme como o filme TPS, mas fratura predominantemente irregular e rugosa. Todos os filmes compósitos apresentaram trincas propagadas ao longo da interface, sendo possível notar as fibras na fratura. Algumas imagens revelam vestígios do contorno das fibras carbonizadas, indicando que, durante a tração, houve arrancamento parcial das fibras, sugerindo que a fratura ocorreu preferencialmente pela interface matriz/reforço, confirmando que o reforço atuou como ponto de nucleação de trinca. Esse efeito pode explicar o aumento da resistência à tração, mas também a redução da ductilidade, já que a fratura se torna mais brusca e localizada (HUANG et al., 2021; XIE et al., 2021).

Figura 35 - Imagem de MEV do filme TPS, fraturado no ensaio de resistência a tração, com ampliação de 150x.

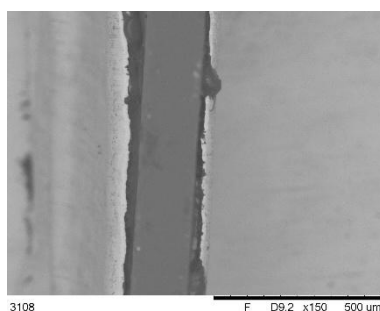


Figura 36 - Imagens de MEV dos filmes a) C35-1, b) C100-1 e c) C100-3, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.

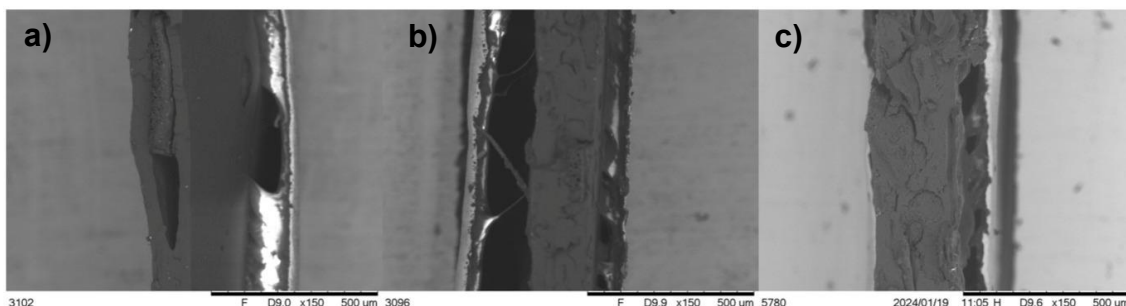


Figura 37 - Figura 29 - Imagens de MEV dos filmes a) CT35-1, b) CT100-1 e c) CT100-3, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.

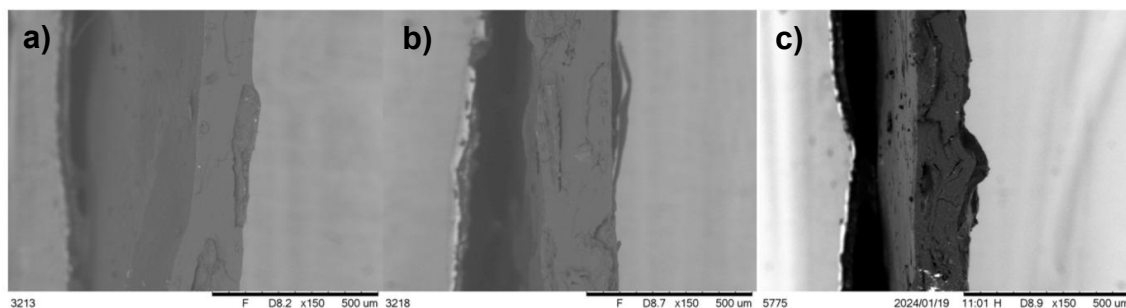
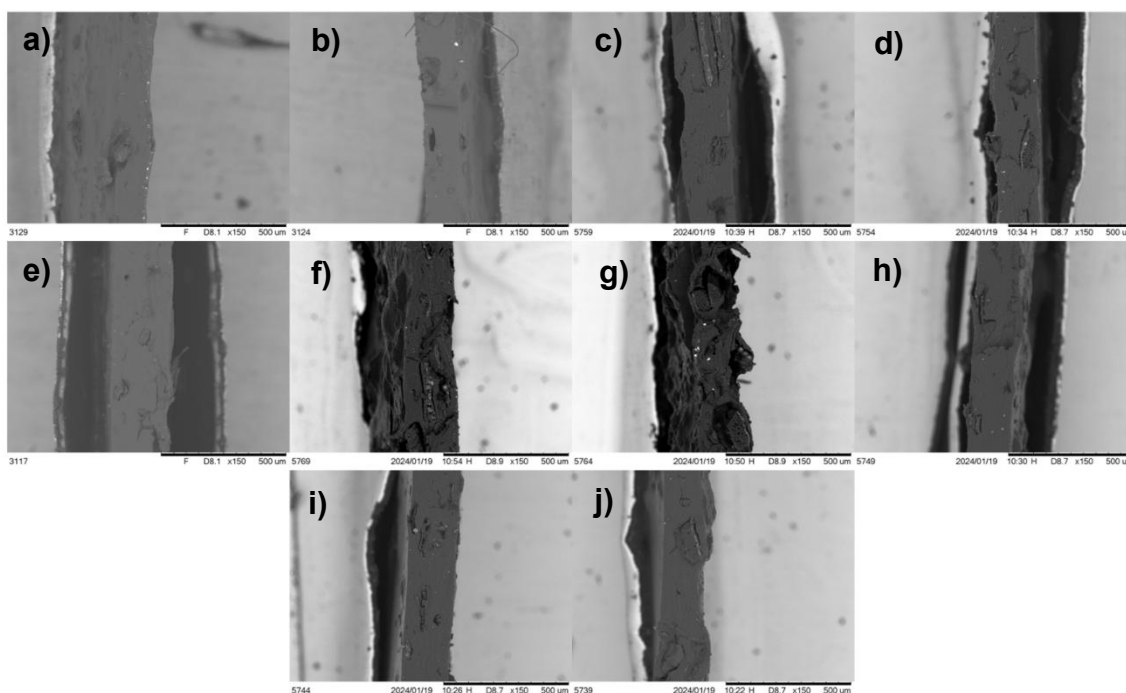


Figura 38 - Imagens de MEV dos filmes a) CC200/3-1, b) CC300/3-1, c) CC400/1-1, d) CC400/2-1, e) CC400/3-1, f) CC400/3-3, g) CC400/3-5, h) CC500/1-1, i) CC500/2-1 e j) CC500/3-1, fraturados no ensaio de tração, com ampliação de 150x.



A partir dos resultados de ensaio de tração, apenas as amostras que apresentaram os melhores resultados foram selecionadas para os ensaios subsequentes, sendo: o filme de TPS e os compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1.

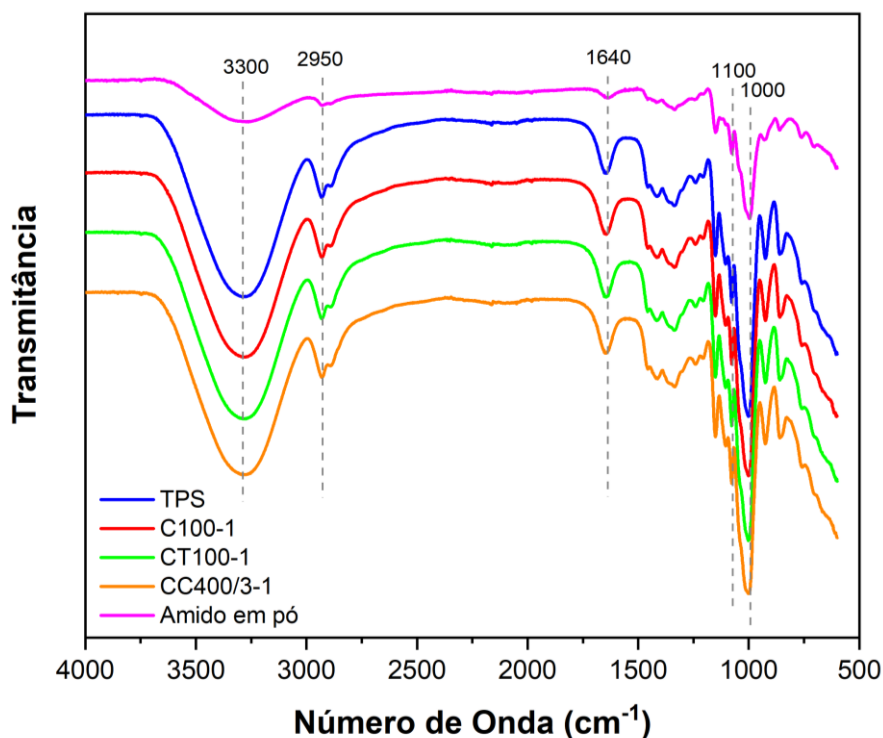
5.2.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 39 apresenta o espectro de FTIR obtido para o amido de milho em pó e para os filmes de amido termoplástico (TPS) e de seus compósitos contendo fibras de bagaço de cevada em diferentes condições de tratamento. No espectro do amido de milho em pó observa-se uma larga banda em torno de $3.300\text{--}3.400\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento vibracional das ligações O–H presentes nos grupos hidroxila, responsáveis pela forte afinidade do amido com a água devido às interações de hidrogênio (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). A banda localizada próxima de 2.930 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C–H de grupos metileno.

Na região de $1.640\text{--}1.650\text{ cm}^{-1}$, nota-se uma banda associada ao estiramento das ligações O–H de moléculas de água adsorvidas, típicas em polissacarídeos (YUAN et al., 2022). O conjunto de bandas intensas entre 1.150 e 950 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento assimétrico C–O–C e C–O, características da estrutura glicosídica do amido (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Portanto, o espectro confirma a presença de grupos funcionais típicos do amido, em concordância com trabalhos anteriores da literatura (YUAN et al., 2022).

Figura 39 - Espectro de FTIR dos filmes.



Os filmes apresentaram espectros característicos de materiais amiláceos plastificados. A banda de absorção mais proeminente, observada na região de 3600-3000 cm⁻¹, é atribuída à vibração de estiramento O-H, característica das hidroxilas do amido, do glicerol e da celulose presentes nas fibras (YIN et al., 2020; PECH-COHUO et al., 2024). A largura e o deslocamento dessa banda em direção a números de onda menores no espectro do TPS sugerem a formação de uma extensa rede de ligações de hidrogênio entre as cadeias de amido e as moléculas de glicerol (SILVA et al., 2024).

A introdução das fibras sem ou com tratamento alcalino (amostras C100-1 e CT100-1) resulta em leves alterações na forma e intensidade dessa banda, indicando a formação de novas interações de hidrogênio entre a matriz polimérica e os grupos hidroxila das fibras. A banda na amostra CT100-1, com fibras tratadas com álcalis, apresenta uma diminuição na sua largura, o que pode ser associado à remoção de componentes amorfos, como a hemicelulose e a lignina, expondo os grupos hidroxila da celulose.

As bandas na região de 2950-2850 cm⁻¹ correspondem às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico de C-H dos grupos metila e metileno

presentes nas cadeias do amido e nas moléculas de glicerol (SANTOS et al., 2024; FIDALGO, 2014). O aumento da intensidade relativa dessas bandas nos compósitos em comparação ao TPS é consistente com a adição de material lignocelulósico, rico em grupos C-H.

Na região de 1750-1600 cm^{-1} , a banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} pode ser atribuída à água absorvida pelo material, indicando a natureza higroscópica do TPS (AMARAL et al., 2016; OLIVEIRA, 2015).

As bandas na região entre 1200-1000 cm^{-1} são particularmente diagnósticas para materiais amiláceos, sendo atribuídas aos estiramentos C-O dos grupos C-O-H (1155 cm^{-1}) e C-O-C (1040 cm^{-1}) presentes nos anéis de glicose do amido (YIN et al., 2020; FIDALGO, 2014). A banda em 995 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O em grupos C-OH tanto do amido quanto do glicerol, evidenciando as interações entre estes componentes (SANTOS et al., 2024).

A incorporação de 1% de fibras de bagaço de cevada com ou sem tratamento promove alterações sutis no espectro FTIR. Estudos recentes demonstram que em biocompósitos de TPS reforçados com fibras lignocelulósicas, as interações entre matriz e reforço são predominantemente de natureza física, estabelecidas através de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e das fibras celulósicas (EK et al., 2021; MOURA et al., 2021). A análise FTIR confirma esta observação pela ausência de novos picos, indicando que não ocorre formação de ligações covalentes entre os componentes durante o processamento (SILVA et al., 2024).

5.2.5 Difração de Raios-X (DRX)

A figura 40 apresenta o difratograma de raios X do amido de milho em pó utilizado (FARMAL) e dos os filmes de amido termoplástico (TPS) e de seus compósitos contendo fibras de bagaço de cevada em diferentes condições de tratamento. O gráfico revela picos de difração distintos, típicos do padrão de amido tipo A. Esse padrão é o mais comum em amidos de cereais, como o milho, trigo, arroz e sorgo (Zobel, 1988).

Figura 40 - Difratograma de raios-x dos filmes.

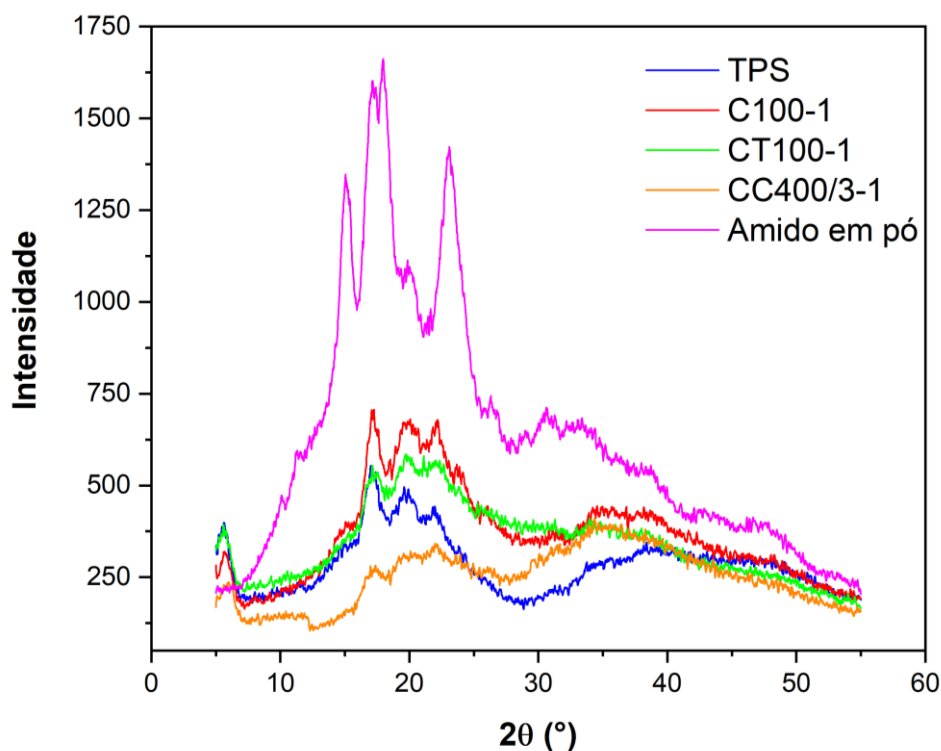


Tabela 7 - Índice de cristalinidade aparente dos filmes TPS e compósitos.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
TPS	32
C100-1	38
CT100-1	42
CC400/3-1	28

A presença e a posição dos picos são cruciais para essa identificação. O pico principal em torno de $2\theta \approx 17^\circ$ e 18° um pico forte e duplo é característico do padrão tipo A. O pico secundário é de menor intensidade e mais largo, localizado em $2\theta \approx 23^\circ$. E o pico terciário, também de menor intensidade, aparece em torno de $2\theta \approx 15^\circ$. (ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2020). A intensidade relativamente elevada dos picos evidencia o alto grau de cristalinidade do amido, o que está em concordância com estudos prévios que descrevem a organização cristalina deste biopolímero em grânulos nativos (TANG; ALAVI, 2012).

No espectro do filme de amido termoplástico (TPS) observa-se um perfil difratométrico com picos de difração característicos do amido de milho.

Observa-se um pico principal em torno de $2\theta \approx 19^\circ - 20^\circ$ e picos menos intensos em cerca de 17° e 23° , típicos de materiais parcialmente cristalinos. A presença desses picos, juntamente com uma porção amorfa significativa, indica que a gelatinização e plastificação durante o processamento do TPS não resultou na completa eliminação da cristalinidade original do amido (ZHANG et al., 2020; WU et al., 2019). O glicerol, atuando como plastificante, facilita a movimentação das cadeias poliméricas, mas pode não ser suficiente para transformar a estrutura cristalina do amido de milho em estrutura amorfa. Esse comportamento é consistente com a literatura sobre filmes de TPS, em que a mobilidade das cadeias promovida pelo plastificante resulta na diminuição da ordem cristalina (ZHANG et al., 2020).

A partir do difratograma, o índice de cristalinidade aparente do TPS, estimado pelo método de Segal, foi de aproximadamente 32%, valor condizente com filmes de amido plastificado, nos quais o glicerol aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas e favorece a desorganização das regiões cristalinas (LI et al., 2021).

A incorporação de 1% de fibras de bagaço de cevada sem tratamento (C100-1) promoveu um aumento de intensidade dos picos difratométricos. O pico principal em cerca de 20° se torna mais intenso e proeminente. Além disso, surgem picos mais definidos em 17° e 23° , indicando um aumento da cristalinidade do material, com índice de cristalinidade estimado em aproximadamente 38%. Tal comportamento indica a contribuição das regiões cristalinas da celulose presente nas fibras (FAN et al., 2010; JIANG et al., 2022). Esse efeito pode ser atribuído à natureza semicristalina das fibras de celulose presentes no bagaço de cevada. As fibras atuam como agentes nucleantes, promovendo o rearranjo e o alinhamento das cadeias de amido em regiões cristalinas. Essa nucleação heterogênea é um fenômeno comum em compósitos poliméricos (NASCIMENTO et al., 2021).

O difratograma do filme reforçado com fibras tratadas com solução alcalina (CT100-1) apresenta um perfil de cristalinidade semelhante, mas com intensidade de pico ligeiramente menor quando comparado ao C100-1, mantendo-se, entretanto, bem definido. O índice de cristalinidade aparente deste

sistema foi estimado em cerca de 42%, valor superior ao do TPS e do C100-1. Este resultado pode ser atribuído à remoção de hemiceluloses e lignina, que são predominantemente amorfas, aumentando a fração relativa de celulose cristalina nas fibras, o que pode facilitar uma interação mais forte entre o amido e as fibras, mas também pode alterar o grau de ordenamento cristalino. (POLETTI; ZATTERA, 2012; LIU et al., 2021). O pico principal em 20° ainda é bem definido, indicando que a celulose tratada continua a promover a cristalinidade do amido.

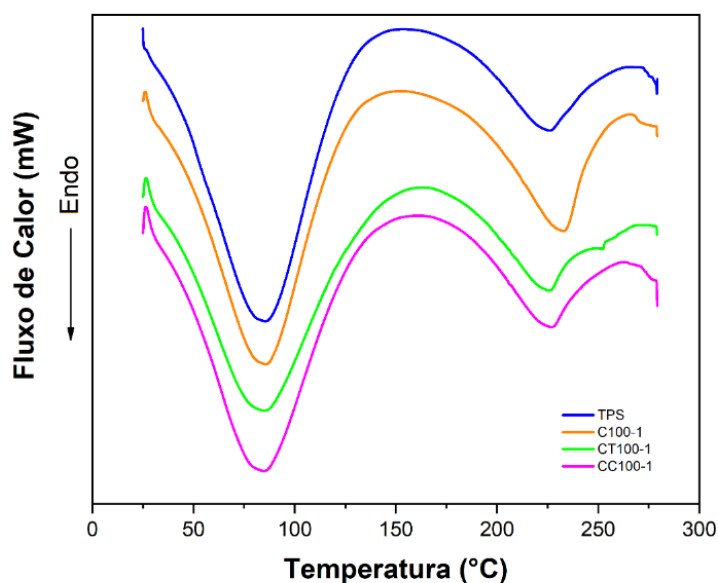
Os filmes contendo fibras carbonizadas a 400°C (CC400/3-1) apresentaram redução significativa da intensidade dos picos característicos da celulose, com um pico muito largo em torno de 20°. O índice de cristalinidade aparente foi estimado em aproximadamente 28%, inferior ao do TPS puro. Esse comportamento indica que a carbonização levou à degradação da ordem cristalina da celulose, resultando em um material predominantemente amorfo (YANG et al., 2007; LI et al., 2020). A adição desse material amorfo ao TPS não promove a nucleação ou o alinhamento das cadeias de amido de forma eficaz. Dessa forma, a contribuição cristalina das fibras carbonizadas para a matriz de TPS é reduzida, refletindo-se no perfil menos definido do difratograma.

De forma geral, a análise comparativa demonstra que a adição de fibras naturais tende a aumentar a cristalinidade relativa do sistema, sobretudo após o tratamento alcalino, enquanto a carbonização promove perda estrutural de longo alcance. Esses resultados corroboram que modificações químicas e térmicas nas fibras exercem impacto direto na sua organização cristalina e, conseqüentemente, na microestrutura final dos compósitos de TPS.

5.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 41 estão apresentadas as curvas das análises térmicas dos filmes por DSC, onde foi possível a determinação de alguns eventos térmicos nas amostras, que também estão relacionados às temperaturas de processamento.

Figura 41 - Curvas de DSC para os filmes de TPS e compósitos.



Na Figura 41 pode ser observado que o primeiro pico endotérmico para as amostras analisadas ocorreu entre 84 e 85°C, estes picos estão relacionados a perda de água e a fusão da parte cristalina da matriz de amido (STEPCZYŃSKA, 2024). Devido a significativa fração de água utilizada nos filmes, é comum haver água residual presente nos filmes, que pode estar ligada à estrutura do amido, agindo assim como um plastificante (CAMPAGNER et al., 2014).

A estrutura cristalina do amido é perdida quando aquecida a temperaturas em torno de 65-75 °C, porém na presença de água ou glicerol esta temperatura fica em torno 70-90 °C. Neste intervalo de temperatura ocorre o processo de gelatinização, que está associado à quebra de ligações intermoleculares, permitindo a formação de novas ligações de hidrogênio, absorvendo mais água e dissolvendo os grânulos de amido (TAGHIZADEH; FAVIS, 2013). A adição de fibras na matriz de TPS não alterou significativamente o intervalo da temperatura de gelatinização do amido.

O segundo pico observado nas curvas de DSC para todas as amostras, entre 226 e 233°C, está associado ao processo de decomposição térmica da matriz polimérica de amido que se caracteriza por uma perda significativa de massa, e também à decomposição das fibras (MARINKOVIĆ et al., 2021;

PALECHOR-TROCHEZ, 2023). Este resultado está semelhante ao encontrado em trabalho anterior, entre 135 e 159°C.

Foi observado que os compósitos C100-1 (233°C), CT100-1 (226°C) e CC400-1 (227°C), não apresentaram diferença significativa nas temperaturas de decomposição térmica em relação ao TPS (226°C), possivelmente devido ao baixo teor de fibras utilizado. Assim, o teor de 1% de fibras utilizado não gerou alterações significativas na T_m dos compósitos.

5.2.7 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas de TG e DTG relativas aos filmes de TPS com ou sem incorporação de fibras, apresentadas nas Figuras 42 e 43, apresentaram três estágios de perda de massa. Os estágios de degradação, os intervalos de temperatura (T_i e T_f), as temperaturas de taxa de decomposição máxima ($T_{máx}$) e os percentuais de perda de massa, para cada filme analisado estão apresentados na Tabela 8.

O primeiro estágio de perda de massa, presente em todas as amostras analisadas, encontra-se em um intervalo de temperatura aproximado entre 20,1 a 134,0 °C; estágio este relacionado a vaporização da água retida nas amostras. A maior perda de massa foi observada para o filme TPS (11,5%), enquanto os filmes contendo fibras apresentaram perdas de 10,9; 6,9; e 8,6% de massa neste primeiro estágio.

Figura 42 - Curvas de TG dos filmes de TPS e dos compósitos.

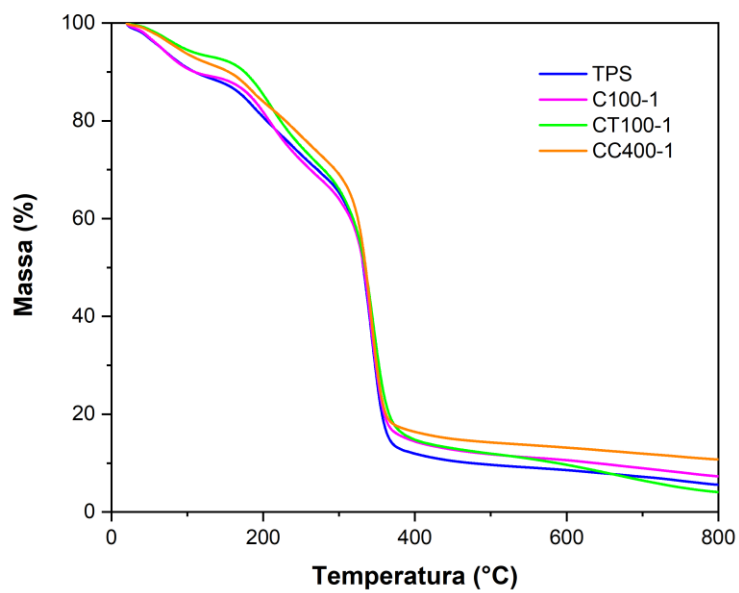


Figura 43 - Curvas de DTG dos filmes de TPS e compósitos.

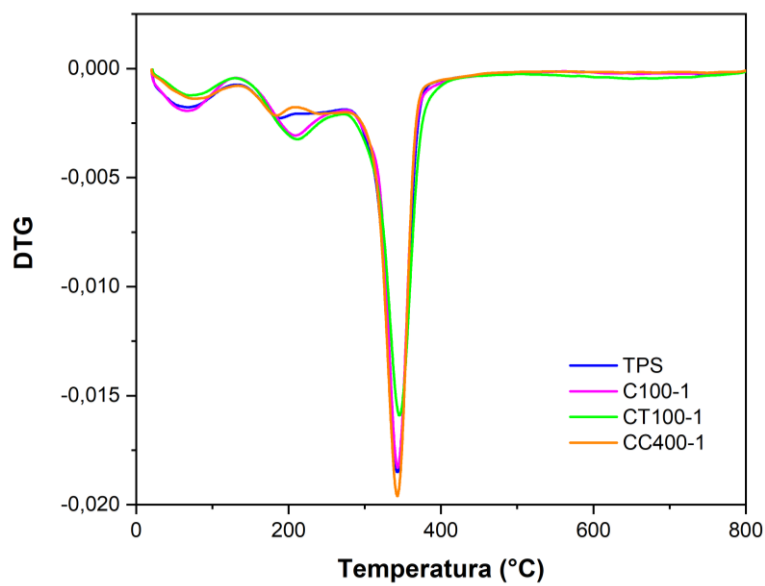


Tabela 8 - Estágios de decomposição térmica dos filmes nas curvas TG e DTG. Temperaturas iniciais (T_i), finais (T_f) e de taxa de decomposição máxima ($T_{m\acute{a}x}$), e percentuais de perda de massa (%).

Filmes	1° estágio de perda de massa				2° estágio de perda de massa				3° estágio de perda de massa				Resíduo à 800°C
	T_i	T_f	$T_{m\acute{a}x}$	%	T_i	T_f	$T_{m\acute{a}x}$	%	T_i	T_f	$T_{m\acute{a}x}$	%	%
	(°C)				(°C)				(°C)				
TPS	21,2	133,2	67,6	11,5	133,2	208,6	188,7	9,1	208,6	394,3	342,6	67,2	5,5
C100-1	20,4	132,3	66,8	10,9	132,3	277,1	208,2	21,2	277,1	421,9	342,9	54,3	7,3
CT100-1	21,5	130,7	72,4	6,9	130,7	268,3	211,4	21,3	268,3	410,9	346,5	57,6	4,0
CC400-1	20,1	134,0	76,6	8,6	134,0	208,8	184,4	8,6	208,8	405,5	342,9	66,5	10,7

O segundo estágio de decomposição dos materiais foi observado no intervalo de temperaturas aproximadas de 130,7 a 277,1°C, com temperatura de taxa de decomposição máxima aproximada de 188,7°C e 9,1% de perda de massa para o filme TPS e 208,2; 211,4 e 184,4°C para os filmes C100-1, CT100-1 e CC400-1, respectivamente, com perdas de massa de 21,2; 21,3 e 8,6%. Estes picos de temperaturas podem representar a despolimerização e decomposição das cadeias de carbono dentro da matriz de amido e conversão termoquímica do amido (GAZONATO et al., 2019). Para os filmes C100-1 e CT100-1 houve uma intensificação dos picos em relação aos filmes TPS e CC400-1, esta intensificação dos picos das temperaturas pode ter sido causada pela degradação dos componentes do bagaço de cevada (hemiceluloses e ligações glicosídicas da celulose), onde a degradação das hemiceluloses é iniciada em torno de 200°C (IBRAHIM et al., 2019). E para o filme CC400-1, não houve esta intensificação do pico, pois durante a carbonização das fibras, já ocorreu a decomposição das hemiceluloses (FENI et al., 2022). Este resultado pode indicar que a remoção de compostos não celulósicos pelo tratamento alcalino foi parcial; caso a remoção fosse completa, não haveria essa intensificação no pico. Possivelmente, o tratamento alcalino poderia ser otimizado com o aumento do tempo de tratamento.

O terceiro estágio de decomposição foi observado em um intervalo de 208,6 a 421,5°C, com temperatura de taxa máxima de decomposição de

aproximadamente 342,6°C para o filme TPS com uma perda de massa de 67,2% e 342,6, 346,5 e 342,9°C para os filmes C100-1, CT100-1 e CC400-1, respectivamente, e foram observadas perdas de massa de 54,3, 57,6 e 66,5%. Para os filmes TPS sem incorporação de fibras, o pico máximo observado em aproximadamente 342,6°C está relacionado à eliminação dos grupos hidroxila e à decomposição e despolimerização das cadeias de carbono do amido, que ocorre entre 280 a 340°C, onde ocorre a decomposição térmica da amilose e amilopectina, e a degradação térmica do glicerol utilizado como plastificante, cujo ponto de ebulição é de cerca de 290°C (AGGARWAL; DOLLIMORE, 2002; PALECHOR-TROCHEZ, 2023).

Para os filmes de TPS contendo fibras este terceiro estágio de decomposição apresentou picos de temperatura com leves deslocamentos para temperaturas superiores, em relação ao filme TPS nas curvas de DTG, pois além de estarem relacionados com a decomposição do glicerol e do amido, também estão relacionados à decomposição dos três principais constituintes das fibras vegetais que são as hemiceluloses (polioses), celulose e lignina (SAHARI et al., 2013). A celulose devido à sua cadeia de natureza altamente cristalina é relativamente estável termicamente, não começando a se decompor até que as hemiceluloses tenham se decomposto completamente, o que normalmente acontece em uma temperatura mais elevada (SAHARI et al., 2013; YANG et al., 2007).

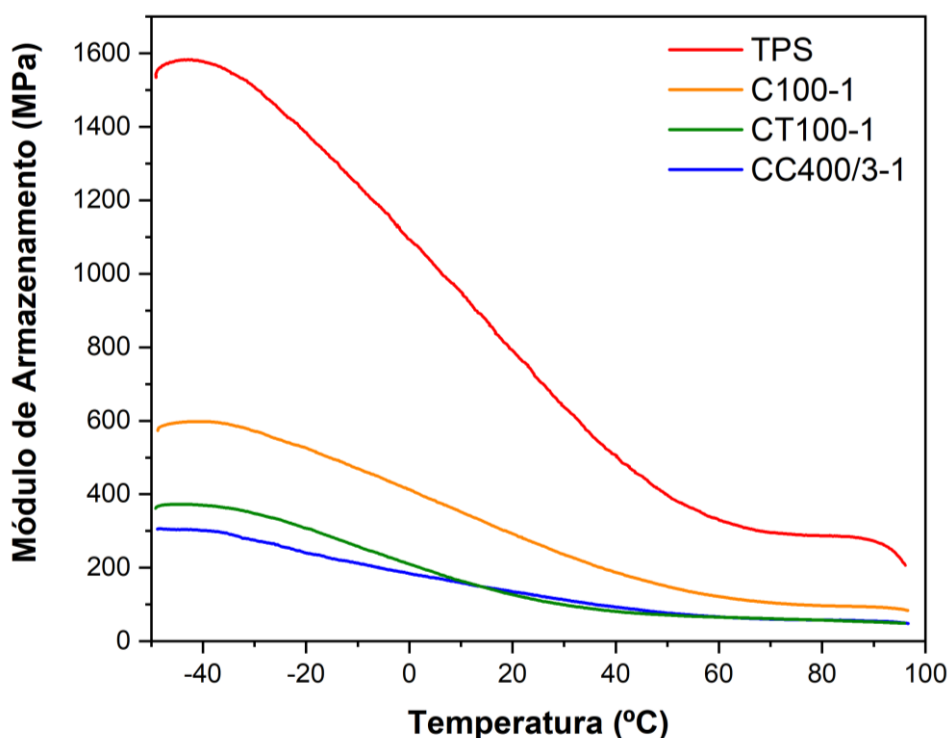
Após 422°C, os principais produtos são principalmente os resíduos inorgânicos, óxidos e carbonatos, podendo estar presentes também resíduos de lignina, que é o componente da fibra natural mais difícil de se decompor termicamente, em comparação com as hemiceluloses e a celulose. A decomposição da lignina é iniciada em torno de 160°C, mas se decompõe lentamente, se estendendo até cerca de 900°C (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017).

De acordo com os resultados, pode-se notar que o uso de fibras tratadas ou carbonizadas, não apresentou mudanças significativas no comportamento térmico do TPS, possivelmente pelo baixo teor de fibras (1%). Posteriormente, em outro trabalho, serão preparadas novas composições com maiores quantidades de fibras, afim de se estudar a influência no comportamento térmico do TPS.

5.2.8 Análise Dinâmico Mecânica – DMA

A análise dinâmico mecânica dos filmes, revelam os efeitos de cada modificação nas propriedades viscoelásticas dos materiais. A análise do módulo de armazenamento (E') de energia (figura 44), revela comportamentos distintos entre os diferentes filmes em função da temperatura.

Figura 44 - Curvas de módulo de armazenamento (MPa) dos filmes, obtidas por DMA.



O amido termoplástico sem reforço (TPS) apresentou o maior módulo de armazenamento inicial (~ 1580 MPa a -45°C), indicando maior rigidez do material a baixas temperaturas (SURENDREN et al., 2022). Essa elevada rigidez é característica de amidos termoplásticos com baixo teor de plastificante (5% de glicerol), onde as interações intermoleculares entre as cadeias de amilose e amilopectina são predominantes (ÖZEREN et al., 2020; TARIQUE et al., 2021).

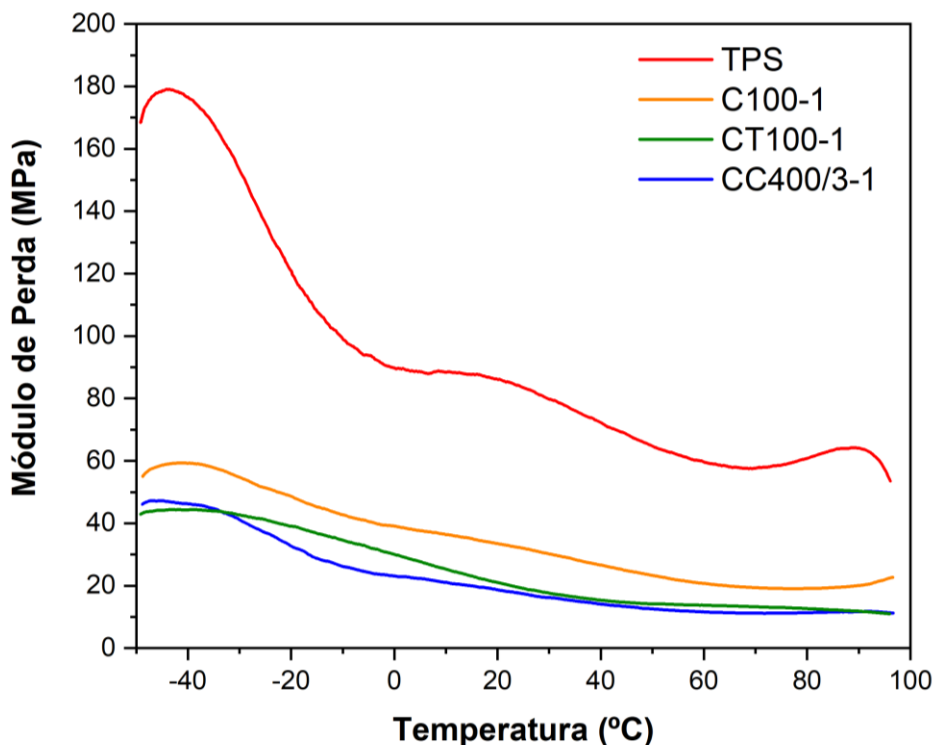
A incorporação de fibras de bagaço de cevada sem tratamento (C100-1) resultou em uma redução significativa do módulo de armazenamento para aproximadamente 600 MPa, representando uma diminuição de cerca de 62% em relação ao TPS sem reforço. Esta redução pode ser atribuída à fraca adesão interfacial entre as fibras e a matriz de amido, criando regiões de descontinuidade, prejudicando a transferência de carga, ao invés de reforçar a matriz (SUMAILA et al., 2024; LOPEZ-GIL et al., 2014). Esse resultado se assemelha às observações em compósitos TPS com fibras lignocelulósicas brutas, em que o baixo acoplamento interfacial resulta em queda de rigidez (SHAIKH et al., 2024).

O tratamento alcalino das fibras (CT100-1) somente promoveu uma ligeira melhoria no módulo de armazenamento inicial (~370 MPa) comparado às fibras carbonizadas, mas permaneceu inferior às fibras sem tratamento. O tratamento alcalino remove parcialmente a hemicelulose e lignina, aumentando a rugosidade superficial das fibras e melhorando potencialmente a adesão mecânica com a matriz (MARDIYATI et al., 2016; JAEGER et al., 2021). Contudo, este efeito não foi suficiente para superar as limitações, possivelmente devido ao baixo teor de fibras adicionadas.

As fibras carbonizadas a 400°C (CC400/3-1) apresentaram o menor módulo de armazenamento inicial (~300 MPa). Este comportamento pode ser explicado pela alteração na estrutura das fibras durante o processo de carbonização, que resulta na remoção de componentes orgânicos voláteis e na formação de uma estrutura mais porosa (PHIRI et al., 2024). Os valores menores de módulo de armazenamento (E') para os compósitos em relação ao TPS, indicam que a interface fibra-matriz nesses casos contribuiu para maior mobilidade molecular e redução da rigidez.

O módulo de perda (E'') de energia (figura 45) representa o comportamento viscoelástico do material e está diretamente relacionado à capacidade de dissipar energia através de movimentos moleculares (SUMAILA et al., 2024).

Figura 45 - Curvas de módulo de perda (MPa) dos filmes, obtidas por DMA.

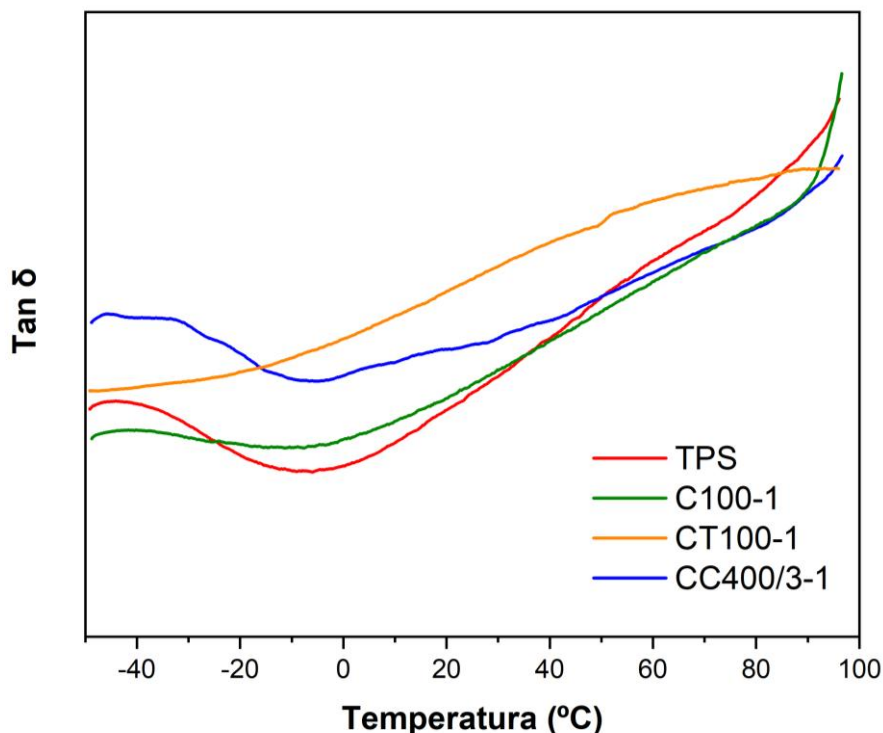


O módulo de perda (E'') do TPS sem reforço exibiu o pico mais pronunciado (~ 178 MPa em 10°C), relacionado à temperatura de transição vítrea, o qual também foi observado na análise de $\tan \delta$ (Figura 45). A adição de fibras resultou em redução significativa dos valores de módulo de perda. Esta diminuição indica que a presença das fibras rígidas reduz a mobilidade molecular da fase matriz, limitando os mecanismos de dissipação viscosa (TARIQUE et al., 2021; AZLIN et al., 2022).

O comportamento do módulo de perda (E'') em função da temperatura mostra uma tendência de estabilização em temperaturas elevadas ($>60^\circ\text{C}$) para os compósitos. Isto indica que os compósitos entram em um regime de comportamento viscoelástico, característico de polímeros predominantemente amorfos, como o TPS (AVÉROUS, 2004). Sugerindo que, nestas temperaturas, as diferenças estruturais entre os tratamentos das fibras têm menor influência no comportamento mecânico, pois o estado borrachoso da matriz de amido se torna o fator dominante nas propriedades viscoelásticas (GIRONÈS, J. et al, 2012).

A análise do fator de amortecimento ($\tan \delta$) (Figura 46) fornece informações cruciais sobre as transições viscoelásticas dos materiais e sua capacidade de dissipação de energia (TA INSTRUMENTS, 2023; MTS SYSTEMS CORPORATION, 2024).

Figura 46 - Curvas de Tan Delta dos filmes, obtidas por DMA.



Observa-se um pico em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todas as amostras, indicando a temperatura de transição vítrea (T_g). Esse valor de T_g está de acordo com trabalhos recentes que reportam a T_g de TPS na faixa de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ZHANG et al., 2023) e confirmam que pequenas quantidades de plastificante deslocam fortemente T_g para regiões criogênicas (SURENDREN et al., 2022).

Para o TPS, o pico de $\tan \delta$ em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, reflete elevada dissipação viscosa decorrente de intensa plasticização pelo glicerol e da umidade residual na matriz (MATHOBO et al., 2023). No compósito C100-1, a intensidade do pico diminui, evidenciando que a simples adição de fibras hidrofílicas impõe certa restrição à mobilidade segmental sem, porém, alterar a temperatura de T_g (SUMAILA et al., 2024).

Quando as fibras são submetidas a tratamento alcalino (CT100-1), o pico de $\tan \delta$ em aproximadamente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ diminui ainda mais, revelando que a remoção parcial de hemicelulose e lignina aumenta a adesão interfacial e restringe significativamente os movimentos das cadeias poliméricas (EL HADDAJI et al., 2024). O compósito com fibras carbonizadas (CC400/3-1) mantém o pico de $\tan \delta$ em aproximadamente $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que as fibras carbonizadas mantêm alguma porosidade e interação mecânica que modulam a dissipação viscosa (ALI et al., 2024).

A T_g permanece em cerca de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ independentemente do reforço, mas a intensidade do pico de $\tan \delta$ diminui, demonstrando que tratamentos de fibras impõem restrição à mobilidade molecular e reduzem a dissipação viscosa na transição vítrea (SURENDREN et al., 2022; SUMAILA et al., 2024; EL HADDAJI et al., 2024).

5.2.9 Ângulo de Contato

Na Tabela 10 é possível observar os valores médios de ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão. Os ângulos obtidos tanto para a superfície dos filmes de TPS, quanto para as superfícies dos compósitos foram inferiores a 90° , indicando que as amostras apresentam características hidrofílicas.

Os filmes de TPS apresentaram valor de ângulo de $58,94 (\pm 11,05^{\circ})$. Este valor está próximo aos encontrados na literatura, que variam entre 30 e 59° , (CHAIYASO et al., 2021; YIN et al., 2020; ZHANG et al., 2022).

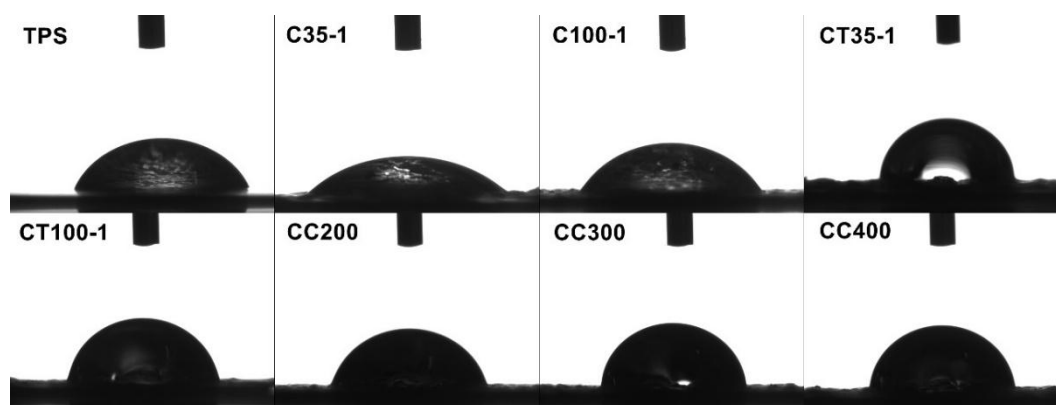
Tabela 9 - Valores de ângulos de contato para os filmes de TPS e compósitos.

Amostra	Ângulo de Contato (°)
TPS	59 ($\pm 11^\circ$) _b
C35-1	37 ($\pm 1^\circ$) _c
C100-1	58 ($\pm 4^\circ$) _b
CT35-1	84 ($\pm 2^\circ$) _a
CT100-1	79 ($\pm 3^\circ$) _a
CC200/3-1	76 ($\pm 2^\circ$) _a
CC300/3-1	80 ($\pm 7^\circ$) _a
CC400/3-1	77 ($\pm 5^\circ$) _a

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Quando as fibras sem tratamento (C35 e C100) foram incorporadas ao TPS, não ocorreu aumento nas características hidrofílicas dos compósitos. No entanto, quando incorporadas fibras tratadas ou carbonizadas (CT35, CT100, CC200, CC300 e CC400), houve aumento significativo nos valores de ângulo de contato, conforme pode ser observados na Tabela 10 e Figura 47. O acréscimo nos valores de ângulo de contato indicam que o tratamento e a carbonização das fibras de bagaço de cevada resultaram na redução da molhabilidade dos compósitos, tornando-os menos hidrofílico. Essa redução pode ser explicada, principalmente, pela diminuição de grupos hidroxila polares na superfície das fibras após o tratamento (YU et al., 2021). Além disso, a carbonização promove alterações estruturais e morfológicas que diminuem a energia superficial polar e aumentam a hidrofobicidade, contribuindo para o aumento do valor do ângulo de contato (KINNEY et al., 2012).

Figura 47 - Imagens de ângulo de contato para os filmes TPS e compósitos.



5.2.10 Densidade

Os valores de densidade dos filmes estão apresentados na Tabela 10. A densidade obtida para o TPS foi de $1,34 \text{ g/cm}^3$, que é próximo de valores encontrados na literatura (IBRAHIM et al., 2019; JUMAIDIN et al., 2017).

Os filmes contendo fibras apresentaram valores de densidade entre $1,01$ e $1,08 \text{ g/cm}^3$, revelando uma redução significativa na densidade em relação à densidade do TPS. Resultados semelhantes foram obtidos por Edhirej et al. (2018), ao adicionar fibras de casca de mandioca em filmes de TPS. Valores de densidade menores, eram esperados ao utilizar fibras nos filmes TPS, pois as fibras vegetais apresentam baixa densidade, principalmente as fibras tratadas que se tornam mais porosas, assim promovendo compósitos com menor densidade do que o TPS (SAMIR et al., 2022; YIN et al., 2020). Estes resultados (Tabela 10) são compatíveis com os estudos da literatura, onde a adição de fibras de palha de milho e de cana-de-açúcar resultou na redução da densidade de compósitos de TPS (IBRAHIM et al., 2019; JUMAIDIN et al., 2017).

A menor densidade de biocompósitos torna os materiais atraentes, especialmente para as aplicações associadas com o manuseio leve e fácil (AL-OQLA; SAPUAN, 2014).

Tabela 10 - Densidade do filme TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1.

Densidade (g/cm³)	
TPS	1,34 ($\pm 0,02$) _a
C100-1	1,08 ($\pm 0,03$) _b
CT100-1	1,01 ($\pm 0,03$) _c
CC400/3-1	1,01 ($\pm 0,02$) _c

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

5.2.11 Absorção de água

A Tabela 11 apresenta os resultados de absorção de água para os filmes após 24 horas submersos.

Tabela 11 - Absorção de água dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação às respectivas massas iniciais.

Absorção de Água (%)	
TPS	76,5 ($\pm 0,2$) _a
C100-1	76,2 ($\pm 2,7$) _a
CT100-1	75,0 ($\pm 1,4$) _a
CC400/3-1	62,5 ($\pm 0,3$) _b

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

A primeira etapa da absorção de água em materiais poliméricos ocorre a partir da captura direta das moléculas de água através de *microgaps* entre as cadeias poliméricas (ADHIKARY; PANG; STAIGER, 2008). Na segunda etapa, as moléculas de água se difundem diretamente através do transporte capilar para as lacunas e falhas nas interfaces entre a fibra e a matriz, e os grupos -OH livres da celulose entram em contato com a água e formam ligações de

hidrogênio, o que resulta em ganho de massa pelo material (ADHIKARY; PANG; STAIGER, 2008).

Nas amostras estudadas, foi observado que os filmes TPS, C100-1 e CT100-1 não apresentaram variação significativa nos valores de absorção de água, mas observa-se que a variação foi para valores menores conforme as fibras foram adicionadas. Isso indica um excelente recobrimento e adesão das fibras pela matriz polimérica, pois a ausência de lacunas e falhas nas interfaces dificulta a difusão de água no material. O menor valor de absorção de água foi para o filme CC400-1 (62,4%), cerca de 18% menor em relação ao filme TPS, o que pode ser relacionada a hidrofobicidade da fibra carbonizada.

5.2.12 Solubilidade em água

A Tabela 12 apresenta os valores de solubilidade em água para o filme TPS e os compósitos, indicando o efeito da imersão em água com agitação constante nos filmes desenvolvidos.

Tabela 12 - Solubilidade em água dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação ao peso.

Solubilidade (%)	
TPS	18,2 ($\pm 5,3$) _a
C100-1	20,2 ($\pm 0,5$) _a
CT100-1	17,9 ($\pm 2,2$) _a
CC400/3-1	21,8 ($\pm 1,7$) _a

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Observou-se que a solubilidade em água das amostras, após 24 horas submersas, foram de aproximadamente 18 a 21%, não apresentando diferenças significativas quando adicionadas fibras com ou sem tratamento. De acordo com estudo da literatura (EDHIREJ et al., 2018), a adição de fibras em biocompósitos de TPS, apresenta uma tendência de redução da solubilidade do material. Este efeito pode ser atribuído à função da fibra em impedir a desintegração de filmes

formando uma rede que segura as moléculas da matriz junto à fibra, e reduz então a solubilidade. Este efeito foi observado por autores, que desenvolveram filmes de TPS utilizando fibras de casca de arroz em quantidades de até 8%, e fibras de casca de mandioca em quantidades de até 9%, afirmando que filmes com baixa carga de fibras eram mais solúveis do que seus equivalentes de altas cargas de fibras (EDHIREJ et al., 2018).

Assim, este trabalho não apresentou diferença significativa na solubilidade dos filmes, devido ao baixo teor de fibras.

5.2.13 Teor de umidade

A Tabela 13 apresenta os valores de teores de umidades para os filmes de TPS e os compósitos. Os teores de umidade para os filmes não apresentaram diferença significativa entre as diferentes amostras, pois o TPS é o componente em maior quantidade, e o teor de fibras utilizado foi baixo.

O teor de umidade do TPS é um fator importante, pois a água também atua como plastificante no TPS. Devido ao conhecido comportamento hidrofílico do TPS, é comum a retenção de água nos filmes (IBRAHIM et al., 2019). O teor de água depende também das condições de armazenamento do material, como umidade e temperatura (AVÉROUS; FRINGANT; MORO, 2001).

Tabela 13 - Teor de Umidade dos filmes TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400-1, em porcentagem em relação ao peso.

Umidade (%)	
TPS	33,9 ($\pm 1,9$) _a
C100-1	30,5 ($\pm 1,6$) _a
CT100-1	28,7 ($\pm 0,4$) _a
CC400/3-1	31,2 ($\pm 3,4$) _a

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

5.2.14 Ensaio de biodegradação no solo

O teste de biodegradação é um processo que mede a perda de massa do material devido à degradação enzimática ou à ação de microrganismos naturais. O monitoramento dos filmes compósitos biodegradáveis foi realizado por 49 dias, com a retirada de amostras a cada 7 dias. A Figura 48 mostra a perda de massa dos filmes em função do tempo.

No estágio inicial do enterro dos filmes no solo, a difusão da água causou o efeito de inchaço nos filmes, o que por sua vez aumentou o ataque bacteriano. De acordo com os dados, no sétimo dia, as amostras de filme apresentaram valores de perda de massa entre 18 e 28%. Sendo o maior valor de perda de massa para o filme C100-1, e o menor para o filme CC400/3-1.

No decorrer do ensaio, os filmes C100-1 e CT100-1 apresentaram comportamento semelhantes, como pode ser observado na Figura 46. Após 21 dias as amostras já haviam apresentado perda de massa superior a 40%, e no 42º dia já não era possível separar os fragmentos de amostras do solo para que fosse realizada a pesagem. Este resultado é semelhante ao resultado obtido em estudo anterior (CASTANHO, 2020), onde foram desenvolvidos filmes de TPS com 10% de glicerol e fibras de bagaço de cevada sem tratamento com diferentes granulometrias (35, 60 e 100 *mesh*), e os filmes também apresentaram avançada degradação após o 21º dia.

O TPS e o compósito CC400/3-1 também apresentaram comportamento semelhantes entre si. No 28º dia as amostras apresentavam perda de massa entre 22 e 24%. E ao final do ensaio as perdas de massa para os filmes TPS e CC400/3-1 foram de 48 e 53%, respectivamente.

A acelerada degradação dos compósitos contendo as fibras com ou sem tratamento alcalino, pode ser atribuída à afinidade entre a umidade existente nas fibras e a atividade microbiana do solo. Ou seja, compósitos que absorvem mais água aumentam a atividade microbiana e, conseqüentemente, aumentando a taxa de degradação. Estudos sugerem que compósitos de TPS com maiores teores de fibras apresentam maior potencial de biodegradação, tornando-o mais suscetível ao ataque microbiano (EDHIREJ et al., 2018).

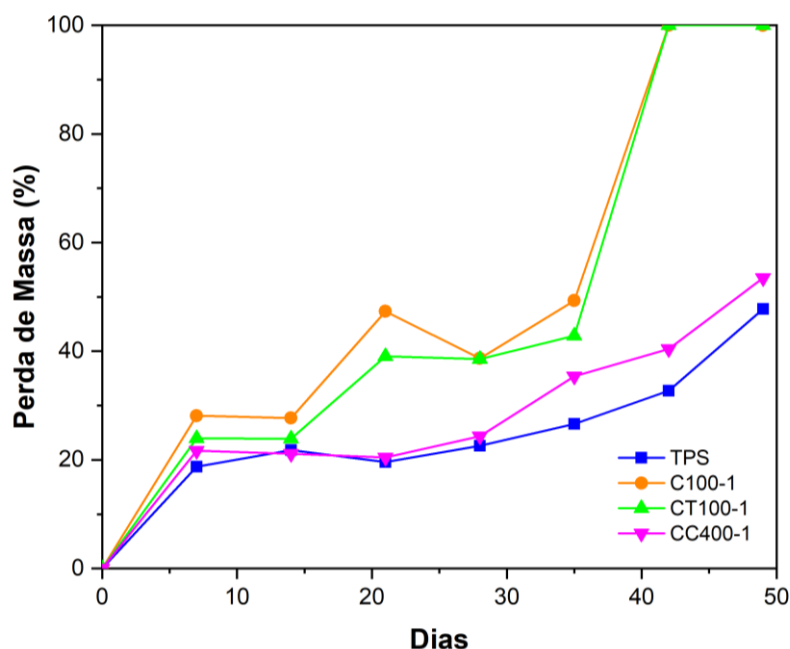
Quanto ao compósito CC400/3-1, que obteve a menor biodegradabilidade quando comparado aos compósitos C100-1 e CT100-1, pode estar relacionado

à reação em alta temperatura durante o processo de carbonização, onde grande parte da matéria orgânica presente nas fibras é decomposta e volatilizada, removendo a maioria dos grupos funcionais (HERNANDEZ-CHARPAK et al., 2022).

Na literatura há diversos estudos de propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de biocompósitos contendo fibras carbonizadas, porém não há estudos a respeito da biodegradabilidade desses compósitos (DIAZ et al., 2020; LI et al., 2020).

Os resultados deste trabalho demonstram que compósitos de TPS com adição de fibras de bagaço de cevada com ou sem tratamento, apresentaram maior potencial de biodegradação, tornando-os mais suscetíveis a ataques de microrganismos. Enquanto que compósitos de TPS com adição de fibras carbonizadas, mantem a biodegradabilidade semelhante ao TPS sem incorporação de fibras.

Figura 48 - Perda de massa durante o ensaio de biodegradação dos filmes de TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400/3-1.



Na Tabela 14 estão apresentadas fotografias das amostras de filmes retiradas do solo semanalmente.












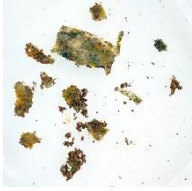





Observando as amostras de TPS, é possível observar que até o 14° dia, as amostras apresentam aparência semelhante à de quando foram inseridas no solo, sendo possível realizar a limpeza das amostras com certa facilidade. Após 21 dias é possível observar pequenas manchas amareladas, provocadas por ação de microrganismos e a alteração de cor das amostras, devido a formação do biofilme na superfície das amostras. Após 35 dias é notada a intensificação das manchas, agora também presentes manchas verdes, mas ainda com a forma preservada, e sem rachaduras. Após 42 dias já é possível observar o início da degradação da amostra, que perdeu a forma definida, e já apresenta rachaduras. E ao final de 49 dias, foram retirados fragmentos das amostras, em avançado estado de degradação.

Para as amostras de C100-1 e CT100-1, nota-se que a partir do 7° dia já é possível observar a ação de microrganismos, por meio de manchas amareladas e esverdeadas, e também a fratura de algumas amostras. E após o 42° dia já não foi possível realizar a pesagem das amostras restantes, pois já não era possível limpar os materiais, pois ao tentar limpar os fragmentos, os mesmos se desfaziam em partes menores. Assim foi considerada a degradação total do material.

Para as amostras de CC400/3-1, nota-se que não houve alterações significativas na aparência das amostras até o 14° dia. E até o 35° foram observadas leves alterações, como manchas amareladas, e pequenas rachaduras ou trincas em algumas das amostras. Somente após 42 dias foi observado significativo estado de degradação nas amostras; ao final do ensaio as amostras CC400/3-1 apresentaram perda de massa de aproximadamente 54%.

As imagens de todas as amostras utilizadas no ensaio estão no Apêndice B.

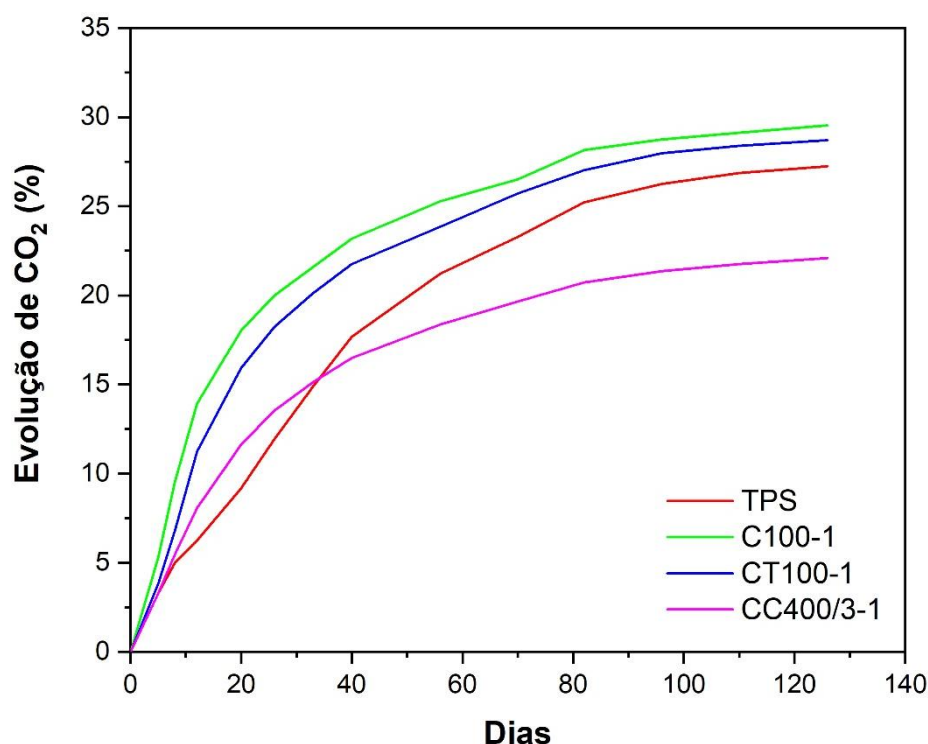
Tabela 14 - Imagens das amostras de TPS e compósitos C100-1, CT100-1 e CC400/3-1 após retiradas do solo.

Dias	TPS	C100-1	CT100-1	CC400/3-1
1				
7				
14				
21				
28				
35				
42				
49				

5.2.15 Análise da biodegradabilidade pela emissão de CO₂

A Figura 49 apresenta os resultados da evolução acumulada de CO₂ em função do tempo para o TPS e para as formulações contendo fibras de bagaço de cevada, submetidas a diferentes tratamentos.

Figura 49 - Curvas de evolução acumulada de CO₂.



Observa-se que todas as amostras apresentaram evolução significativa de CO₂ ao longo do tempo, confirmando o caráter biodegradável do amido termoplástico (TPS) e de suas composições. O TPS (sem fibras) apresentou evolução acumulada em torno de 27% ao final do ensaio, resultado condizente com a literatura, que destaca a susceptibilidade do amido à ação microbiana devido à sua natureza polissacarídica (AVÉROUS, 2004).

A incorporação de 1% de fibras de bagaço de cevada sem tratamento (C100-1) promoveu o maior grau de biodegradação, atingindo aproximadamente 30% de evolução de CO₂. Esse comportamento pode ser atribuído à presença

de hemiceluloses e lignina parcialmente amorfa nas fibras, que servem como fonte de carbono adicional e favorecem a colonização microbiana, funcionando como pontos de iniciação da decomposição (KAUR et al., 2018).

De forma semelhante, a amostra CT100-1, contendo fibras submetidas a tratamento alcalino, apresentou biodegradação superior ao TPS, alcançando cerca de 29% de evolução acumulada de CO₂. O tratamento com NaOH remove parte da lignina e da hemicelulose, expondo mais celulose, o que aumenta a área superficial disponível para ataque microbiano (PRAKASH; REDDY; DEVI, 2020). Este efeito é especialmente visível nas fases iniciais do ensaio, onde a taxa de evolução de CO₂ foi mais elevada em relação ao TPS.

Por outro lado, a adição de fibras carbonizadas (CC400/3-1) resultou no menor desempenho de biodegradação, limitando-se a aproximadamente 22% ao final do período. Esse comportamento é explicado pela natureza recalcitrante do biochar, cuja estrutura aromática condensada, formada durante o processo de pirólise a 400 °C, apresenta baixa biodisponibilidade para microrganismos (LEHMANN; JOSEPH, 2015). Embora a mineralização tenha sido reduzida, ressalta-se que a presença do biochar em matrizes biodegradáveis pode ser benéfica em longo prazo, atuando como condicionador do solo, aumentando a capacidade de retenção hídrica e a adsorção de nutrientes, o que reforça o interesse na utilização desse tipo de reforço em formulações sustentáveis (ZHENG et al., 2019).

Os resultados demonstram que a incorporação de fibras lignocelulósicas naturais (C100-1 e CT100-1) intensifica a biodegradação do TPS, enquanto a adição de fibras carbonizadas (CC400/3-1) reduz a mineralização, embora possa agregar propriedades funcionais importantes para a aplicação agrícola e ambiental. Dessa forma, a escolha do tipo de reforço deve considerar não apenas a taxa de biodegradação, mas também os benefícios potenciais do compósito no ciclo de vida e no destino final em solo.

5.2.16 Fitotoxicidade

A Tabela 15 apresenta os valores médios de 3 das medições das porções aéreas (PA) e radiculares (PR) (conforme ilustrado da figura 50) das plântulas de alface cultivadas em solo contendo filmes poliméricos de amido termoplástico (TPS) sem fibras e com fibras de bagaço de cevada em diferentes condições de tratamento.

Figura 50 - Plântula de alface.

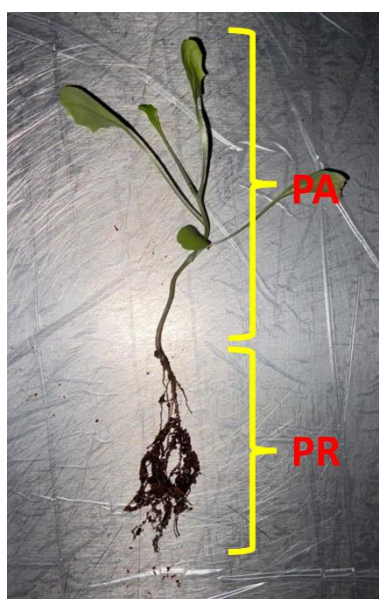


Tabela 15 - Tabela de dados das plântulas de alface.

Amostra	PA (cm)	PR (cm)
Controle	9,5 ± 1,8	6,5 ± 1,1
TPS	8,0 ± 1,0	8,5 ± 0,9
C100-1	9,0 ± 0,5	8,0 ± 0,5
CT100-1	6,8 ± 0,4	10,0 ± 0,5
CC400/3-1	6,3 ± 0,8	6,3 ± 0,6

(PA) – porção aérea, (PR) – porção radicular

O grupo controle, sem presença de filmes, apresentou o maior valor de PA (9,5 cm) e uma PR intermediária (6,5 cm), o que confirma a adequação da espécie *Lactuca sativa* como bioindicadora sensível para avaliação da fitotoxicidade, conforme reportado em literatura (GRYCZAK et al., 2018; ISO 11269-2, 2012).

O TPS apresentou uma leve redução da PA (8 cm), mas um aumento da PR (8,5 cm), em relação ao controle. Esse comportamento sugere que, embora a disponibilidade de nutrientes ou a interação do polímero com o solo possa ter restringido o desenvolvimento da parte aérea, a porção radicular foi estimulada, possivelmente pela maior porosidade ou retenção de água associada à degradação inicial do amido no solo (MEDE et al., 2011; GARCÍA et al., 2014).

A amostra C100-1 (TPS + 1% de fibras sem tratamento) mostrou valores próximos ao TPS, com PA de 9,0 cm e PR de 8,0 cm. Isso indica que a adição de fibras de bagaço de cevada *in natura* não promoveu alterações significativas na fitotoxicidade, corroborando trabalhos que destacam que fibras lignocelulósicas não tratadas podem liberar compostos fenólicos de maneira lenta e em concentrações insuficientes para inibir o crescimento (YANG et al., 2020).

A amostra CT100-1 (fibras tratadas com solução alcalina resultou em redução da PA (6,8 cm) e aumento da PR (10,0 cm). O tratamento alcalino remove parte da lignina e hemicelulose, aumentando a acessibilidade da celulose e, conseqüentemente, a biodegradação no solo. A maior liberação de oligossacarídeos solúveis pode atuar como fonte de carbono para microrganismos, alterando a disponibilidade de nutrientes e favorecendo o crescimento radicular da parte aérea (ZHANG et al., 2019).

A amostra CC400/3-1, apresentou os menores valores de PA (6,3 cm) e PR (6,3 cm). No entanto, é importante considerar que fibras carbonizadas, também denominadas *biochar*, são reconhecidas pela sua capacidade de melhorar a estrutura do solo, aumentar a retenção de água, atuar como reservatório de nutrientes e favorecer a atividade microbiana (LEHMANN; JOSEPH, 2015; JEFFERSON et al., 2020).

A redução da PA e PR observada pode estar associada não à liberação de compostos tóxicos, mas sim ao período inicial de adaptação das plântulas ao solo modificado com *biochar*. Estudos mostram que, em concentrações baixas ou em estágios iniciais de incorporação, o *biochar* pode provocar imobilização temporária de nutrientes devido à alta área superficial e capacidade de adsorção, reduzindo a disponibilidade imediata de elementos como nitrogênio e fósforo para as plantas (RAJEEVAN et al., 2021). Assim, a menor biomassa observada neste ensaio pode refletir um efeito transitório, e não necessariamente um impacto tóxico. Além disso, a literatura descreve que os efeitos do *biochar* sobre o crescimento vegetal são dependentes da dosagem, do tipo de biomassa de origem e das condições de pirólise (ZHAO et al., 2021).

6 CONCLUSÕES

O uso de fibras tratadas em solução alcalina e carbonizadas à 400°C, melhoraram significativamente propriedades mecânicas de tração dos compósitos, resultando no aumento de aproximadamente até 51% na resistência à tração em relação ao filme de TPS sem incorporação de fibras. Adicionalmente, os compósitos contendo fibras tratadas em solução alcalina ou carbonizadas, apresentaram bons resultados em relação à hidrofobicidade dos materiais, que foi reduzida. Em relação às propriedades térmicas, não houve diferença significativa nos resultados, possivelmente devido ao baixo teor de fibras utilizado. Teores maiores de fibras serão estudados posteriormente, afim de compreender melhor como a adição de fibras modificadas pode influenciar nas propriedades térmicas dos biocompósitos.

Neste trabalho, pode-se concluir que o desempenho mecânico dos compósitos de TPS reforçados com fibras de bagaço de cevada depende da combinação entre tratamento químico e temperatura de carbonização, sendo o tratamento alcalino mais eficiente para aumento do módulo de elasticidade em tração, enquanto a carbonização moderada (400 °C) favorece a resistência à tração, e carbonizações mais elevadas (500 °C) podem restaurar a ductilidade, mas sem ganhos significativos em módulo.

No aspecto ambiental, todos os filmes demonstraram biodegradabilidade satisfatória em solo e ausência de fitotoxicidade, reforçando o caráter seguro e sustentável dos biocompósitos desenvolvidos. Os compósitos com fibras naturais aceleraram a degradação devido à maior afinidade das fibras com a microbiota do solo, enquanto os filmes com fibras carbonizadas apresentaram degradação comparável ao TPS sem adição de fibras.

Diante dos resultados obtidos, os compósitos de amido termoplástico reforçados com fibras de bagaço de cevada apresentam potencial para aplicações em produtos biodegradáveis de curta vida útil, especialmente nas áreas de embalagens flexíveis, como filmes para acondicionamento de alimentos secos, sachês, revestimentos protetores e embalagens descartáveis. A redução da hidrofobicidade e o aumento da resistência mecânica observados nos compósitos com fibras tratadas por solução alcalina ou carbonizadas ampliam a viabilidade de uso desses materiais em filmes agrícolas, incluindo cobertura de solo (*mulching*), envelopes para sementes e materiais de liberação controlada, uma vez que não apresentaram fitotoxicidade e mantiveram comportamento biodegradável. Além disso, o aproveitamento de resíduos agroindustriais e a possibilidade de processamento por técnicas de baixo custo, como aquecimento por micro-ondas e *tape casting*, tornam esses compósitos promissores para aplicações em produtos descartáveis sustentáveis e componentes temporários, contribuindo para a valorização de subproduto, redução do uso de polímeros de origem fóssil e mitigação de impactos ambientais.

7 REFERÊNCIAS

ABERA, G. et al. The effect of plasticizers on thermoplastic starch films developed from the indigenous Ethiopian tuber crop Anchote (*Coccinia abyssinica*) starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 155, p. 581–587, 15 jul. 2020.

ADHIKARY, K. B.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Long-term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with *Pinus radiata* sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 142, n. 2, p. 190–198, 15 ago. 2008.

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n. 1–2, p. 17–25, 2002.

AHMED, R. Recent advances in sustainable natural fiber composites: environmental benefits, applications and future prospects. **Materials Today Sustainability**, v. 32, 2025.

AHMED, T. et al. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7287–7298, 2018.

AJAYI, N. E. et al. A comprehensive review of natural fiber reinforced Polymer composites as emerging materials for sustainable applications. **Applied Materials Today**, v. 43, 2025.

AJWA, H. A.; TABATABAI, M. A. Decomposition of different organic materials in soils. **Biol Fertil Soils**. V.18 p. 175-182, 1994.

AKRAM, M. A. et al. Microbial and Enzymatic Biodegradation of Plastic Waste: Current Trends. **Applied Sciences**, v. 14, n. 24, p. 11942, 2024.

ALI, H. et al. Characterization of carbonized bagasse fiber composites. **Industrial Crops and Products**, v. 221, p. 119398, 2024.

AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 347–354, 2014.

ALSAFRAN, M. et al. Extraction and characterization of biofunctional compounds from date palm fibers using alkaline treatment and their potential applications. **Materials Today Communications**, v. 40, 109765, 2024.

AMARAL, L. J. D. et al. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos: avaliação das propriedades térmicas e reológicas. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 1-10, 2016.

AMORIELLO, T. et al. Evaluation of Spent Grain Biochar Impact on Hop (*Humulus lupulus* L.) Growth by Multivariate Image Analysis. **Applied Sciences** 2020, Vol. 10, Page 533, v. 10, n. 2, p. 533, 2020.

ANTER, N. et al. Cellulose and wood derived activated carbons: structural evolution and XRD analysis. **RSC Advances**, v. 15, p. 49780–49795, 2025.

ARAVINDH, M.; et al. A review on the effect of various chemical treatments on the mechanical properties of renewable fiber-reinforced composites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2022, Article ID 2009691, 2022.

ARRUDA, T. R.; et al. An Overview of Starch-Based Materials for Sustainable Packaging. **Macromolecules**, v. 5, n. 2, 19, 2025.

ARUNACHALAM, S. J.; SARAVANAN, R.; ANBUCHIZHIYAN, G. An overview on chemical treatment in natural fiber composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 71, 2024.

ATIWESH, G. et al. Environmental impact of bioplastic use: A review. **Heliyon**, v. 7, n. 9, 2021.

AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, v. 42, n. 15, p. 6565–6572, 2001.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 2, p. 111–122, 2004.

AZLIN, M. N. M. et al. Thermal Stability, Dynamic Mechanical Analysis and Flammability Properties of Natural Fiber Reinforced Composite. **Polymers**, v. 14, n. 13, 2722, 2022.

BABU, R. et al. Acid and Alkali Pre-treatment Studies on Brewer's Spent Grains (BSG). **Chemical Engineering Transactions**, v. 92, p. 451–456, 2022.

BÁEZ-FLORES, M. E.; et al. Biosphere Plastic Contamination and Microbial Alternatives for a Sustainable Degradation of Plastic Waste. **Microorganisms**, v. 13, n. 6, p. 1246, 2025.

BAHL, S. et al. Biodegradation of plastics: A state of the art review. **Materials Today: Proceedings**. v.39 p. 31-34, 2020.

BAIDURAH, S. Methods of Analyses for Biodegradable Polymers: A Review. **Polymers**. v.14, p. 4928, 2022.

BARBOSA, J. Going Natural: Using polymers from nature for gastroresistant applications. **British Journal of Pharmacy**, v. 2, n. 1, p. 14-30, 2017.

BARTOLI, M. et al. Pressure-Responsive Conductive Poly(vinyl alcohol) Composites Containing Waste Cotton Fibers Biochar. **Micromachines** 2022. v. 13, n. 1, p. 125, 2022.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BEKELE, A. E.; LEMU, H. G.; JIRU, M. G. Study of the Effects of Alkali Treatment and Fiber Orientation on Mechanical Properties of Enset/Sisal Polymer Hybrid Composite. **Journal of Composites Science**, v. 7, n. 1, p. 37, 2023.

BHOVI, V. K.; MELINMATH, S. P.; GOWDA, R. Biodegradable Polymers and their Applications: A Review. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 22, n. 16, p. 2081–2101, 2022.

BOONSUK, P. et al. Structure-properties relationships in alkaline treated rice husk reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 130–140, 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Vegetal. Anuário da Cerveja 2025: ano referência 2024. Brasília: MAPA, 2025. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/brasil-tem-mais-de-43-mil-cervejas-registradas/anuariodacerveja2025_.pdf. Acesso em: 22 set. 2025

BULATOVIĆ, V. O. et al. Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 2, p. 492–508, 2021.

CAKMAK, H. et al. Optimization of cellulosic fiber extraction from parsley stalks using response surface methodology: effects of alkaline treatment parameters. **Polymers**, v. 14, n. 23, 5126, 2022.

CAKMAK, H.; DEKKER, M. Optimization of Cellulosic Fiber Extraction from Parsley Stalks and Utilization as Filler in Composite Biobased Films. **Foods**, v. 11, n. 23, p. 3932, 2022.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction** (5th ed.). Wiley, The University of Utah, 2000.

CAMPAGNER, A. M. R. et al. A Filmes Poliméricos Baseados em Amido e Lignossulfonatos: Preparação, Propriedades e Avaliação A da Biodegradação. **Polímeros**, v. 24, p. 740–751, 2014.

CANCELLIERE, R. et al. Biochar from brewers' spent grain: A green and low-cost smart material to modify screen-printed electrodes. **Biosensors**, v. 9, n. 4, 2019.

CARVALHO J., et al. Life Cycle Assessment (LCA) of Biochar Production from a Circular Economy Perspective. **Processes**, v. 10 (12), p. 2684, 2022.

CASTANHO, M. N. Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, 2020.

CASTANHO, M. N.; DE SOUZA DO PRADO, K.; DE PAIVA, J. M. F. Developing thermoplastic corn starch composites filled with brewer's spent grain for applications in biodegradable films. **Polymer Composites**, v. 43, n. 2, p. 811–826, 2022.

CHAIYASO, T. et al. Sericin cocoon bio-compatible for reactive blending of thermoplastic cassava starch. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 2021.

CHENG, J. J. et al. Renewable energy-powered pyrolysis: Opportunities and challenges. **Journal of Cleaner Production**, 2020.

CHESTRARIU, A.; DABIJA, A. Brewer's spent grains: Possibilities of valorization, a review. **Applied Sciences**, v. 10, p. 5619, 2020.

COMBRZYŃSKI, M. et al. Selected Physical and Spectroscopic Properties of TPS Moldings Enriched with Durum Wheat Bran. **Materials**, v. 15, n. 14, 2022.

CULQUI-ARCE, C. et al. Unveiling the potential of starch from tubers and grains as primary source of biopolymers. **Discover Food**, v. 5, art. 288, 2025.

CONTE, P. et al. Recent developments in understanding biochar's physical–chemistry. **Agronomy**, v.11, n. 4, p.615, 2021.

CONTRERAS, M. DEL M. et al. Production of renewable products from brewery spent grains. **Waste Biorefinery: Value Addition through Resource Utilization**, p. 305–347, 2021.

CUNHA, I. F. Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

DAS, O.; SARMAH, A. K.; BHATTACHARYYA, D. Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties. **Waste Management**, v. 49, p. 560–570, 2016.

DE CAMPOS, A. et al. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal. **Polímeros**, v.21, n.3, p. 217-222, 2011.

DE MORAES, J. O. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800–808, 2013.

DEGLI-INNOCENTI, F. et al. Analysis of the microplastic emission potential of a starch-based biodegradable plastic material. **Polymer Degradation and Stability**, v. 199, 2022.

DIAZ, C. A. et al. Thermoformed containers based on starch and starch/coffee waste biochar composites. **Energies**, v. 13, n. 22, 2020.

EDHIREJ, A. et al. Preparation and Characterization of Cassava Starch/Peel Composite Film. **Polymer Composites**, v. 39, n. 5, p. 1704–1715, 2018.

EK, P. et al. Exploration of physicochemical properties and molecular interactions of extruded corn starch-cellulose composites. **Food Hydrocolloids**, v. 118, 106787, 2021.

EL HADDAJI, B. et al. Insight into the Use of Brewers' Spent Grain as a Low-Carbon Building Material. **Materials**, v. 17, n. 24, p. 6127, 2024.

FAN, M. et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 59, n. 3, p. 110–120, 2010.

FENI, F. et al. Enhancing the mechanical performance of carbon fiber reinforced polymer using carbonized coconut shell particles. **Materials Today Communications**, v. 33, 2022.

FIDALGO, N. N. Processamento e caracterização de amido termoplástico com soluplus e polietilenoglicol. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GARCÍA, A. et al. Biodegradable films based on starch and barley husk fibers: characterization and impact on lettuce growth. **Industrial Crops and Products**, v. 61, p. 398-403, 2014.

GASSAN, J.; BLEZKI, A. K. Alkali Treatment of Jute Fibers: Relationship between Structure and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 4, p. 623–629, 1999.

GAZONATO, E. C. et al. Thermomechanical Properties of Corn Starch Based Film Reinforced with Coffee Ground Waste as Renewable Resource. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.

GEORGE, J. et al. Nano-mechanical behaviour of biochar-starch polymer composite: Investigation through advanced dynamic atomic force microscopy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 124, p. 105486, 2019.

GEORGE, J.; JUNG, D.; BHATTACHARYYA, D. Improvement of Electrical and Mechanical Properties of PLA/PBAT Composites Using Coconut Shell Biochar for Antistatic Applications. **Applied Sciences**, v. 13, n. 2, 2023.

GIRONÈS, J. et al. Natural fiber-reinforced thermoplastic starch composites obtained by melt processing. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 7, p. 858–863, 2012.

GÓMEZ-LÓPEZ, R. A. et al. Co-Plasticization of Starch with Glycerol and Isosorbide. **Polymers**, v. 15, n. 9, p. 2104, 2023.

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

GRINBERG, V. A. et al. Highly Active Ag-Cu Nanocrystal Catalyst-Coated Brewers' Spent Grain Biochar for the Mineralization of Methyl Orange and Methylene Blue Dye Mixture. **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1475, 2022.

GRYCZAK, J. et al. Sementes de *Lactuca sativa* como bioindicador de toxicidade em resíduos. **Revista Tecnologia e Ambiente**, v. 24, n. 2, p. 15-26, 2018.

GUAN, Q. et al. Enhancing interfacial adhesion of starch-based composites via alkali-treated fibers: structural and mechanical insights. **Carbohydrate Polymers**, v. 313, 120850, 2023.

GURUNATHAN, M. K. et al. Development and characterization of starch bioplastics as a sustainable alternative for packaging. **Scientific Reports**, v.15, 2025.

HASAN, A.; RABBI, M. S.; MARUF BILLAH, M. Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review. **Cleaner Materials**, 1 jun. 2022.

HEJNA, A. et al. Enhanced aging resistance of poly(ϵ -caprolactone)/brewers' spent grain composites. **Polimery/Polymers**, v. 67, n. 1, p. 3-12, 2022a.

HEJNA, A. et al. Insights into the Thermo-Mechanical Treatment of Brewers' Spent Grain as a Potential Filler for Polymer Composites. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 879, 12 mar. 2021.

HEJNA, A. et al. Mater-Bi/Brewers' Spent Grain Biocomposites—Novel Approach to Plant-Based Waste Filler Treatment by Highly Efficient Thermomechanical and Chemical Methods. **Materials**, v. 15, n. 20, 2022b.

HEJNA, A. et al. The impact of thermomechanical and chemical treatment of waste Brewers' spent grain and soil biodegradation of sustainable Mater-Bi-Based biocomposites. **Waste Management**, v. 154, p. 260–271, 2022c.

HERNANDEZ-CHARPAK, Y. D. et al. Biochar-filled plastics: Effect of feedstock on thermal and mechanical properties. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 10, p. 4349-4360, 2022.

HUANG, Y. et al. Effect of alkaline treatment on the structure and properties of natural fibers for composites. **Industrial Crops and Products**, v. 170, p. 113753, 2021.

IBRAHIM, M. I. J. et al. Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in corn starch-based biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, 2019.

ISO 11269-2. Soil quality — Determination of the effects of pollutants on soil flora — Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. Geneva: ISO, 2012.

JAEGER, A. et al. Barley Protein Properties, Extraction and Applications, with a Focus on Brewers' Spent Grain Protein. **Foods**, v. 10, n. 6, 1389, 2021.

JAYABALAKRISHNAN, D. et al. Mechanical, wear, and dielectric properties of opuntia cladode fiber and pearl millet biochar-reinforced epoxy composite. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–11, 2022.

JEFFERSON, A. et al. Biochar as a soil amendment: impact on soil properties and crop productivity. **Journal of Environmental Management**, v. 269, 110791, 2020.

JIANG, X. et al. A systematic review of plastic recycling: technology and environmental impacts. **Waste Management & Research**, v. 43(8), p. 1159-1178, 2025.

JIANG, Y. et al. Structural evolution of barley straw fibers during alkaline treatment: insights from X-ray diffraction and spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 287, p. 119355, 2022.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012.

JONSON, Robert A.; YI, Eongyu; SHEN, Fengyu; TUCKER, Michael C. Optimization of Tape Casting for Fabrication of Sheets. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 10, p. 8982-8990, 2021.

JÓZÓ, M. et al. Preparation of Biocomposites with Natural Reinforcements: The Effect of Native Starch and Sugarcane Bagasse Fibers. **Molecules**, v. 27, n. 19, 2022.

JUMAIDIN, R. et al. Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 606–615, 2017.

KAUR, P. et al. Biodegradation of starch based films: A short review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 7, p. 2353-2361, 2018.

KHAN, B. et al. Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material—A Review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, 2017.

KINNEY, T. J. et al. Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. **Biomass and Bioenergy**, v. 41, p. 34–43, 2012.

KOSTRYUKOV, S. G.; MATYAKUBOV, H. B. Determination of lignin, cellulose, and hemicellulose in plant materials by Fourier-transform IR spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 89, n. 2, p. 344-349, 2022.

KOWALCZYK, D.; et al. Corn starch and methylcellulose edible films incorporated with fireweed (*Chamaenerion angustifolium* L.) extract: Comparison of physicochemical and antioxidant properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 190, p. 969–977, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.09.079.

KRUEGER, M. C.; HARMS, H.; SCHLOSSER, D. Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.99 p. 8857-5574, 2015.

KUMAR, S.; SINGH, A.; YADAV, V. Structural changes of lignocellulosic fibers after alkali treatment: FTIR and XRD analysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117479, 2021.

LA FUENTE, C. I. A.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Biodegradable polymers: A review about biodegradation and its implications and applications. **Packaging Technology and Science**, v.36, p.81-95, 2022.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Eds.). Biochar for Environmental Management: Science, **Technology and Implementation**. 2. ed. London: Routledge, 2015.

LEHNE, J. et al. Energy input and carbon output in biochar production and application. **Biochar**, 2021

LI, S. et al. Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties. **Materials and Design**, v. 85, p. 54–59, 2015.

LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v.15, p. 25-33 2007.

LI, Y. et al. Effect of carbonization temperature on crystalline structure and properties of biomass-based carbon fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 154, p. 112692, 2020.

LI, Z. et al. Thermal and mechanical properties of the biocomposites of Miscanthus biocarbon and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). **Polymers**, v. 12, n. 6, 2020.

LIU, W. et al. Effect of dilute alkali on structural features and enzymatic digestibility of lignocellulosic fibers. **Cellulose**, v. 28, p. 3453–3466, 2021.

LIU, W. et al. Effect of dilute alkali on structural features and enzymatic digestibility of lignocellulosic fibers. **Cellulose**, v. 28, p. 3453–3466, 2021.

LIU, Y. et al. Thermal degradation behavior and structures of thermoplastic cassava starch/sisal fiber composites. **Polymer Composites**, v. 43, n. 4, p. 2022–2033, 2022.

LOPES, A. C. et al. Application and characterisation of industrial brewing by-products in biodegradable starch-based expanded composites. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 5523–5531, 2022.

LOPEZ-GIL, A. et al. Strategies to improve the mechanical properties of starch-based materials: plasticization and natural fibers reinforcement. **Polímeros**, v. 24, n. 2, p. 189-199, 2014.

LYNCH, K. M.; STEFFEN, E. J.; ARENDT, E. K. Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 122, n. 4, p. 553-568, 2016.

MACHADO, R., et al. (2023). Tape casting of preceramic polymers toward advanced ceramics: A review. **International Journal of Ceramic Engineering and Science**, 5(1), 1–15.

MACHMUDAH, S. et al. Hydrothermal alkaline treatment of lignocellulosic biomass for enhanced saccharification and bioethanol production. **Renewable Energy**, v. 218, 119289, 2025.

MADDIRALA, S. et al. Biodegradable composite films of barley fibers for food packaging applications: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 295, p. 139611, 2025.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 20, n. 1, p. 51-64, 2010.

MARDIYATI, S. et al. Effects of alkali treatment on the mechanical and thermal properties of bagasse fiber-reinforced high density polyethylene composites. **AIP Conference Proceedings**, v. 1725, n. 1, 020043, 2016.

MARINKOVIĆ, A. D. et al. The effect of natural modifiers for starch hydrophobization on performance of composite based on ethylene acrylic acid copolymer. **Polymer Composites**, v. 42, n. 3, p. 1325–1337, 2021.

MARTUCCI, J. F.; RUSECKAITE, R. A. Tensile properties, barrier properties, and biodegradation in soil of compression - molded gelatin-dialdehyde starch films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 4, p. 2166–2178, 2009.

MATHOBO, V. M. et al. Optimisation of the techno-functional and thermal properties of heat moisture treated Bambara groundnut starch. **Scientific Reports**, v. 13, 2023.

MBECHE, S. M.; OMARA, T. Effects of alkali treatment on the mechanical and thermal properties of sisal/cattail polyester commingled composites. **PeerJ Materials Science Chemistry**, v. 2, 2020.

MCCARTHY, J.; HENRY, R.; FALCONER, R. Surface chemistry and structure of biochars by FTIR spectroscopy. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 136, p. 17-25, 2018.

MEDE, A. M. et al. Phytotoxicity assessment of industrial effluents using *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 218-223, 2011.

MITRUS, M. Glass transition temperature of thermoplastic starches. **International Agrophysics**, v. 19, n. 3, p. 237-241, 2005.

MOHAN, R.; KHAN, A.; SRIVASTAVA, S. Effect of alkali treatment on the chemical composition and FTIR spectra of natural fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 543-550, 2022.

MONTERO, B.; RICO, M.; RODRÍGUEZ-LLAMAZARES, S.; BARRAL-LOSADA, L.; et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094-1104, 2017.

MOURA, C. V. R. et al. New biodegradable composites from starch and fibers of babassu coconut mesocarp: characterization and water absorption kinetics. **Polímeros**, v. 31, n. 4, e2021040, 2021.

MTS SYSTEMS CORPORATION. High-Force Dynamic Mechanical Analysis (DMA). **Technical Brochure**, 2024.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v.43, p. 1-14, 2006.

NASCIMENTO, L. A. S. do; MAURÍCIO, R. M.; et al. Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. **Waste and Biomass Valorization**, v. 13, p. 1-15, 2022.

NASCIMENTO, M. **Desenvolvimento e caracterização de hambúrguer bovino enriquecido com farinha de bagaço de malte**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, Rio Pomba, 2021.

NASCIMENTO, M. S. DO, FERREIRA, J. D., SANTANA, S. A. A. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch/Cellulose Nanocrystals Composites with Improved Mechanical Properties. **Polymers**, 13(10), 1642, 2021.

NIZAMUDDIN, S.; BALOCH, A. J.; CHEN, C. Bio-based plastics, biodegradable plastics, and compostable plastics: biodegradation mechanism, biodegradability standards and environmental stratagem. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 195, p. 105887, 2024.

OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development. **Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test**. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2. Paris: OECD Publishing, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1787/9789264070066-en>

OK, Y. S.; UCHIMIYA, S. M.; CHANG, S. X.; BOLAN, N. **Biochar: Production, Characterization, and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 1. ed., 2015. 416 p.

OLIVEIRA, A. C. et al. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 557-566, 2013.

OLIVEIRA, C. F. P. Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno. 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

ÖZEREN, H. D. et al. Ranking Plasticizers for Polymers with Atomistic Simulations. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 2, n. 5, p. 2006-2018, 2020.

PALECHOR-TROCHEZ, J. J.; CHANTRE-LÓPEZ, A. R.; ARGOTE-ORTIZ, E.; VILLADA-CASTILLO, H. S.; SOLANILLA-DUQUE, J. F. Effect of the Addition of Fique Bagasse Cellulose Nanoparticles on the Mechanical and Structural Properties of Plastic Flexible Films from Cassava Starch. *Polymers*, v. 15, n. 19, p. 4003, 2023

PECH-COHUO, S. C. et al. Effect of clays incorporation on properties of thermoplastic starch biofilms from *Melicoccus bijugatus* seed starch. **Scientific Reports**, v. 14, 19414, 2024.

PHIRI, R. et al. Sugarcane bagasse for sustainable development of PLA and HDPE biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 221, 119398, 2024.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the Facts 2025**. Disponível em: < <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2025/> >. Acesso em: 06 nov. 2025.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J. Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. **Materials**, v. 5, p. 229–241, 2012.

PRAKASH, S.; REDDY, M. M.; DEVI, D. R. Effect of alkali treatment on natural fiber composites – A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 2829-2834, 2020.

PUDEŁKO, A. et al. Waste derived biochar as an alternative filler in biocomposites - Mechanical, thermal and morphological properties of biochar added biocomposites. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123850, 2021.

RAI, P. S. et al. Influence of alkali treatment on physiochemical and morphological properties of natural fibers for sustainable composite applications. **Industrial Crops and Products**, v. 220, 119217, 2025.

RAJEEVAN, M. et al. Nutrient dynamics in biochar-amended soils: implications for plant growth. **Applied Soil Ecology**, v. 163, 103912, 2021.

RAMKUMAR, B. et al. Synthesis and characterization of carbon coated $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and bio-mass derived graphene like porous carbon electrodes for aqueous Li-ion hybrid supercapacitor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 112, p. 270–279, 2018.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016.

SAHARI, N.; ZAINAL, Z.; YUSOF, Y. A.; ISMAIL, H.; ISMAIL, M.; ABDUL RAHMAN, M. B. Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed-based thermoplastic starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S.l.], v. 62, p. 141–148, 2013.

SAMIR, A. et al. Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications. **Materials Degradation**, v.6, n.1, 2022.

SANDER, M. Biodegradation of Polymeric Mulch Films in Agricultural Soils: Concepts, Knowledge Gaps, and Future Research Directions. **Environmental Science & Technology**, v. 53, n. 5, p. 2304-2315, 2019.

SANTOS, L. B. et al. Preparação de biocompósito à base de amido termoplástico reforçado com fibras de eucalipto tratadas quimicamente. **Química Nova**, v. 47, n. 10, e-20240081, 2024.

SGANZERLA, W. G. et al. A bibliometric analysis on potential uses of brewer's spent grains in a biorefinery for the circular economy transition of the beer industry. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.15, n.9, p. 1965-1988, 2021.

SHAIKH, S. et al. Development and characterization of starch–garlic husk composites: Mechanical, thermal and dynamic mechanical properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 32, p. 1123–1136, 2024.

SHOGREN, R. L. Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v. 19, n. 2, p. 83-90, 1992.

SHOJAEI-ALIABADI, S. et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ-carrageenan films containing Satureja hortensis essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 52, n. 1, p. 116–124, 2013.

SIDDIQUE, S. H.; FAISAL, S.; MOHTASHIM, Qurat-ul-Ain; ALI, Muhammad; GONG, R. Hugh. Investigation of fibre orientation and void content in bagasse fibre composites using an image analysis technique. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 29, n. 3(147), p. 26–32, 2021. DOI: 10.5604/01.3001.0014.7784.

SIRBU, E. E. et al. Influence of Plasticizers Concentration on Thermal, Mechanical and Functional Properties of Starch-Based Films. **Processes**, v. 12, n. 9, p. 2021, 2024.

SILVA, B. A., OLIVEIRA, V. S. G., DI LUCCIO, M., HOTZA, D., REZWAN, K., & WILHELM, M. (2020). Characterization of functionalized zirconia membranes manufactured by aqueous tape casting. **Ceramics International**, 46(10), 16096–16103.

SILVA, L. F. et al. Cotton incorporated poly(lactic acid)/thermoplastic starch biocomposites for packaging applications. **Materials Research**, v. 27, e20230312, 2024.

SILVA, T. R. et al. Effect of fiber surface characteristics on the mechanical behavior of TPS-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 139, e52419, 2022

STEPCZYŃSKA, M.; RYTLEWSKI, P.; MORACZEWSKI, K.; PAWŁOWSKA, A.; KARASIEWICZ, T. Novel biocomposite of starch and flax fiber modified with tannic acid with biocidal properties. **Polymers**, v. 16, n. 8, p. 1108, 2024.

STEINER, J.; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims. **European Food Research and Technology**, v. 241, n. 3, p. 303–315, 2015.

SUMAILA, M. et al. Viscoelastic performance of bagasse/glass fiber hybrid epoxy composites: effects of fiber hybridization on storage modulus, loss modulus, and damping behavior. **Oxford Open Materials Science**, v. 4, n. 1, 2024.

SUN, Z. Progress in the research and applications of natural fiber-reinforced polymer matrix composites. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 25, n. 5, p. 835–846, 2018.

SUNDARAKANNAN, R. et al. Mechanical and erosion performance of sugarcane biochar-reinforced polymer composites. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 1, p. 1–16, 2022.

SURENDREN, A. et al. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging. **Green Chemistry**, v. 24, n. 21, p. 8301-8343, 2022.

TA INSTRUMENTS. **Introduction to Dynamic Mechanical Analysis and its Application to Testing of Polymer Solids**. Applications Notes, 2023.

TAGHIZADEH, A.; FAVIS, B. D. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 98, n. 2, p. 1633–1641, 2013.

TANG, X.; ALAVI, S. Structure and physical properties of starch/polyvinyl alcohol/laponite RD nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 290–297, 2012.

TARIQUE, J. et al. Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal and barrier properties of arrowroot starch-based films. **Scientific Reports**, v. 11, 13900, 2021.

TEMESGEN, S. et al. Thermal, morphological and structural characterization of thermoplastic starch for bioplastic production. **e-Polymers**, v. 24, n. 25, 2024.

THANDAVAMOORTHY, R. et al. Analysis of the characterization of NaOH-treated natural fiber from banyan aerial root for composite applications. **Scientific Reports**, v. 13, 12429, 2023.

TIIHONEN, A. et al. Biocarbon from brewery residues as a counter electrode catalyst in dye solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 368, 2021.

TORRES-MAYANGA, P. C. et al. Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 19–30, 2019.

VINOD, A.; et al. Recent advancements in lignocellulose biomass-based carbon fiber: synthesis, properties, and applications. **Heliyon**, v. 9, e13614, 2023.

WANG, H. et al. Biochar-supported starch/chitosan-stabilized nano-iron sulfide composites for the removal of lead ions and nitrogen from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 347, p. 126700, 2022.

Wang, H.-R., et al. (2023). Tape-Casting Method of Hybrid Solid Electrolytes with a Residual Active Solvent of Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether. **ACS Applied Energy Materials**, 6(3), 2031–2038.

WANG, J. et al. Carbonized agricultural fibers as reinforcing fillers in starch composites: opportunities and limitations. **Industrial Crops and Products**, v. 164, 113376, 2021.

WU, Q. et al. Structure and properties of thermoplastic starch reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 205, p. 381–389, 2019.

WU, Y.; et al. Green and low-cost natural lignocellulosic biomass-based carbon fibers — processing, properties, and applications: a review. **Polymers**, v. 14, n. 13, p. 2591, 2022.

XIE, X. et al. Thermal degradation and carbonization of lignocellulosic fibers and their effect on composite performance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 30, p. 50765, 2021.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YANG, H. et al. Lignocellulosic fibers in polymer matrices: environmental effects and plant growth impact. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 266-278, 2020.

YIN, P. et al. A novel method to produce sustainable biocomposites based on thermoplastic corn-starch reinforced by polyvinyl alcohol fibers. **RSC Advances**, v. 10, n. 40, p. 23632–23643, 2020.

YIN, P. et al. Bio-based thermoplastic starch composites reinforced with dialdehyde lignocellulose: effect of fiber content on rheological, thermal, and mechanical properties. **Polymers**, v. 12, n. 7, 1610, 2020.

YUAN, Y. et al. Structural characterization of corn starch by FTIR and its relation to physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 1350-1360, 2022.

YU, L. et al. Synergistic effect of cellulose nanofibers and chitin nanoparticles on physical, mechanical, thermal and antimicrobial properties of thermoplastic starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, [s. l.], v. 170, p. 806-816, jan. 2021.

ZHANG, B. et al. Understanding starch structure and functionality through X-ray diffraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 152–164, 2014.

ZHANG, J. et al. Influence of alkaline treatment on biodegradability of natural fibers and its impact on soil–plant systems. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 142, p. 106-115, 2019.

ZHANG, L. et al. Crystalline morphology and thermal behavior of thermoplastic starch composites: a review. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106208, 2020.

ZHANG, Q. et al. Biocomposites from organic solid wastes derived biochars: A review. **Materials**, v.13, p. 3923, 2020a.

ZHANG, Q. et al. Properties evaluation of biochar/high-density polyethylene composites: Emphasizing the porous structure of biochar by activation. **Science of the Total Environment**, v. 737, p. 139770, 2020b.

ZHANG, X. et al. Antimicrobial and improved performance of biodegradable thermoplastic starch by using natural rosin to replace part of glycerol. **Industrial Crops and Products**, v. 178, 2022.

ZHANG, X. et al. Viscoelastic characterization of plasticized starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 124, p. 107-114, 2023.

ZHANG, Y. et al. Thermal and water resistance improvements of starch films via biocomposite formulation. **Polymers**, v. 13, n. 12, p. 1982, 2021.

ZHAO, L. et al. Factors influencing the effect of biochar on soil and plant growth. **Science of the Total Environment**, v. 756, 143698, 2021.

ZHENG, H. et al. Biochar-induced negative carbon mineralization priming effects in soils: A meta-analysis. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 11, p. 1200-1213, 2019.

ZHONG, Y. et al. Comparison of gelatinization method, starch concentration, and plasticizer on physical properties of high-amylose starch films. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, p. 1-8, 2018.

ZHOU, H. et al. Surface chemistry evolution of carbonized lignocellulosic fibers and its effect on polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 220, 109251, 2022.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. **Composites Part B: Engineering**, v. 101, p. 31-45, 2016.

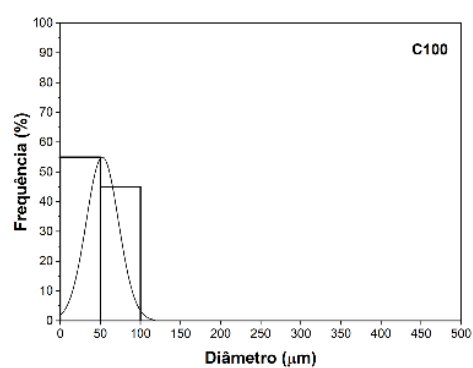
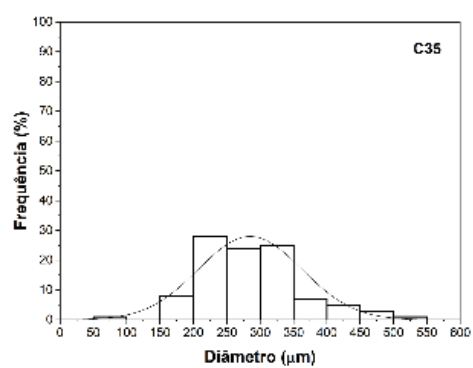
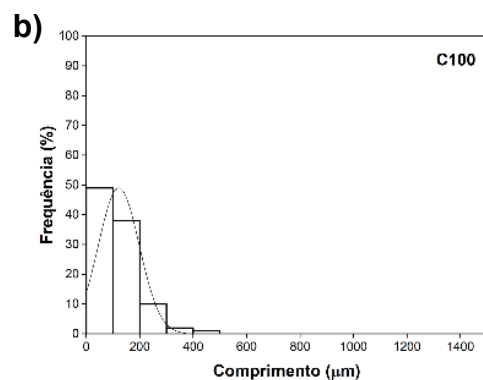
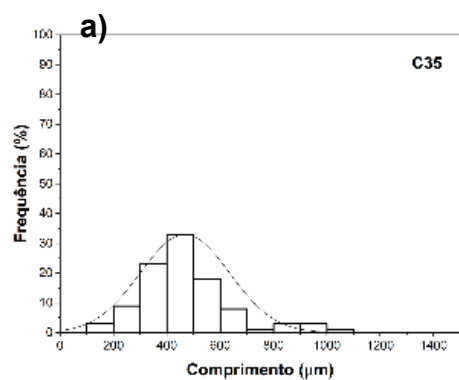
ZITTING, A. et al. Role of lignin in moisture interactions of cellulose microfibrils and hemicelluloses. **Surface and Interfaces**, v. 5, 2024.

ZOBEL, H. F. Starch crystal transformations and their industrial importance. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 1, p. 1–7, 1988.

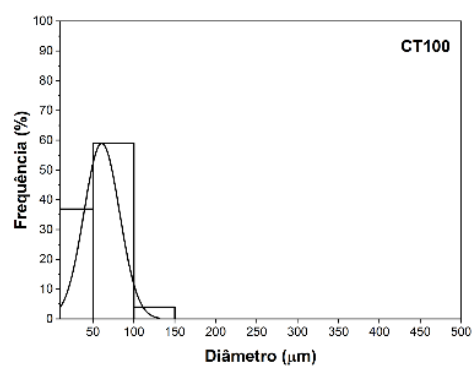
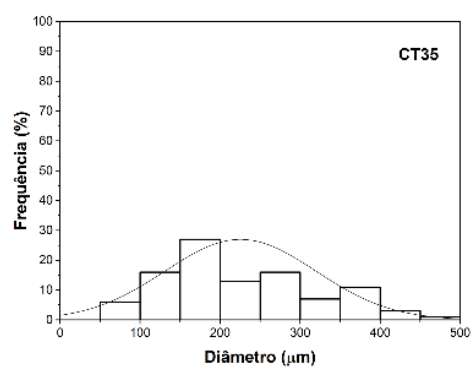
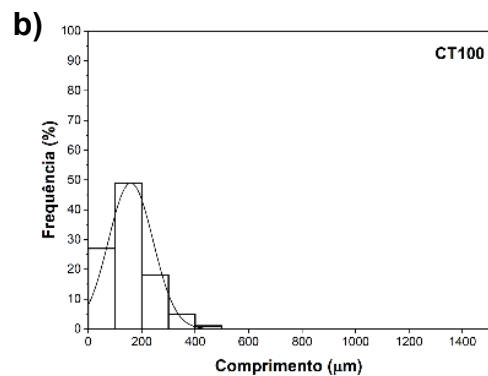
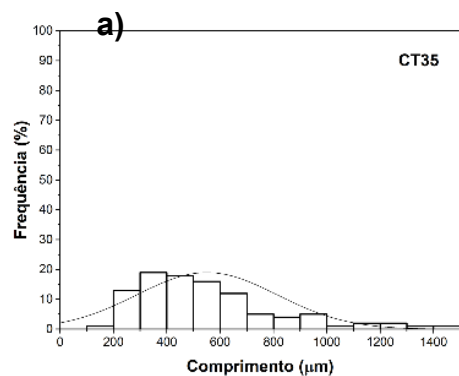
APÊNDICE A

Gráficos de distribuição de tamanho de partícula das fibras de bagaço de cevada.

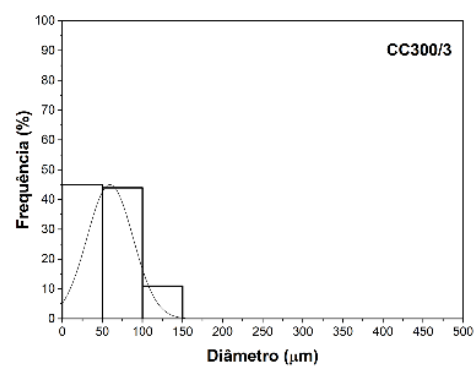
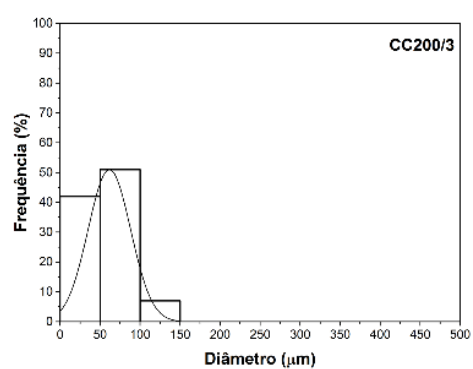
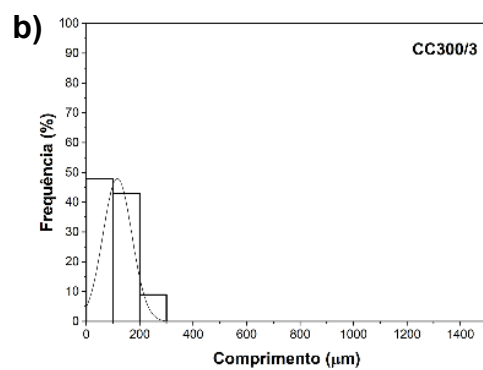
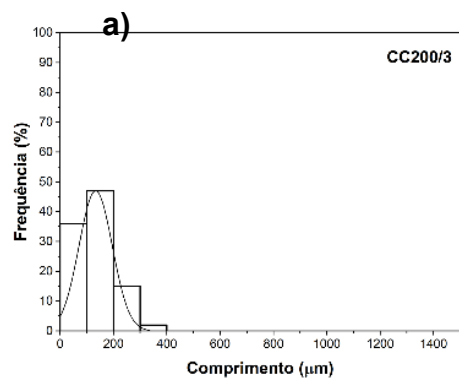
Gráficos de distribuições de comprimento (L) e diâmetro (D) das fibras sem tratamento: a) C35 e b) C100.



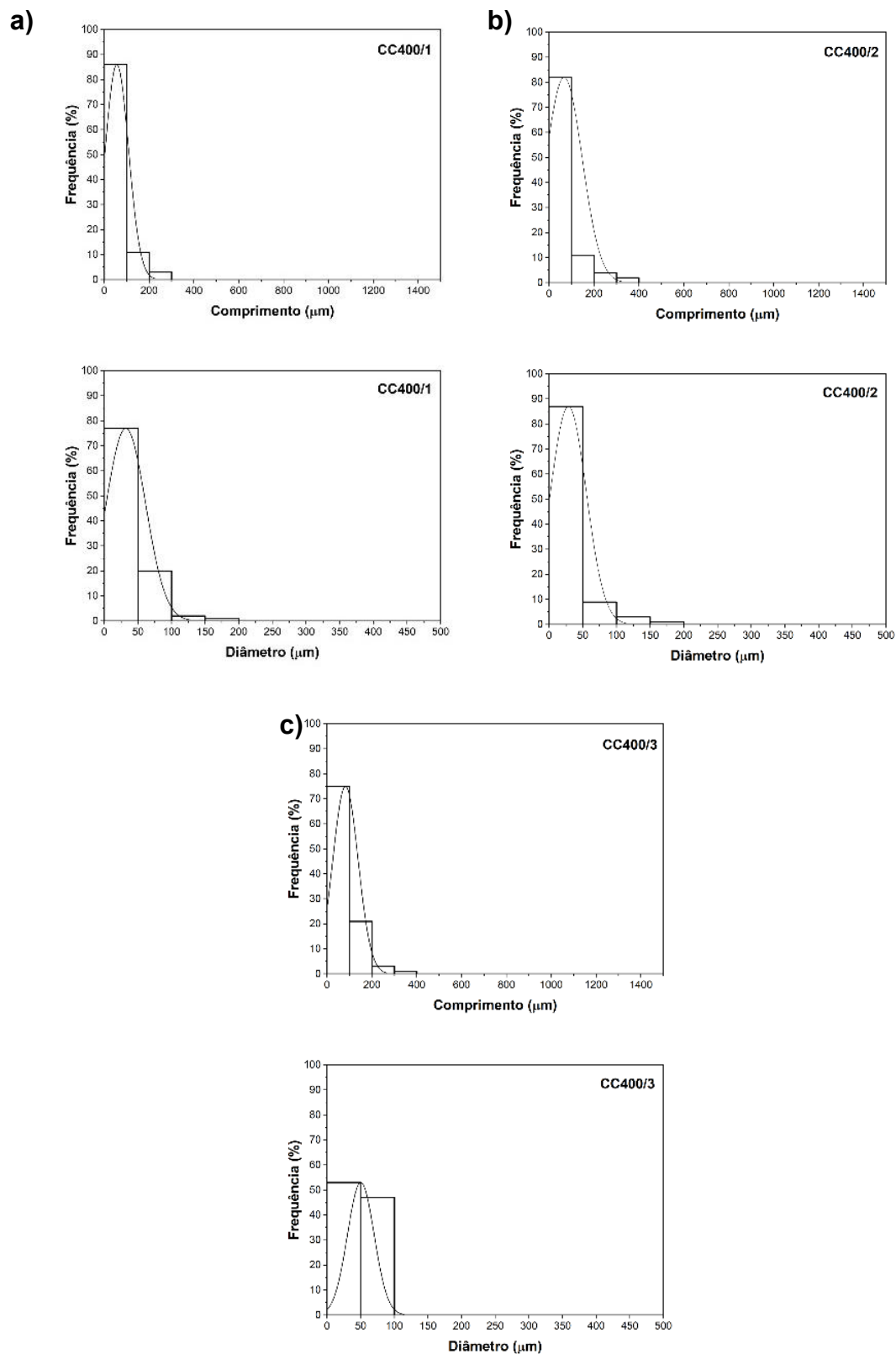
Gráficos de distribuições de comprimento (L) e diâmetro (D) das fibras com tratamento alcalino: a) CT35 e b) CT100.



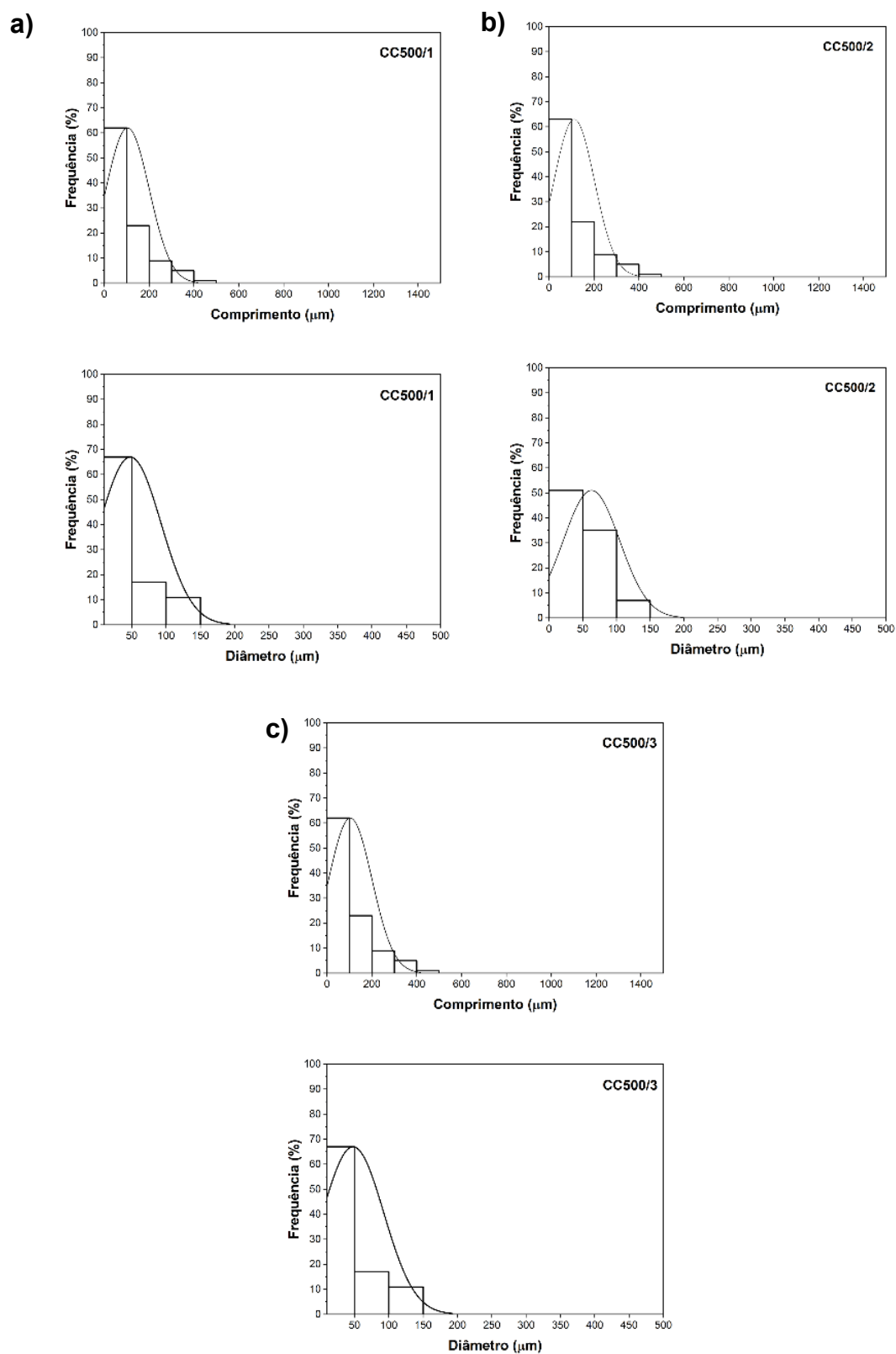
Gráficos de distribuições de comprimento (L) e diâmetro (D) das fibras carbonizadas: a) CC200/3, b) CC300/3.



Gráficos de distribuições de comprimento (L) e diâmetro (D) das fibras carbonizadas: a) CC400/1, b) CC400/2 e c) CC400/3.









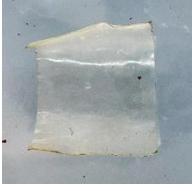



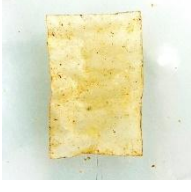













Gráficos de distribuições de comprimento (L) e diâmetro (D) das fibras carbonizadas: a) CC500/1, b) CC500/2 e c) CC500/3.











APÊNDICE B

Fotografias das amostras de TPS e compósitos retiradas do solo semanalmente durante o ensaio de biodegradação.


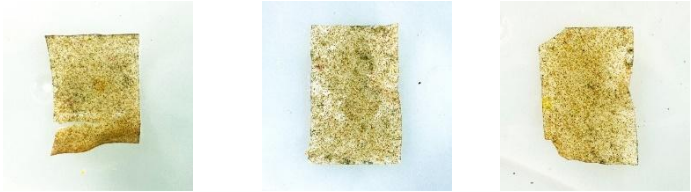






Amostras de TPS.

Dias			
1			
7			
14			
21			
28			
35			
42			
49			






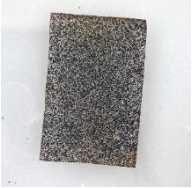















Amostras do compósito C100-1.

Dias			
1			
7			
14			
21			
28			
35			
42			
49			

Amostras do compósito CT100-1.

Dias			
1			
7			
14			
21			
28			
35			
42			
49			

Amostras do compósito CC400-1.

Dias			
1			
7			
4			
21			
28			
35			
42			
49	