



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo das Propriedades Físico-Mecânicas de Compósitos à Base de Amido por Termocompressão

Autor: Gustavo Mattioda

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jordana Corralo Spada

Porto Alegre, maio de 2021

Autor: Gustavo Mattioda

Estudo das Propriedades Físico-Mecânicas de Compósitos à Base de Amido por Termocompressão

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química*

Orientadora: Profa. Dra. Jordana Corralo Spada

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Evandro Steffani, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr^a. Caroline Martins Machado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

À UFRGS e a todos os professores do Departamento de Engenharia Química que, apesar das dificuldades vivenciadas pelo ensino público, não medem esforços para transmitir conhecimento e oferecer uma formação de excelência aos alunos.

À minha orientadora Jordana por todo o auxílio, dedicação, amizade e confiança depositada na elaboração deste trabalho. Pelo exemplo de profissional e, principalmente, pela constante gentileza, carinho, empatia e incentivo ao longo do curso.

Aos meus pais Ieda e Marcelino, por me possibilitarem estudar o que eu queria e por acreditarem em mim, me incentivarem e me apoiarem (mesmo à distância) em todos os momentos nesses quase 7 anos de graduação. Família, vocês são incríveis e minhas conquistas também são mérito de vocês!

Ao meu grupo de amigos “Os de sempre”, que conheci nas primeiras semanas de aula e vou levar para a vida. Em especial, à minha amiga Maria Carolina, companheira de todas as horas, minha inspiração e meu alicerce nos momentos mais difíceis. Sou muito grato em ter dividido essa trajetória com vocês. Guardarei com muito carinho todos os momentos em que estivemos juntos e tenho muito orgulho das pessoas que vocês estão se tornando!

Aos meus amigos Maicon, Cláudia, Gabriela e Carolina pelas incontáveis horas de conversas, risadas e por se tornarem minha segunda família em Porto Alegre. Vocês são pessoas maravilhosas e espero que possamos dividir ainda mais momentos felizes daqui pra frente.

Enfim, obrigado a todos que contribuíram de alguma forma para que eu não desistisse das curvas desse longo caminho!

RESUMO

Materiais plásticos de origem fóssil são amplamente utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, porém, a disposição incorreta aliada à baixa taxa de degradação, acarretam elevados volumes de resíduos no meio ambiente. Para reduzir esses problemas ambientais causados pelo descarte inapropriado de resíduos plásticos, diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de produzir estruturas capazes de substituir materiais advindos de polímeros sintéticos. Dentre os polímeros estudados, destaca-se o amido que é de fonte renovável, biodegradável, não tóxico, de fácil obtenção e de custo acessível. Entretanto, a elevada hidrofiliabilidade e fragilidade do amido limitam sua aplicabilidade. A adição de plastificantes e resíduos ricos em fibras lignocelulósicas, como tortas advindas do processamento de óleos vegetais, cascas de frutas, casca de arroz e bagaço de cana são abordagens por vezes aplicadas para reverter estes problemas, dando origem aos chamados compósitos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi reunir e explorar publicações na área de biocompósitos à base de amido de mandioca reforçados com fibras vegetais provenientes de diferentes fontes de resíduos agroindustriais, verificando similaridades ou diferenças entre esses estudos, e avaliando quais compósitos apresentam maiores potenciais para utilização em escala comercial. Cabe ressaltar que a farinha do arroz quebrado, apesar de não apresentar elevado conteúdo de fibras, também foi incorporada no estudo, visto que este subproduto apresenta elevado teor de amido e é amplamente produzido no Rio Grande do Sul. Com a finalidade de relacionar estudos comparáveis, foram selecionados apenas trabalhos que utilizaram o processo de termocompressão na preparação dos materiais. Dados relacionados às propriedades físicas e mecânicas, como espessura, densidade, capacidade de absorção de água, tensão e alongação na ruptura nos ensaios de tração e flexão e ângulo de contato, foram analisados estatisticamente via Análise de Matriz de Correlação e Análise de Componentes Principais. Apesar das dificuldades encontradas na comparação dos estudos, verificou-se que a densidade dos compósitos e suas propriedades mecânicas estão mais relacionadas ao tipo de resíduo utilizado e sua compatibilidade com a rede de amido formada. Também foi possível observar que a capacidade de absorção de água é fortemente influenciada pelo teor de resíduo incorporado à matriz polimérica, tendo em vista que um aumento nesse percentual promoveu redução significativa dessa propriedade. Além disso, dentre os resíduos elencados, o bagaço de malte e a fibra de coco forneceram os maiores valores de resistência à tração, e a casca de arroz os menores valores de absorção de água. Quanto aos compósitos formulados com amido puro, verificou-se que eles oferecem aplicabilidade muito limitada, visto que apresentam geralmente baixa resistência mecânica e altos valores de capacidade de absorção de água; suas características estão atreladas aos aditivos e método de preparação das amostras.

Palavras-chave: *polímeros biodegradáveis, amido, compósitos, fibras vegetais*

ABSTRACT

Plastic materials of fossil origin are widely used in the most diverse types of applications, however, an incorrect disposition allied to the low rate of degradation, cause high volumes of residues in the environment. To reduce the environmental problems caused by the inappropriate disposal of plastic waste, several researches have been developed with the objective to produce structures capable of replacing materials derived from synthetic polymers. Starch stands out for being renewable, biodegradable, non-toxic, easy to obtain and affordable. However, the high hydrophilicity and fragility limit its applicability. The addition of plasticizers and residues rich in lignocellulosic fibers, such as by-products resulting from vegetable oil extraction, fruit husks, rice husks and sugarcane bagasse can be applied to reverse these problems, giving rise to so-called composites. Therefore, the objective of this work was to gather and explore publications in the area of biocomposites based on cassava starch reinforced with vegetable fibers from different sources of agro-industrial waste. Similarities or differences were verified between the composites, and potential of them for use on a commercial scale was also evaluated. The broken rice flour, despite not having a high fiber content, was also analyzed in this study, since it has a high starch content being widely produced in Rio Grande do Sul. In order to compare similar samples, only those made by compression molding process were selected. Data related to physical and mechanical properties, such as thickness, density, water absorption capacity, water contact angle, tension and elongation at break in both tensile and flexural tests were statistically analyzed via Correlation Matrix Analysis and Principal Component Analysis. Despite the difficulties encountered to compare the studies, it was found that the density and the mechanical properties are especially related to the type of reinforcement and its compatibility with the starch network. It was also possible to observe that the water absorption capacity is strongly influenced by the residue content, given that an increase in this percentage leads to a higher water resistance. In addition, among the listed residues, malt bagasse and coconut fiber provided the highest values of tensile strength, and rice husk the lowest values of water absorption. The composites formulated with pure starch offer very limited applicability since they usually have low mechanical resistance and high water absorption capacity values; their characteristics are linked to additives and sample preparation method.

Keywords: *biodegradable polymers, starch, composites, vegetable fibers*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fases de um material compósito.	2
Figura 2.2: Proposta de classificação hierárquica dos materiais compósitos sintéticos.	3
Figura 2.3: Representação de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.	4
Figura 2.4: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.	5
Figura 2.5: Estrutura molecular do amido.	6
Figura 2.6: Classificação das fibras vegetais quanto à fonte de extração.	7
Figura 2.7: Ilustração esquemática da interação entre lignina, celulose e hemicelulose em uma fibra vegetal.	9
Figura 2.8: Conjunto de moldes e prensa utilizados no processo de termocompressão.	13
Figura 4.1: Resultados da Análise de Matrizes de Correlação entre as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.	19
Figura 4.2: Resultados da análise de correlação entre teor de amido, resíduo e densidade via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.	21
Figura 4.3: Resultados da análise de correlação entre teor de amido, capacidade de absorção de água em 10 min e alongamento na ruptura nos ensaios de tração e flexão via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.	22
Figura 4.4: Resultados da análise de correlação entre teor de resíduo e tensão de ruptura nos ensaios de tração e flexão via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Constituição básica das principais fibras vegetais.....	8
Tabela 3.1: Número de publicações a partir de 2013 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas (busca realizada em 06/03/2021).	14
Tabela 3.2: Publicações envolvendo o estudo de materiais compósitos à base de amido de mandioca reforçados com fibras vegetais provenientes de diferentes fontes.	15
Tabela 3.3: Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos elencados para o estudo. As amostras foram identificadas com base no código do artigo e concentração do resíduo empregado.	16
Tabela 4.1: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %A, %R e D.....	21
Tabela 4.2: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %A, CAA10, ET e EF	22
Tabela 4.3: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %R, TR e FR	23

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Materiais compósitos	2
2.2	Classificação dos compósitos	3
2.3	Compósitos poliméricos biodegradáveis	4
2.3.1	Matrizes biodegradáveis	4
2.3.2	Amido	5
2.3.3	Fibras vegetais	7
2.4	Resíduos utilizados como fontes de fibras	9
2.4.1	Tortas advindas do processamento de óleos vegetais	9
2.4.2	Casca de arroz	10
2.4.3	Cascas de frutas	11
2.4.4	Bagaço de cana	11
2.5	Termocompressão	12
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Coleta de dados	14
3.2	Análise estatística	18
4	Resultados	19
4.1	Análise estatística preliminar	19
4.2	Análise de Componentes Principais	20
4.2.1	Teor de amido, teor de resíduo e densidade	20
4.2.2	Teor de amido, CAA10 e alongação na ruptura	21
4.2.3	Teor de resíduo e tensão na ruptura nos ensaios de tração e flexão	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	26
	REFERÊNCIAS	27

1 Introdução

Os materiais poliméricos sintéticos estão amplamente presentes no nosso dia a dia, podendo ser encontrados em diversos setores da economia, como construção civil, agricultura, saúde, telecomunicações, eletroeletrônicos e bens de consumo. Os plásticos derivados do petróleo representam grande parte do volume de lixo urbano produzido. Segundo estudo realizado pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF) no ano de 2019, somente no Brasil foram produzidos 11,3 milhões de toneladas de lixo plástico, sendo que este valor colocou o país como o quarto maior produtor deste resíduo no mundo, ficando atrás apenas de Estados Unidos, China e Índia. Não bastasse estar bem posicionado em uma lista negativa, o país ainda lidera o ranking dos que menos reciclam entre os dez maiores poluidores, com apenas 1,28% do volume total recolhido. Associado a esse cenário, a crescente preocupação com um desenvolvimento sustentável leva a uma busca por alternativas biodegradáveis e de origem renovável.

O amido, representante da classe dos polímeros biodegradáveis, é um recurso natural e renovável, de alta disponibilidade, abundante e de baixo custo. Esse biopolímero vem sendo largamente estudado como uma alternativa aos polímeros sintéticos advindos de fontes fósseis. O amido pode ser facilmente convertido em filmes, espumas e embalagens por meio da termocompressão. Esse processo é simples, rápido e economicamente viável, e consiste na fusão de um material, dentro de um molde fechado, por meio do aumento da pressão e da temperatura. Entretanto, devido ao seu caráter hidrofílico e por apresentar propriedades mecânicas sensíveis ao teor de umidade do ambiente, o amido puro apresenta limitações na sua aplicação comercial quando comparado aos polímeros à base de petroquímicos.

A fim de melhorar as propriedades físico-mecânicas do material, geralmente são associados à base polimérica materiais fibrosos, que dão origem aos chamados compósitos. Os compósitos são constituídos da combinação de dois ou mais materiais na escala macroscópica, onde um funciona como matriz e outro como reforço. Atualmente, diversas pesquisas estão voltadas ao uso de fibras advindas de resíduos agroindustriais que, além de serem subutilizados, geralmente não são destinados corretamente no meio ambiente. Assim, torna-se possível reduzir os custos associados à fabricação de biomateriais, além de agregar valor aos resíduos ou subprodutos da agroindústria como tortas advindas do processamento de óleos vegetais, cascas de frutas, casca de arroz e bagaço de cana.

Neste trabalho, foram selecionados dez diferentes estudos da literatura relacionados à produção de materiais compósitos à base de amido de mandioca pelo processo de termocompressão, utilizando fibras vegetais provenientes de diferentes resíduos agroindustriais como reforço. Propriedades físicas e mecânicas foram comparadas estatisticamente utilizando a Análise de Matriz de Correlação seguida pela Análise de Componentes Principais. Assim, objetiva-se verificar similaridades ou diferenças entre esses biocompósitos preparados a partir de amido e diferentes fontes de resíduos. Com base nos resultados, serão identificadas quais formulações apresentam os maiores potenciais para uma possível aplicação em escala comercial. Nessa perspectiva, o presente estudo de caso também pretende ampliar o conhecimento científico em materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, sua produção, caracterização e propriedades.

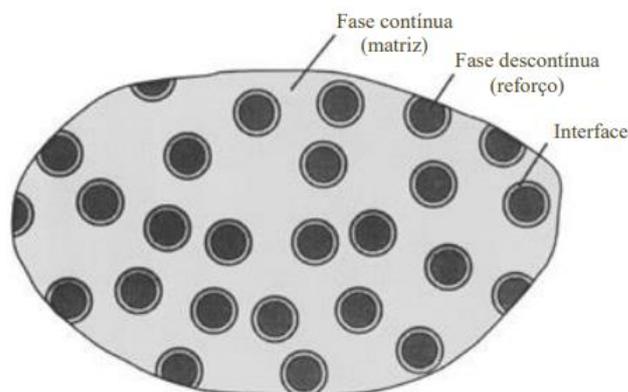
2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, estão reunidos fundamentos, informações e conceitos necessários para estabelecer uma base de conhecimento teórico, visando contextualizar e justificar o trabalho realizado. Serão abordados assuntos como materiais compósitos, utilização do amido como matriz polimérica e fibras vegetais como reforço, e a problemática relacionada ao impacto ambiental advindo do descarte de resíduos produzidos a partir de fontes não-biodegradáveis.

2.1 Materiais compósitos

Compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes (matriz, reforço ou cargas) com distintas composições, estruturas e/ou propriedades e que estão separados por uma interface (Berins, 1991). No entanto, esta definição não é suficiente e três outros critérios têm de ser satisfeitos antes deste material ser considerado um compósito. O primeiro é que os componentes devem estar presentes em proporções razoáveis, ou seja, superior a 5%. Em segundo, as fases constituintes devem ter diferentes propriedades e, portanto, as propriedades do compósito são sensivelmente diferentes das propriedades dos constituintes (Matthews e Rawlings, 1994). A fase denominada por reforço é usualmente descontínua, rígida e mais resistente, enquanto a fase contínua, menos rígida e menos resistente, é nomeada por matriz. Por vezes, conforme mostrado na Figura 2.1, uma terceira fase pode ser gerada entre o reforço e a matriz, sendo conhecida por interface; esta pode ser proveniente de interações químicas ou outros efeitos do processo (Daniel e Ishai, 2006).

Figura 2.1: Fases de um material compósito.



Fonte: Adaptado de Daniel e Ishai (2006).

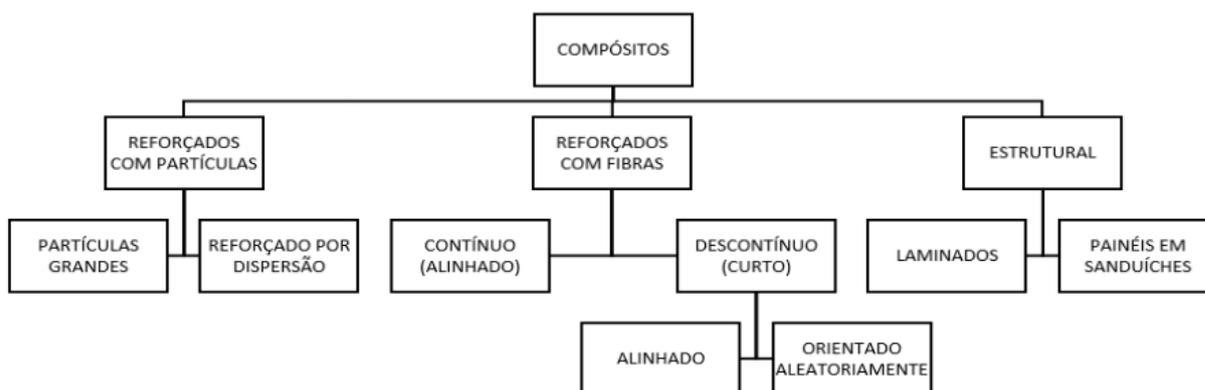
O principal objetivo das matrizes, especialmente no caso de compósitos de alta performance, é promover proteção e apoio às fibras, transferindo as tensões locais de uma fibra para outra (Daniel e Ishai, 2006). As matrizes empregadas em estruturas compósitas podem ser divididas, em sua grande maioria, em quatro tipos: poliméricas, metálicas, cerâmicas e de carbono. As matrizes metálicas, cerâmicas e de carbono são mais utilizadas em aplicações de alta temperatura. As matrizes mais comumente utilizadas são compostas por estruturas poliméricas, pois conferem menor peso ao compósito e possuem maior facilidade de processamento (Pereira, 2018). O reforço, normalmente formado por componentes particulados ou fibrosos, tem como função aumentar a resistência do compósito, elevando as suas propriedades mecânicas, mas também pode aumentar a resistência térmica e à corrosão.

No projeto dessa classe de materiais, os pesquisadores combinam de maneira engenhosa vários metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais com características extraordinárias. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar um conjunto de propriedades mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e a altas temperaturas (Callister, 2002). Sendo assim, a análise dos compósitos normalmente é concentrada nas propriedades mecânicas (Lopes, 2017).

2.2 Classificação dos compósitos

Em um contexto bem amplo, os compósitos podem ser divididos em naturais e sintéticos. As madeiras, os ossos e os tecidos musculares são exemplos notáveis em termos de eficiência estrutural dos chamados compósitos naturais (Hull e Clyne, 1996). Entre os compósitos sintéticos, que são o objetivo deste estudo, e considerando as diferentes classes relacionadas com as várias opções de matriz, pode-se enumerar uma série de outras classificações decorrentes dos tipos e arranjos dos reforços existentes, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.2 proposta por Callister (2002).

Figura 2.2: Proposta de classificação hierárquica dos materiais compósitos sintéticos.

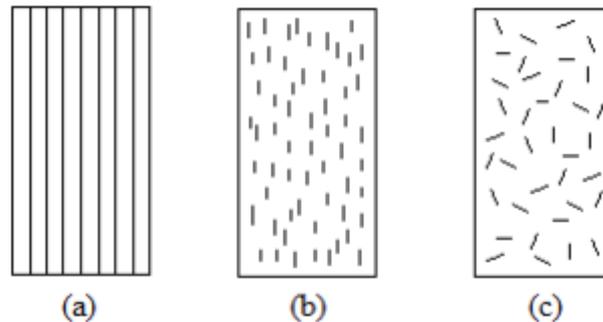


Fonte: Callister (2002).

Materiais compósitos reforçados com partículas se caracterizam por apresentar uma fase particulada mais dura e rígida que a fase matriz. Nos reforçados com partículas grandes, o tamanho das partículas é suficiente para que não possam ser tratadas a nível atômico. No reforçado por dispersão, as partículas são muito pequenas, tal que as interações ocorrem a nível molecular (Arouche, 2015).

Compósitos reforçados por fibras são classificados de acordo com o comprimento destas, e têm suas propriedades mecânicas não dependentes apenas das propriedades das fibras, mas também do seu tamanho, o qual influencia na transmissão da carga aplicada da matriz para as fibras. A orientação das fibras também influencia nas propriedades mecânicas do compósito, podendo estas serem alinhadas ou orientadas aleatoriamente. Normalmente, as fibras contínuas são alinhadas e as descontínuas podem ser alinhadas ou aleatórias, como mostra a Figura 2.3, adaptada de Moura et al. (2018).

Figura 2.3: Representação de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente.



Fonte: Adaptado de Moura et al. (2018).

2.3 Compósitos poliméricos biodegradáveis

2.3.1 Matrizes biodegradáveis

Os compósitos com matriz de polímero consistem em uma resina polimérica como a fase matriz e fibras como meio de reforço (Callister, 2002). Esta é a matriz mais utilizada para materiais compósitos e as razões para isto são duas (Lopes, 2017):

- I. Em geral, as propriedades mecânicas dos polímeros são inadequadas para várias aplicações. As suas resistências são muito inferiores se comparadas com as de metais e cerâmicas. Isto significa que existe um grande benefício usando o processo de reforço em materiais poliméricos e;
- II. O processamento de compósitos poliméricos não necessita de altas pressões e de altas temperaturas.

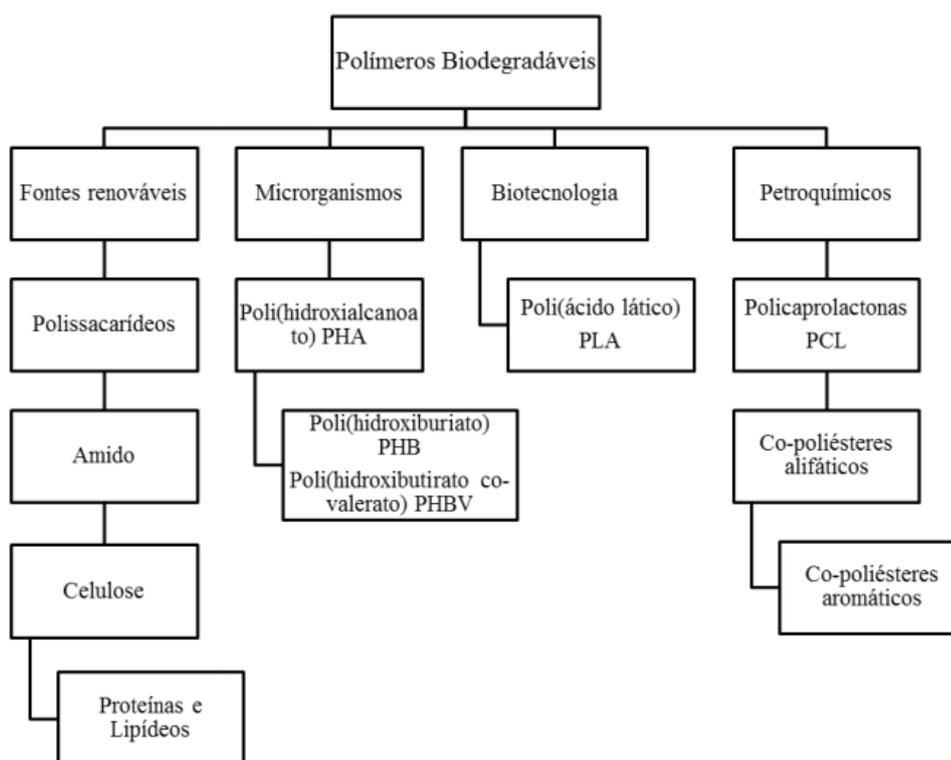
A busca de novos materiais que atendam as tendências mundiais que objetivam a viabilidade econômica e ao mesmo tempo a preocupação com o meio ambiente, leva à preferência por recursos naturais renováveis. Devido a isso, vários pesquisadores têm demonstrado interesse na utilização de materiais poliméricos reforçados com fibras naturais (Mathur, 2006). Os compósitos derivados de matérias-primas vegetais, tanto na matriz como no reforço, inserem-se na política de aproveitamento de recursos renováveis, menos agressivos e tóxicos, visto que elas atendem aos requisitos de biodegradabilidade e preservação do meio ambiente durante todo o seu ciclo de vida (Neto et al., 2007).

As resinas poliméricas mais utilizadas e de menor custo para a produção de compósitos são os poliésteres, poliuretanos, vinil-éster e resinas fenólicas (Silva, 2014). Porém, visando a confecção de materiais de fontes renováveis, tem-se buscado como alternativas polímeros biodegradáveis. De acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D5488-94de1), materiais biodegradáveis são aqueles capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos, ou biomassa, em que o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos que podem ser medidos por testes padrão, ao longo de um período específico de tempo.

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em quatro grupos, conforme apresentado na Figura 2.4. No primeiro grupo estão os polissacarídeos (alginato, pectina, amido e celulose), obtidos a partir de fracionamento da biomassa; no segundo grupo entram os poliésteres obtidos por fermentação de biomassa ou de plantas geneticamente modificadas (Ex.: polihidroxialcanoato - PHA). Já no terceiro grupo estão os polímeros sintetizados por monômeros obtidos pela fermentação da biomassa, como o poli(ácido láctico) – PLA. Finalmente, o quarto grupo é composto por poliésteres totalmente sintetizados por processos petroquímicos (Ex.: policaprolactona - PCL) (Avérous e Boquillon, 2004).

Portanto, os polímeros biodegradáveis podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana de açúcar; podem ser sintetizados por bactérias a partir de moléculas como o ácido butírico e o ácido valérico (PHB e PHB-HV); ou serem derivados de origem animal como a quitina e a quitosana (Brito et al., 2011). Cada matriz apresenta propriedades distintas e a sua escolha está associada à aplicação final do compósito (Satyanarayana et al., 2009).

Figura 2.4: Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.



Fonte: Adaptado de Brito et al. (2011).

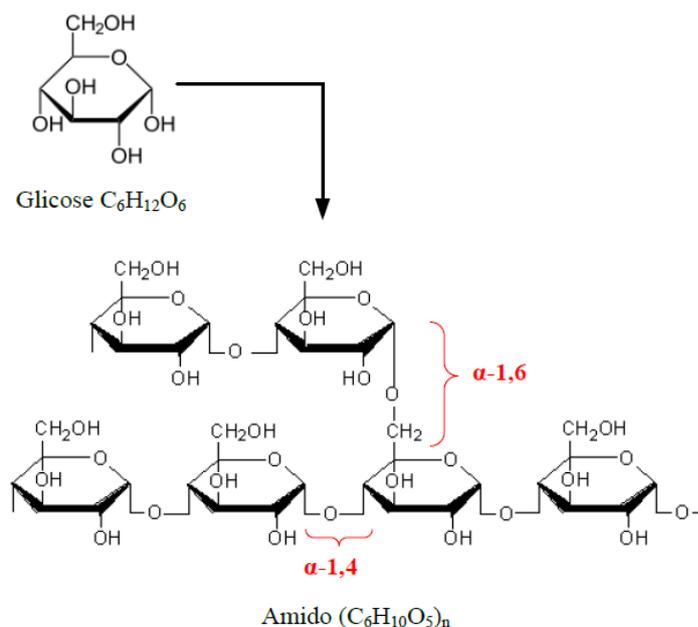
2.3.2 Amido

O amido ($C_6H_{10}O_5$)_n é o maior polissacarídeo natural, produzido por algumas plantas para armazenar energia. Ele é armazenado intracelularmente na forma de grânulos esféricos que medem de 2-100 µm de diâmetro. Para comercialização, os amidos são isolados dos grãos (arroz, milho, trigo), tubérculos (batata inglesa) ou raízes tuberosas (mandioca, batata-doce) (Oliveira, 2015). Devido ao cultivo intensivo destes cereais e vegetais, o amido é encontrado

abundantemente na natureza, possuindo baixo custo. Esse polissacarídeo pode ser transformado quimicamente, fisicamente e biologicamente em compostos úteis para a indústria e suas variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos e minerais) são dependentes de sua origem botânica (BeMiller e Whistler, 2009).

Segundo Oliveira (2015), os grânulos de amido são formados essencialmente (98 a 99%, base seca), por dois tipos de polissacarídeos, que são homopolímeros de D-glicose: a amilose e a amilopectina. O percentual de cada uma dessas duas moléculas, assim como o grau de polimerização, comprimento da cadeia e quantidade de ramificações variam de acordo com a fonte de amido (origem botânica). A amilose é um polímero essencialmente linear, enquanto a amilopectina apresenta ramificações ao longo da sua cadeia, sendo a fração linear da amilopectina, a responsável pela região cristalina do grânulo; a fração amorfa é composta pelas cadeias de amilose e ramificações da amilopectina. A amilose é caracterizada por ligações α -1,4, já as ligações α -1,6 conferem a característica ramificada da amilopectina, conforme ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5: Estrutura molecular do amido.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2015).

O amido, apesar de ser insolúvel em água fria, sofre um certo grau de inchamento. Sua insolubilidade é devido às ligações de hidrogênio que mantém a cadeia unida. Contudo, quando a água é aquecida, estas ligações entre as cadeias de amilopectina e amilose são rompidas e as moléculas de água penetram na macromolécula (Peng et al., 2007). Com um tratamento térmico em excesso de água e elevada temperatura, ocorrem mudanças irreversíveis na estrutura do amido. Este processo é conhecido com a gelatinização do amido, que ocasiona inchamento do grânulos, lixiviação da amilose, desaparecimento da cristalinidade e ruptura da estrutura dos grânulos (Garcia et al., 1997).

Entre as fontes de amido disponíveis, destaca-se a mandioca, pela fácil propagação, alta produtividade, resistência à estiagem, bom rendimento e alto teor de amido. A mandioca é

amplamente cultivada no Brasil; somente na safra de 2020 foram produzidos 19 milhões de toneladas (IBGE, 2021). Quanto à produção mundial, o Brasil destaca-se como um dos principais produtores, ficando em 5º lugar em 2019 (FAOSTAT, 2021). Nesta pesquisa, foi dado destaque ao amido de mandioca devido a sua utilização nos trabalhos elencados para o estudo de caso. Esse biopolímero apresentou predominância em diferentes bases de dados nas publicações envolvendo compósitos à base de amido reforçados com fibras vegetais.

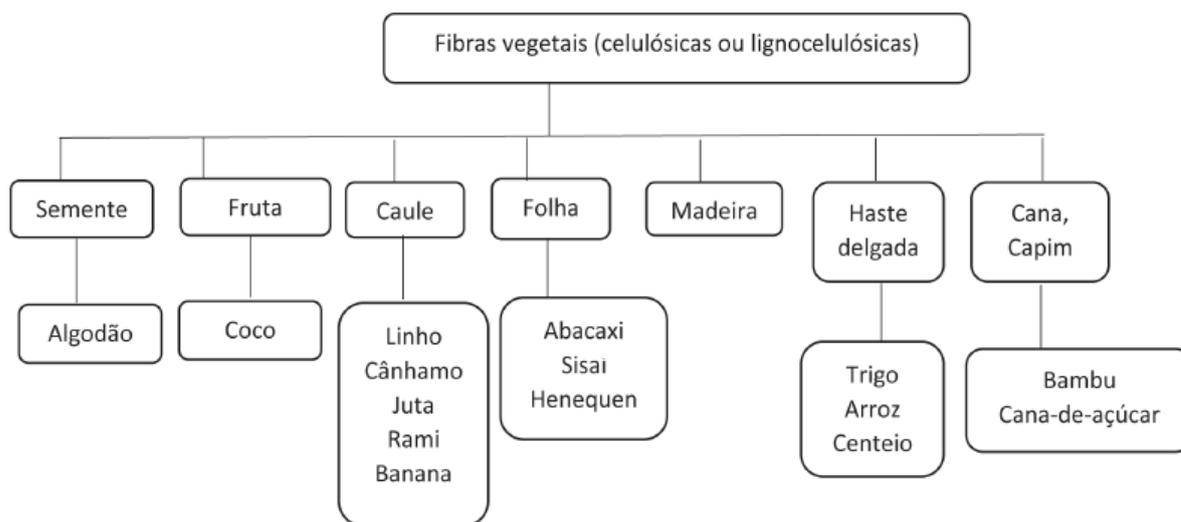
2.3.3 Fibras vegetais

A utilização de fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas vem crescendo cada vez mais, e tem aumentado o interesse no desenvolvimento de pesquisas nesta área. Esta é uma escolha ecologicamente responsável e financeiramente inteligente, pelo fato dessas fibras serem biodegradáveis, ter origem em fontes renováveis e apresentarem baixo custo em relação às fibras sintéticas. Além disso, quando comparadas às fibras sintéticas, as fibras vegetais possuem menor densidade e causam menor desgaste nos equipamentos de processamento de compósitos (Mattoso et al., 1996).

De acordo com Silva et al. (2009), a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO-ONU - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*), considerou 2009 como o ano internacional das fibras naturais. Além disso, o Brasil é, sem dúvida, um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser melhor explorados (Mattoso et al., 1996).

As fibras naturais são classificadas quanto à sua origem em: vegetal, mineral e animal. As fibras de interesse deste trabalho são de origem vegetal, ou seja, aquelas obtidas dos caules, folhas, frutos ou sementes de vegetais. As fibras oriundas do caule ou das folhas da planta são as mais utilizadas como fase dispersa em compósitos poliméricos (Mishra et al., 2003). A Figura 2.6, adaptada de Herrera-Franco e Valadez-González (2005), traz uma proposta de classificação das fibras segundo a parte do vegetal da qual são extraídas.

Figura 2.6: Classificação das fibras vegetais quanto à fonte de extração.



Fonte: Adaptado de Herrera-Franco e Valadez-González (2005).

O uso de fibras vegetais como reforço para materiais compósitos aumentou durante os últimos anos, substituindo as fibras sintéticas, especialmente as fibras de vidro e carbono em compósitos utilizados no setor automobilístico e na construção civil (Beg e Pickering, 2008).

As propriedades químicas, físicas e mecânicas das fibras vegetais são diretamente dependentes da colheita, influenciadas pelo clima, localização, características do solo e condições do tempo. De fato, as propriedades também são afetadas pelo processamento das fibras e pela sua incorporação em compósitos, com relação ao manuseio, à impregnação e à consolidação (Lopes, 2017).

As fibras vegetais são consideradas polímeros naturais compostos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes constituintes contribuem diferentemente entre si para a resistência mecânica das fibras (Stringari, 2016). A Tabela 2.1 apresenta a composição de algumas fibras vegetais.

Tabela 2.1: Constituição básica das principais fibras vegetais.

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	82,7	5,7	--
Juta	64,4	12,0	11,8
Linho	64,1	16,7	2,0
Sisal	65,8	12,0	9,9
Rami	68,6	13,1	0,6
Coco	36-43	0,15-0,25	20-45

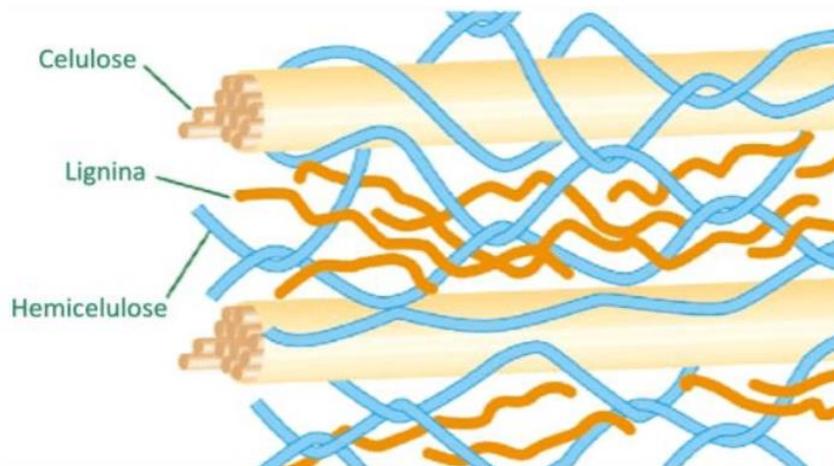
Fonte: Bledzki e Gassan (1999).

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um polímero linear de cadeia longa composto de monômeros de β-D-glicopiranosas unidas por ligações glicosídicas β-1,4. A celulose é o componente essencial de todas as plantas, sendo considerado o polímero natural existente em maior abundância. Ela possui fortes ligações de hidrogênio, sendo altamente hidrofílica (Goldstein, 1991; Agarwal e Ralph, 1997). Já a hemicelulose é considerada um heteropolissacarídeo complexo, estruturalmente mais semelhante à celulose do que à lignina. O termo hemicelulose é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por vários açúcares, incluindo glicose, xilose, galactose, arabinose e manose. Normalmente, a hemicelulose atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. Em comparação com a celulose, que apresenta um grau de polimerização entre 10.000 a 15.000 unidades de D-glicopiranosas, a hemicelulose apresenta cadeias mais curtas e ramificadas, com grau de polimerização entre 200 a 300 unidades (Sjöstrom, 1993; Agarwal e Ralph, 1997).

A lignina, por sua vez, é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas formando a parede celular. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular, protegendo-a contra danos físicos e químicos. Fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e bastante flexíveis (Agarwal e Ralph, 1997). Com base apenas nos princípios de solubilidade, os três componentes seriam classificados como “incompatíveis”, uma vez que a celulose é solúvel, a hemicelulose é semissolúvel e a lignina é insolúvel. Portanto, quando adicionados em compósitos, os três componentes influenciam na absorção de água (Hubbe e

Lucia, 2007). Por fim, pode-se dizer que a lignina é mais hidrofóbica do que a celulose. A Figura 2.7 ilustra a estrutura das fibras vegetais, mostrando a interação entre celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 2.7: Ilustração esquemática da interação entre lignina, celulose e hemicelulose em uma fibra vegetal.



Fonte: Silva et al. (2015).

Segundo Silva et al. (2009) além da celulose, hemicelulose e lignina, as fibras vegetais apresentam na sua estrutura compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros.

2.4 Resíduos utilizados como fontes de fibras

As atividades agroindustriais implantadas em várias regiões do Brasil geram grandes quantidades de resíduos que, na maioria das vezes, não agregam nenhum valor comercial ao produto final e não possuem destino apropriado para seu descarte, sem que haja prejuízo ao meio ambiente (Stancato, 2006). Para agregar valor aos resíduos gerados pelas atividades econômicas, várias propostas vêm sendo estudadas, dentre elas a produção de materiais compósitos alternativos eficientes e de baixo custo, visto que alguns resíduos se destacam como fontes de fibras (Lopes, 2017), a citar nas seções subsequentes.

2.4.1 Tortas advindas do processamento de óleos vegetais

A ampliação da demanda por óleos vegetais tem sido verificada em função da perspectiva do aumento do consumo de óleos para alimentação e a possibilidade de viabilização comercial de novos produtos, além do crescente interesse pelos biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais. Nesta cadeia produtiva, a utilização adequada de coprodutos é um fator crítico para a competitividade do empreendimento (Silva, Júnior et al., 2009). A soja é de longe a mais dominante oleaginosa produzida no Brasil. As estatísticas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento mostram que, a partir do ano-safra de 2017/18, a soja representa mais de 95% de todas as sementes oleaginosas produzidas no país. Em 2020, a produção foi de aproximadamente 34 milhões de toneladas de farelo e 9 milhões de toneladas de óleo de soja (ABIOVE, 2021).

A torta é o principal resíduo sólido oriundo do processamento das oleaginosas. Um grande desafio desse cenário é promover agregação de valor a esse resíduo, tornando a indústria de extração de óleo vegetal mais competitiva. Pesquisas para aproveitamento dos diversos tipos de torta indicam as seguintes aplicações: alimentação animal, adubo orgânico, produção de biogás e materiais compósitos (Vitorino et al., 2011).

Machado et al. (2017) elaboraram espumas utilizando o amido de mandioca como matriz e a torta de gergelim como agente de reforço. O material foi avaliado em relação aos efeitos da adição de resíduo nas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas. As espumas foram preparadas pelo processo de termocompressão utilizando diferentes concentrações de resíduo. A adição da torta de gergelim melhorou propriedades mecânicas e reduziu a densidade e a capacidade de absorção de água em comparação às espumas feitas apenas com amido. Embora sejam necessárias melhorias na flexibilidade e sensibilidade à umidade, as espumas à base de amido com incorporação da torta de gergelim podem ser uma alternativa para embalar alimentos secos ou com baixo teor de umidade, reduzindo o uso de matérias-primas advindas de fontes petroquímicas.

2.4.2 Casca de arroz

O arroz é o terceiro alimento mais consumido no planeta, com demanda global que chega a 510 milhões de toneladas anuais e consumo médio per capita de aproximadamente 54kg/ano (FAO, 2018). A casca de arroz é um dos subprodutos mais expressivos do processo de beneficiamento de arroz, representando aproximadamente 20% da massa do grão (Pandey et al., 2010). Esta casca é uma matéria-prima de baixo custo, baixas propriedades nutritivas, elevado teor de sílica, resistência à degradação e portanto de difícil reaproveitamento no próprio setor (Fernandes, 2015). Em muitos casos, principalmente por empresas de pequeno e médio porte, a casca ainda é depositada de forma irregular nas margens de estradas, em solo agrícola, próximo a corpos de água, aumentando o potencial de impacto que pode ser causado por esse resíduo.

Em função do alto poder calorífico, a casca de arroz tem sido utilizada como biomassa na alimentação de equipamentos para geração de energia e/ou vapor, o que reduz o impacto ambiental negativo causado pela destinação do resíduo, além de contribuir para a redução da dependência dos derivados de petróleo e uso de fontes renováveis (Kieling, 2009). No entanto, embora a parte orgânica seja queimada durante o processo de combustão, o resíduo inorgânico, cinza de difícil degradação, apresenta grande volume e equivale aproximadamente a 20% da massa da casca e a 4% do arroz com casca (Fernandes, 2015).

Spada et al. (2020a) elaboraram espumas utilizando o amido de mandioca como matriz e a casca de arroz como agente de reforço. O material foi avaliado em relação aos efeitos da adição de resíduo nas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas. A adição de casca de arroz melhorou propriedades mecânicas e reduziu a densidade e a capacidade de absorção de água em comparação com espumas feitas apenas com amido. As espumas foram obtidas pelo processo de termocompressão e a influência de diferentes proporções de casca de arroz foi investigada. A formulação com 60% de casca de arroz foi escolhida para armazenar tomates cereja devido à sua maior resistência à flexão e menor capacidade de absorção de água, sendo considerado um material promissor para minimizar o uso de matérias-primas advindas de fontes petroquímicas.

Outros pesquisadores como Johar e Ahmad (2012), Kargarzadeh et al. (2017) e Boonsuk et al. (2021) também publicaram estudos avaliando diferentes propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas de materiais biocompósitos desenvolvidos a partir de amido de mandioca utilizando casca de arroz como agente de reforço.

2.4.3 *Cascas de frutas*

O Brasil é responsável pela produção de cerca de 43 milhões de toneladas de frutas anualmente, o que lhe confere o terceiro lugar (atrás da China e Índia), entre os maiores produtores mundiais. O potencial do Brasil como produtor de frutas se deve em grande parte às condições adequadas do clima, do solo e à sua grande extensão territorial. Além disso, o setor público e privado vem investindo em infraestrutura, capacitação, logística e inovação tecnológica (IBRAF, 2019; Gazeta, 2020).

Existem poucos usos industriais para a casca das frutas e elas causam um grande desperdício agrícola. Foram feitas algumas tentativas de aplicação da casca na produção de proteína, metano, etanol, pectinas, extratos e enzimas. Ela também tem sido usada como alimento para o gado e bioadsorvente de metais pesados, corantes e remoção de compostos fenólicos (Achak et al., 2009; Albarelli et al., 2011). No processamento de frutas, até 70% do peso das matérias-primas são coprodutos, compostos, principalmente, por cascas e sementes. O descarte desses materiais, geralmente, representa problemas ambientais e econômicos, que são parcialmente resolvidos pela sua utilização na alimentação animal ou na compostagem para fertilizantes (Espírito Santo et al., 2012).

Cabanillas et al. (2019) elaboraram espumas utilizando o amido de mandioca como matriz e a casca de abacaxi como agente de reforço. O material foi avaliado em relação aos efeitos da adição de resíduo nas propriedades físicas, mecânicas e na sua microestrutura. As espumas foram obtidas pelo processo de termocompressão e a influência de diferentes proporções de casca de abacaxi foi investigada. A adição de casca de abacaxi melhorou as propriedades mecânicas, no entanto, aumentou a capacidade de absorção de água. Estudos futuros devem se concentrar em melhorar as propriedades físico-químicas e estruturais destas espumas, considerando o potencial deste novo material biodegradável para embalagens de alimentos secos, como uma alternativa viável para reduzir o uso de materiais à base de petróleo, como bandejas comerciais de poliestireno expandido.

2.4.4 *Bagaço de cana*

O bagaço de cana consiste em um resíduo fibroso resultante da extração do caldo pelas moendas. A quantidade produzida depende do teor de fibra da cana processada, apresentando, em média, 46% de fibra e 50% de umidade, resultando, aproximadamente, em 280 quilos de bagaço por tonelada de cana processada. Pela proporção em que é produzido e devido à sua composição, o bagaço constitui-se em um dos mais importantes subprodutos para a indústria sucroalcooleira, classificado como um resíduo de baixo custo, baixa densidade, biodegradável e renovável. Em 2017, foram gerados cerca de 197 milhões de toneladas de bagaço de cana no Brasil. Suas principais aplicações são: combustível para caldeira, produção de celulose e na alimentação de gado confinado (AGEITEC, 2017). Esse resíduo se transforma em um poluente ambiental quando descartado de modo inadequado na terra ou próximo a rios. Como já citado anteriormente, uma das maneiras mais comuns de reuso deste material é a queima em caldeiras, gerando energia para a própria usina. Porém,

essa queima gera um outro resíduo, conhecido como areia da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (ACBC). Por não possuir nutrientes, esse resíduo também configura um sério problema ambiental. A estimativa é que cerca de 4 milhões de toneladas de ACBC são descartados anualmente pelas usinas no Brasil (JornalCana, 2017).

Marengo et al. (2013) e Ferreira et al. (2020) elaboraram compósitos utilizando o amido de mandioca como matriz e o bagaço de cana-de-açúcar como agente de reforço. O material foi avaliado em relação aos efeitos da adição de resíduo nas propriedades morfológicas, físicas, mecânicas e na biodegradabilidade. As espumas foram obtidas pelo processo de termocompressão e a influência de diferentes proporções de bagaço de cana-de-açúcar foi investigada. A adição de bagaço de cana-de-açúcar nos dois estudos resultou em uma melhora nas propriedades mecânicas das amostras em comparação aos compósitos feitos apenas com amido. Os materiais apresentaram alta capacidade de absorção de água durante o armazenamento em umidade relativa alta ou média, podendo ser utilizados como uma alternativa para a fabricação de embalagens para alimentos com baixo teor de umidade.

2.5 Termocompressão

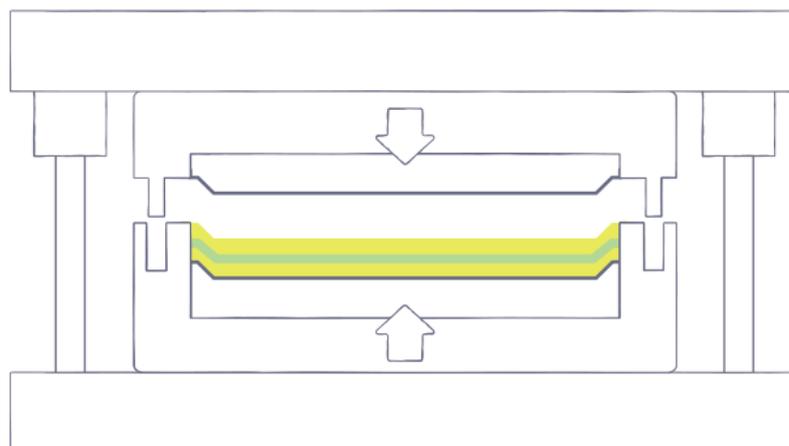
Neste trabalho, foram selecionadas publicações onde foi empregado o processo de termocompressão para a produção dos materiais compósitos. Nas bases de dados científicas é possível encontrar outros estudos que utilizam extrusoras, misturadores de alta velocidade, entre outros. Porém, nos artigos que serão elencados nesse estudo de caso optou-se pela padronização da etapa de processamento para fins de comparação das propriedades físico-mecânicas.

A termocompressão (ou moldagem por compressão a quente) é um processo que consiste na fusão de um material, dentro de um molde fechado, por meio do aumento da pressão e da temperatura. Utiliza-se uma prensa cujos parâmetros de pressão, temperatura e tempo são ajustáveis. Industrialmente a termocompressão é pouco utilizada pelo fato de os equipamentos operarem de forma descontínua e não procederem a mistura dos compostos, o que acarreta numa capacidade de produção reduzida. No entanto, a termocompressão pode permitir fazer à escala laboratorial uma pré-seleção do que poderá ser viável em uma escala maior (Neto, 2013).

As ferramentas da termocompressão consistem em moldes de metal aquecidos e montados em grandes prensas hidráulicas. A moldagem por compressão permite flexibilidade de design de peças e recursos como inserções, nervuras, ressaltos e acessórios (SMI, 2020).

O conjunto de moldes é montado em uma prensa hidráulica ou mecânica (Figura 2.8) e os mesmos são aquecidos a uma temperatura pré-determinada. A mistura resultante da preparação do compósito é inserida no molde aberto. As duas metades do molde são fechadas e a pressão é aplicada. Dependendo da espessura, tamanho e formato da peça, o tempo e a temperatura podem variar (Composites Lab, 2018).

Figura 2.8: Conjunto de moldes e prensa utilizados no processo de termocompressão.



Fonte: Composites Lab (2018).

No caso do amido, o processo de compressão em um molde quente é um dos principais métodos de obtenção de compósitos devido à sua simplicidade. O processo de obtenção de espumas de amido através deste método é composto de algumas etapas. A primeira etapa deste processo corresponde ao aquecimento da mistura amido/água dentro do molde a valores acima da temperatura de gelatinização do amido. O amido então gelatiniza ou funde, dependendo da quantidade de água presente, aumentando a viscosidade da mistura. Com isso, o vapor preso faz com que a pasta se expanda, preenchendo o molde, até começar a sair pelas aberturas localizadas nas bordas do molde (Shogren et al., 1998; Soykeabkaew et al., 2004). Ao longo do processo a temperatura no interior do molde aumenta, acelerando a saída de água, atingindo baixos valores de umidade (aproximadamente 4 %) (Shogren et al., 1998). A temperatura da prensa geralmente se encontra entre 150 e 180°C nos trabalhos encontrados na literatura.

Conforme comentado anteriormente, existem diversos trabalhos que empregam a termocompressão para produção de compósitos à base de amido puro (Soykeabkaew et al., 2015; Versino et al., 2016), e amido com fibras provenientes de tortas advindas do processamento de óleos (Treinyte et al., 2013; Guimarães et al., 2016; Sumesh et al., 2020), resíduos do processamento de frutas (Moro et al., 2017; Ribeiro Sanches et al., 2021), bagaço de cana-de-açúcar (Guimarães et al., 2010; Cruz-Tirado et al., 2019; Jumaidin et al., 2020) e casca de arroz (Datta e Halder, 2019; Spada et al., 2020b).

3 Materiais e Métodos

O presente trabalho consiste na análise quantitativa de dados retirados da literatura, visto que as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos são quantificáveis e serão analisadas estatisticamente. Neste capítulo, será descrita a metodologia de busca e seleção dos artigos analisados, bem como a metodologia de análise estatística adotada neste estudo de caso.

3.1 Coleta de dados

A busca de artigos teve como finalidade a identificação e seleção de trabalhos com produção de materiais compósitos à base de amido por termocompressão, utilizando fibras vegetais provenientes de diferentes fontes como reforço, a fim de verificar possíveis semelhanças e/ou diferenças nos resultados dos estudos. Os termos buscados nas plataformas de pesquisa foram “*starch composite*”, “*cassava starch film*”, “*cassava starch composite*”, “*cassava starch foam*”, “*starch biocomposite reinforced*”. A palavra “*cassava*” foi adicionada aos termos de busca, pois notou-se predominância da mandioca como fonte de amido nos estudos envolvendo desenvolvimento de biocompósitos reforçados com fibras vegetais. Para selecionar artigos publicados recentemente, aplicou-se um filtro de data na busca: somente artigos publicados a partir do ano de 2013 foram avaliados. A síntese da busca inicial, realizada em 6 de março de 2021, está exposta na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Número de publicações a partir de 2013 correspondentes a diferentes termos de busca em bases de dados distintas (busca realizada em 06/03/2021).

TERMOS DE BUSCA	BASE DE DADOS		
	GOOGLE SCHOLAR	SCIENCE DIRECT	SCIELO
<i>STARCH COMPOSITE</i>	3620	517	1
<i>CASSAVA STARCH FILM</i>	560	263	1
<i>CASSAVA STARCH COMPOSITE</i>	356	28	0
<i>CASSAVA STARCH FOAM</i>	62	19	0
<i>STARCH BIOCOMPOSITE REINFORCED</i>	28	3	0

Após a busca inicial, foram selecionados artigos com número relevante de citações e que adotassem o amido de mandioca como biopolímero utilizado para formulação dos compósitos. Dentro desses critérios, optou-se por trabalhos que explorassem fibras vegetais de diferentes fontes e envolvessem análises de propriedades físicas e mecânicas como espessura, densidade, capacidade de absorção de água, ângulo de contato, tensão e elongação de ruptura. Com base nos testes e análises executados em cada estudo, foram selecionadas as publicações apresentadas na Tabela 3.2, destacando as fontes de resíduos das quais foram obtidas as fibras vegetais e os respectivos aditivos utilizados em cada formulação. Um código formado por letras foi atribuído a cada estudo, a fim de identificá-los neste trabalho. Essas publicações serão analisadas no presente estudo de caso.

Tabela 3.2: Publicações envolvendo o estudo de materiais compósitos à base de amido de mandioca reforçados com fibras vegetais provenientes de diferentes fontes.

CÓDIGO DO ARTIGO	RESÍDUO	CONCENTRAÇÃO (%) $\frac{\text{massa resíduo (g)}}{\text{massa sólidos (g)}} *$	ADITIVOS $\frac{\text{massa aditivo (g)}}{\text{massa sólidos (g)}} *$	ÁGUA $\frac{\text{massa água (g)}}{\text{massa sólidos (g)}} *$	REFERÊNCIA
ABC	Bagaço de cana	0, 10 e 20	Glicerol 5% na amostra controle e 10% nas demais, estearato de magnésio 0,5%, goma guar 1%	Variável	Marengo et al., (2013)
	Fibra de coco	0, 10 e 20			
	Farelo de soja	0, 10 e 20			
D	Bagaço de malte	0, 5, 10, 15 e 20	Glicerol 5% na amostra controle e 10% nas demais, estearato de magnésio 1%, goma guar 1%	Variável	Mello, (2014)
E	Fibra de coco	25, 33 e 50	PVA 70%, estearato de magnésio 6%	3,20%	Sunarti et al., (2015)
F	Torta de gergelim	0, 10, 20, 30, 40	Glicerol 5% na amostra controle e 10% nas demais, estearato de magnésio 1%, goma guar 1%	Variável	Machado et al., (2017)
G	Arroz quebrado	0, 10, 15, 20 e 30	Glicerol 5%, estearato de magnésio 1%, goma guar 1%	Variável	Machado et al., (2018)
H	Casca de abacaxi	0, 5, 10, 15 e 20	Glicerol 7,5%, estearato de magnésio 3%	Variável	Cabanillas et al., (2019)
I	Engaço de uva	0 e 18	Glicerol 5%, estearato de magnésio 0,4%, goma guar 0,4%	4,19%	Engel et al., (2019)
JK	Casca de noz pecã	0 e 30	Glicerol 5%	Variável	Engel et al., (2020)
	Casca de pinhão	0 e 30			
L	Casca de arroz	0, 20, 40 e 60	Glicerol 5%	Variável	Spada et al., (2020)
MNO	Casca de milho	0, 7, 15 e 22	Glicerol 7,5%	3,42%	Ferreira et al., (2020)
	Bagaço de malte	0, 7, 15 e 22			
	Bagaço de laranja	0, 7, 15 e 22			

*massa sólidos (g) = massa amido de mandioca (g) + massa resíduo (g)

Os dados dos testes e análises realizados nos estudos foram compilados na Tabela 3.3 para a análise estatística. Vale ressaltar que as amostras foram identificadas com base no código do artigo e a concentração de resíduo. Além disso, os dados estão apresentados de acordo com os valores fornecidos pelos autores, não foi alterado o número de Algarismos Significativos, nem tampouco avaliada a precisão das medidas.

Tabela 3.3: Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos elencados para o estudo. As amostras foram identificadas com base no código do artigo e concentração do resíduo empregado.

CÓDIGO DO ARTIGO	RESÍDUO	CONCENTRAÇÃO RESÍDUO (%) $\frac{\text{massa resíduo (g)}}{\text{massa sólidos} * (g)}$	CÓDIGO DAS AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO AMIDO (%) $\frac{\text{massa amido (g)}}{\text{massa sólidos (g)} * + \text{água (g)}}$	ESPESSURA (mm)	DENSIDADE (g/cm ³)	CAA** (% EM 1 MIN)	CAA** (% EM 10 MIN)	CAA** (% EM 20 MIN)	TRAÇÃO TENSÃO DE RUPTURA (MPa)	TRAÇÃO ELONGAÇÃO NA RUPTURA (%)	FLEXÃO TENSÃO DE RUPTURA (MPa)	FLEXÃO ELONGAÇÃO NA RUPTURA (%)	ÂNGULO DE CONTATO (°)
ABC	Bagaço de cana	0	A0	50	2,12	0,28	57	113	226	11,39	1,69	-	-	-
		10	A10	30	2,34	0,21	75	163	224	4,37	2,19	-	-	-
		20	A20	27	2,37	0,25	87	187	313	5,74	2,35	-	-	-
ABC	Fibra de coco	10	B10	36	2,41	0,26	57	140	210	21,00	5,15	-	-	-
		20	B20	32	2,40	0,27	51	165	226	11,12	6,29	-	-	-
ABC	Farelo de soja	10	C10	45	2,81	0,34	80	160	220	9,86	0,94	-	-	-
		20	C20	35	3,02	0,29	85	152	232	7,52	1,05	-	-	-
D	Bagaço de malte	0	D0	50	2,24	0,450	-	-	-	12,10	1,80	-	-	-
		5	D5	43	2,19	0,415	-	-	-	12,66	1,36	-	-	-
		10	D10	40	2,20	0,439	-	-	-	12,92	1,22	-	-	-
		15	D15	38	2,20	0,424	-	-	-	12,53	1,10	-	-	-
		20	D20	34	2,16	0,415	-	-	-	10,37	1,40	-	-	-
E	Fibra de coco	25	E25	19	1,80	0,965	-	75	-	-	-	-	-	-
		33	E33	18	1,81	0,908	-	75	-	-	-	-	-	-
		50	E50	16	1,91	0,888	-	81	-	-	-	-	-	-
F	Torta de gergelim	0	F0	50	4,60	0,30	22	63	135	1,16	3,30	7,40	1,40	-
		10	F10	40	4,10	0,26	17	61	95	1,34	3,80	5,50	1,30	-
		20	F20	31	3,80	0,26	16	68	97	0,97	2,70	4,30	1,90	-
		30	F30	25	3,40	0,25	16	53	71	0,65	2,60	2,50	1,40	-
		40	F40	20	3,30	0,23	16	51	83	0,43	2,00	1,90	1,10	-
G	Arroz quebrado	0	G0	50	5,00	0,20	20	78	150	0,90	6,20	3,60	3,90	-
		10	G10	45	4,40	0,30	22	97	142	1,30	14,00	6,70	4,20	-
		15	G15	43	3,80	0,38	19	82	138	1,90	13,30	5,50	2,70	-

		20	G20	40	3,70	0,40	18	68	110	1,70	10,90	5,70	2,40	-
		30	G30	35	3,10	0,53	18	61	105	1,40	11,50	5,30	1,60	-
H	Casca de abacaxi	0	H0	60	2,616	0,369	-	-	-	0,76	1,23	-	-	-
		5	H5	57	2,588	0,368	-	-	-	0,83	1,28	-	-	-
		10	H10	53	2,596	0,370	-	-	-	0,7	1,38	-	-	-
		15	H15	50	2,598	0,370	-	-	-	0,6	1,28	-	-	-
		20	H20	47	2,597	0,410	-	-	-	0,63	1,16	-	-	-
I	Engaço de uva	0	I0	50	3,00	0,21	-	-	-	2,9	1,60	-	-	-
		18	I18	34	3,00	0,18	-	-	-	2,5	1,60	-	-	-
JK	Casca de noz pecã	0	J0	56	3,40	0,22	37	96	-	1,1	1,20	5,00	1,50	77
		30	J30	39	3,30	0,27	21	55	-	0,8	1,00	2,50	1,40	85
JK	Casca de pinhão	30	K30	35	3,20	0,28	24	36	-	1,40	1,60	4,50	1,80	100
L	Casca de arroz	0	L0	56	3,10	0,26	38	-	120	3,50	6,00	5,00	0,80	87
		20	L20	44	3,20	0,37	25	-	70	5,10	5,60	6,20	0,80	97
		40	L40	33	3,10	0,46	19	-	58	6,20	5,80	6,00	0,80	98
		60	L60	22	3,20	0,58	14	-	26	2,10	2,90	10,00	1,10	101
MNO	Casca de milho	0	M0	6	3,96	0,21	-	-	-	0,46	0,78	-	-	-
		7	M7	6	3,75	0,18	-	-	-	0,47	0,65	-	-	-
		15	M15	6	3,51	0,19	-	-	-	0,49	0,70	-	-	-
		22	M22	6	3,58	0,20	-	-	-	0,57	0,74	-	-	-
MNO	Bagaço de malte	7	N7	6	4,21	0,20	-	-	-	0,49	0,60	-	-	-
		15	N15	6	4,20	0,21	-	-	-	0,37	0,44	-	-	-
		22	N22	6	4,10	0,21	-	-	-	0,29	0,38	-	-	-
MNO	Bagaço de laranja	7	O7	6	3,52	0,16	-	-	-	0,49	0,63	-	-	-
		15	O15	6	3,63	0,15	-	-	-	0,33	0,63	-	-	-
		22	O22	6	3,57	0,12	-	-	-	0,20	0,72	-	-	-

*massa sólidos (g) = massa amido de mandioca (g) + massa resíduo (g)

**CAA: capacidade de absorção de água

3.2 Análise estatística

As análises estatísticas foram conduzidas no *software Statistica*, versão 13.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA). Os dados da Tabela 3.3 foram avaliados estatisticamente pela Análise de Matriz de Correlação, que possibilita uma análise simultânea da associação entre mais de uma variável. Assim, é possível identificar se os dados possuem algum tipo de interdependência e qual é o grau de associação. O coeficiente de correlação de Pearson varia de -1 (correlação negativa perfeita, quando uma variável diminui a outra aumenta) a +1 (correlação positiva perfeita, quando as duas variáveis crescem no mesmo sentido).

Os conjuntos de variáveis que apresentaram correspondência significativa na Análise de Matrizes de Correlação foram avaliados estatisticamente pela Análise de Componentes Principais (*PCA – Principal Component Analysis*). Essa análise consiste em uma técnica multivariada que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes (componentes). O principal objetivo da análise de PCA é encontrar uma forma de condensar e desmembrar as informações contidas no grupo original em diferentes componentes que também explicam, com uma perda mínima de informação, o caso em estudo, porém de forma mais simples (OperData, 2019).

O nome dessa análise estatística se deve ao número de componentes principais (menor ou igual a quantidade de variáveis originais) que se torna o número de variáveis de interesse na análise. Conforme se alteram as variáveis de interesse, ocorre aumento ou diminuição da perda de informações do grupo inicial de dados, sendo que, normalmente, as componentes são classificadas de acordo com suas respectivas influências na variância total. Normalmente, procura-se por análises em que os dois primeiros componentes (também conhecidos como fatores) explicam mais de 80% da variação total dos dados analisados, sendo possível representar a análise em um gráfico de duas dimensões, facilitando o processo de avaliação dos resultados.

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados relacionados às análises estatísticas desenvolvidas no software *Statistica* 13.0. Inicialmente, serão apresentados os resultados da Matriz de Correlação; em seguida serão elencados os resultados das diferentes Análises de Componentes Principais.

4.1 Análise estatística preliminar

Nos trabalhos selecionados não foram realizados os mesmos testes de caracterização dos compósitos (Tabela 3.3), o que implicou em dificuldades para comparação dos resultados. Inicialmente, procedeu-se à Análise de Matriz de Correlação utilizando todas as propriedades físicas e mecânicas dos estudos: espessura (E), densidade (D), capacidade de absorção de água em 1, 10 e 20 minutos (CAA1, CAA10 e CAA20, respectivamente), tensão de ruptura (TR) e alongação na ruptura (ET) no ensaio de tração e tensão de ruptura (FR) e alongação na ruptura (EF) no ensaio de flexão. Não foram utilizados os dados de ângulo de contato pelo fato desta variável não apresentar um número mínimo de observações necessárias para proceder a análise com confiabilidade estatística mínima.

Os resultados encontrados na análise estatística de Matriz de Correlação indicaram a ocorrência de correlações significativas com $p < 0,05$, conforme os valores apresentados na Figura 4.1. Isso significa que, dentro do conjunto de dados analisados, a variação no comportamento de algumas propriedades está fortemente relacionada à variação de outras propriedades. Verificou-se que a capacidade de absorção de água em 10 min e alongação na ruptura em ambos os ensaios mecânicos apresentaram altos índices de correlação positiva de Pearson. A densidade também apresentou correlação positiva com as propriedades mecânicas de tensão e alongação na ruptura no ensaio de tração. O valor de tensão de ruptura na flexão e a capacidade de absorção de água em 1 min também mostraram certo grau de correlação positiva. No entanto, alguns conjuntos de dados não serão analisados posteriormente via PCA devido ao pequeno número de casos.

Figura 4.1: Resultados da Análise de Matrizes de Correlação entre as propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

Variável	Correlações em vermelho são significativas em $p < 0,05$ Número de casos = 10								
	E	D	CAA1	CAA10	CAA20	TR	ET	FR	EF
E	1,0000	-,4831	,7142	,5553	,7586	,0629	,0002	,4046	,6018
	$p=---$	$p=,157$	$p=,020$	$p=,096$	$p=,011$	$p=,863$	$p=1,00$	$p=,246$	$p=,066$
D	-,4831	1,0000	,0946	,0565	,0727	,6672	,6639	,4374	-,0832
	$p=,157$	$p=---$	$p=,795$	$p=,877$	$p=,842$	$p=,035$	$p=,036$	$p=,206$	$p=,819$
CAA1	,7142	,0946	1,0000	,6833	,8799	,3600	,4781	,7319	,6105
	$p=,020$	$p=,795$	$p=---$	$p=,029$	$p=,001$	$p=,307$	$p=,162$	$p=,016$	$p=,061$
CAA10	,5553	,0565	,6833	1,0000	,8086	,5056	,7241	,5190	,9138
	$p=,096$	$p=,877$	$p=,029$	$p=---$	$p=,005$	$p=,136$	$p=,018$	$p=,124$	$p=,000$
CAA20	,7586	,0727	,8799	,8086	1,0000	,4755	,5597	,6006	,7708
	$p=,011$	$p=,842$	$p=,001$	$p=,005$	$p=---$	$p=,165$	$p=,092$	$p=,066$	$p=,009$
TR	,0629	,6672	,3600	,5056	,4755	1,0000	,7680	,7276	,2851
	$p=,863$	$p=,035$	$p=,307$	$p=,136$	$p=,165$	$p=---$	$p=,009$	$p=,017$	$p=,425$
ET	,0002	,6639	,4781	,7241	,5597	,7680	1,0000	,5130	,6244
	$p=1,00$	$p=,036$	$p=,162$	$p=,018$	$p=,092$	$p=,009$	$p=---$	$p=,129$	$p=,054$
FR	,4046	,4374	,7319	,5190	,6006	,7276	,5130	1,0000	,2562
	$p=,246$	$p=,206$	$p=,016$	$p=,124$	$p=,066$	$p=,017$	$p=,129$	$p=---$	$p=,475$
EF	,6018	-,0832	,6105	,9138	,7708	,2851	,6244	,2562	1,0000
	$p=,066$	$p=,819$	$p=,061$	$p=,000$	$p=,009$	$p=,425$	$p=,054$	$p=,475$	$p=---$

*espessura (E), densidade (D), capacidade de absorção de água em 1, 10 e 20 minutos (CAA1, CAA10 e CAA20, respectivamente), tensão de ruptura (TR) e alongação na ruptura (ET) no ensaio de tração e tensão de ruptura (FR) e alongação na ruptura (EF) no ensaio de flexão.

4.2 Análise de Componentes Principais

Com base nos resultados obtidos na Figura 4.1, e objetivando iniciar a análise de PCA com o maior número de dados possíveis, subdividiu-se as variáveis em diferentes grupos. Além disso, julgou-se importante relacionar os teores de amido (%A) e resíduo (%R) das amostras com as propriedades elencadas. Uma ampla gama de análises foi efetuada no *software Statistica* com diferentes entradas, ou seja, foram avaliadas tanto as propriedades quanto as características referentes às formulações. Contudo, serão mostrados e discutidos apenas os conjuntos de dados de maior relevância estatística. Também, é importante ressaltar que as componentes principais da análise de PCA podem ser extraídas no *software* via matriz de correlação ou via matriz de covariância. Nesse estudo de caso, os dados não são padronizados, isto é, existem diferenças nas escalas e unidades de medida das variáveis. A matriz de correlação elimina o efeito de escala: uma variável que oscile entre 0 e 1 não pesa mais na carga fatorial do que uma variável variando entre 0 e 1000, por exemplo. Quando as variáveis são obtidas em escalas idênticas ou quando se quer ressaltar a variância destas variáveis, a matriz de covariância é utilizada. Por esse motivo, optou-se pela matriz de correlação para proceder a análise estatística corretamente.

4.2.1 Teor de amido, teor de resíduo e densidade

Os primeiros resultados relacionados ao PCA se referem a uma propriedade amplamente analisada em todos os estudos - a densidade. Apesar da espessura também se mostrar favorável sob o critério de número de dados disponíveis, esta propriedade fica condicionada ao molde utilizado durante o processo de termocompressão, não ultrapassando os limites relacionados às medidas do mesmo.

Na Figura 4.2 estão ilustrados os resultados encontrados na Análise de Componentes Principais ao relacionar %A, %R e D. No gráfico de Projeção de Variáveis (Figura 4.2a), é possível observar que os dois primeiros componentes principais (fator 1 e 2) explicaram 87,95% da variação total dos dados. Cabe ressaltar que a projeção das variáveis, por meio de vetores, apresenta os sentidos dos eixos em que os valores das variáveis analisadas são mais altos. Por outro lado, sempre que uma amostra estiver localizada em posição contrária àquela indicada pelo vetor da variável em questão, significa que o valor deste parâmetro é mais baixo.

No gráfico de Projeção dos Casos (Figura 4.2b), o número ao lado do código do artigo (Tabela 3.2) indica a concentração de resíduo na amostra. As cargas fatoriais podem ser consideradas como uma medida da relativa importância de cada variável em relação ao fator em questão, e, os respectivos sinais, indicam relações direta ou inversamente proporcionais. Grandes carregamentos indicam que uma determinada variável tem forte relacionamento com um fator específico e uma maior relevância para a interpretação dos resultados do PCA. Analisando a Tabela 4.1, verifica-se que a variável de maior correlação com o fator 1 foi o %R. Sendo assim, com base na Figura 4.2b, percebe-se que as amostras que se encontram mais próximas ao valor máximo do eixo (L60 e E50) são as que apresentam maiores teores de resíduo na composição. De maneira análoga, pode-se dizer que o %A possui maior correlação com o fator 2, sendo as amostras H, as que apresentam maiores concentrações de amido dentro do grupo de amostras analisadas.

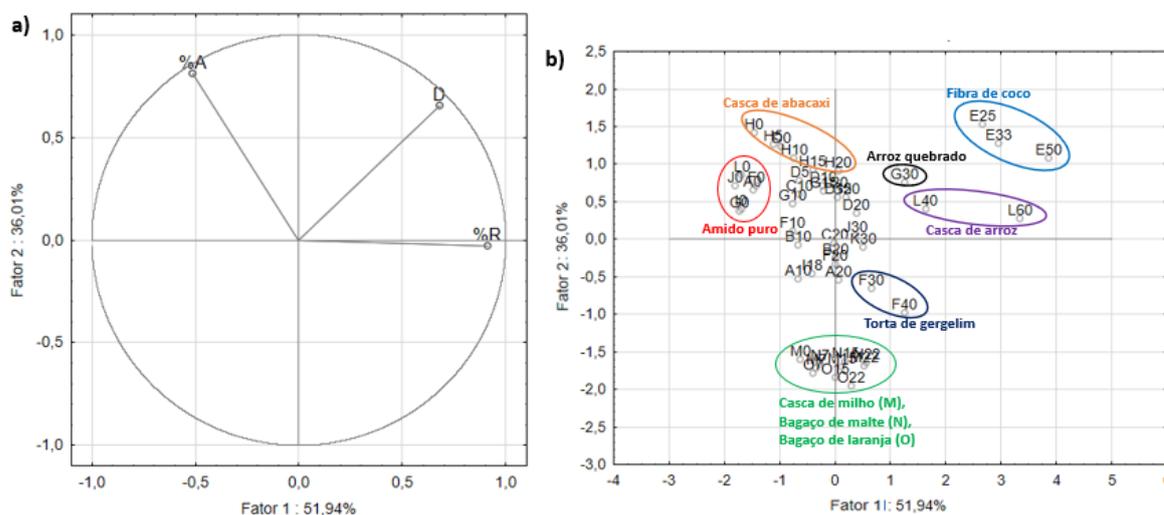
Tabela 4.1: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %A, %R e D

Variável	Fator 1	Fator 2
%A	-0,514	0,809
%R	0,911	-0,030
D	0,680	0,652

*%A: percentual de amido; %R: percentual de resíduo; D: densidade.

Compósitos reforçados com casca de milho (M), bagaço de malte (N), bagaço de laranja (O) e torta de gergelim (F) apresentaram os menores valores de densidade em comparação aos compósitos reforçados com fibra de coco (E), sendo que algumas amostras possuem concentrações próximas de resíduo.

Figura 4.2: Resultados da análise de correlação entre teor de amido, resíduo e densidade via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.



*%A: percentual de amido; %R: percentual de resíduo; D: densidade.

A maior parte dos compósitos produzidos com amido puro em trabalhos diferentes apresentaram comportamento semelhante, com baixos valores de densidade em comparação aos reforçados com fibras vegetais. Para os compósitos reforçados com casca de arroz (L) e arroz quebrado (G), o aumento da concentração de resíduo causou claramente um aumento na densidade do material. Os maiores valores de densidade nos compósitos reforçados com fibra de coco (E) podem ser explicados pelo fato destes levarem 70% de PVA (polímero sintético hidrossolúvel) em relação à massa de sólidos na sua composição, diferentemente de todas as outras amostras onde o amido de mandioca foi o único constituinte da matriz polimérica. Outro resíduo que merece destaque corresponde ao arroz quebrado (G), que apesar de apresentar amido em sua composição, também apresenta proteínas que estão associadas à redução das propriedades de expansão da rede de amido (Kaisangsri et al., 2014).

4.2.2 Teor de amido, CAA10 e elongação na ruptura

Ainda com base nos resultados da Figura 4.1, foram avaliadas propriedades importantes do ponto de vista de utilização dos biocompósitos em escala comercial: capacidade de absorção de água e elongação na ruptura. Devido ao amido apresentar caráter hidrofílico e

propriedades mecânicas sensíveis ao teor de umidade do ambiente, o %A também foi incluído nesse grupo de variáveis. Analisando a Tabela 4.2, verifica-se que a variável de maior correlação com o fator 1 foi a CAA10. Sendo assim, com base na Figura 4.3b, percebe-se que as amostras que se encontram mais próximas ao valor máximo positivo do eixo X (F30, F40 e K30), são as que apresentam menores capacidades de absorção de água em 10 min. De maneira análoga, pode-se dizer que o %A possui maior correlação com o fator 2, sendo as amostras G30 e F40, as que apresentam menores concentrações de amido dentro do grupo.

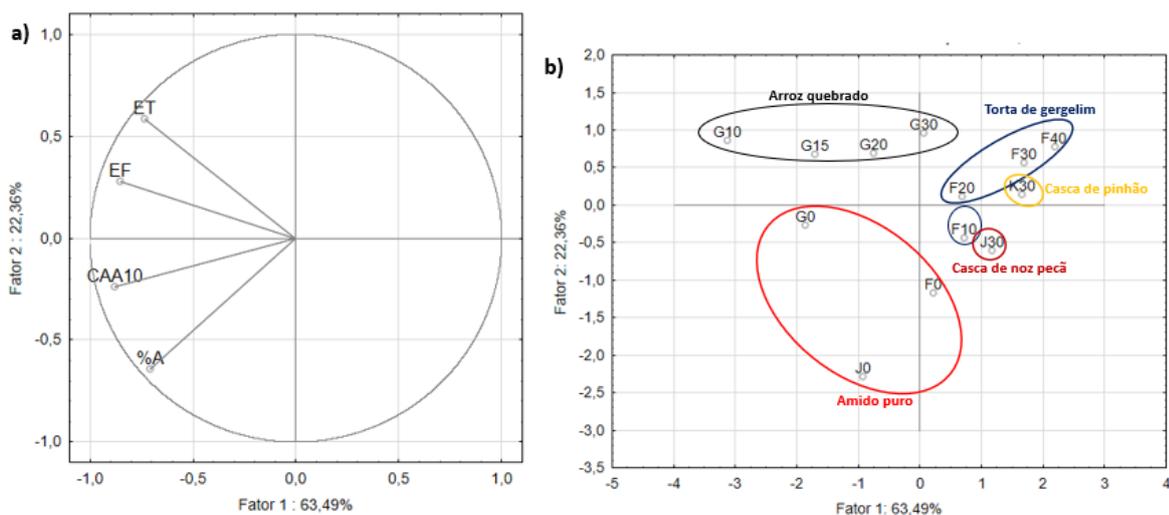
Tabela 4.2: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %A, CAA10, ET e EF

Variável	Fator 1	Fator 2
%A	-0,278	-0,721
CAA10	-0,347	-0,269
ET	-0,289	0,654
EF	-0,335	0,313

*%A: percentual de amido; CAA10: capacidade de absorção de água em 10 min; ET: alongação no ensaio de tração; EF: alongação no ensaio de flexão.

No gráfico de Projeção de Variáveis (Figura 4.3a), é possível observar que os dois primeiros componentes principais (fator 1 e 2) explicaram 85,85% da variação total dos dados. As quatro variáveis em análise estão fortemente correlacionadas, sendo que %A e CAA10 apresentam maior inter-relação (mesmo quadrante), assim como ET e EF. No gráfico de Projeção dos Casos (Figura 4.3b), destaca-se o fato dos compósitos reforçados por arroz quebrado (G) apresentarem os maiores valores de ET e EF em comparação aos reforçados com torta de gergelim (F), casca de pinhão (K) e casca de noz pecã (J), sendo que algumas amostras em diferentes estudos possuem as mesmas concentrações de resíduo.

Figura 4.3: Resultados da análise de correlação entre teor de amido, capacidade de absorção de água em 10 min e alongação na ruptura nos ensaios de tração e flexão via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.



*%A: percentual de amido; CAA10: capacidade de absorção de água em 10 min; ET: alongação no ensaio de tração; EF: alongação no ensaio de flexão.

A adição de plastificantes à matriz polimérica pode melhorar o processamento da massa, além de aprimorar a flexibilidade das cadeias poliméricas do amido, proporcionando maior capacidade de alongação aos compósitos. Nas amostras F0, G, J e K foi utilizado 5% de glicerol como plastificante, sendo este coproduto da reação de transesterificação da qual se obtém o biodiesel, o plastificante mais aplicado no desenvolvimento de compósitos à base de amido. Nas demais amostras reforçadas com torta de gergelim (F10, F20, F30 e F40) foi utilizado 10% de glicerol. No entanto, maiores valores de alongação na ruptura foram relacionados ao tipo de resíduo utilizado, visto que casca de pinhão, casca de noz pecã, torta de gergelim e arroz quebrado apresentam, respectivamente, 91,7%, 84,5%, 19,8% e 0,22% de teor de fibras em sua composição (Engel et al., 2020; Machado et al., 2017; Machado et al., 2018). As fibras da casca de pinhão e casca de noz pecã são constituídas por cerca de 35% de lignina, tornando-as mais rígidas em comparação às fibras de torta de gergelim e arroz quebrado que apresentam baixos teores desse componente.

Outro ponto de grande relevância a ser destacado envolve a propriedade de capacidade de absorção de água. O incremento de resíduo e consequente redução do %A nos compósitos promoveu redução significativa na CAA10 em todas as amostras analisadas na Figura 4.3. Segundo Machado et al. (2018), nos compósitos reforçados com arroz quebrado (G), o aumento de densidade que ocorre com a adição do resíduo faz com que tenham menos espaços vazios no material, e isso pode contribuir para CAA10 reduzida. Nos compósitos reforçados com torta de gergelim (F), a diminuição da CAA10, observada principalmente para espumas de amido contendo maior concentração de resíduo, foi possível devido aos maiores teores de lipídios e proteínas nessas formulações. Já nos compósitos reforçados com casca de noz pecã (J) e casca de pinhão (K), os valores de CAA10 podem ser explicados pelo alto conteúdo de lignina dos resíduos, pois, conforme comentando anteriormente, este tipo de fibra apresenta maior caráter hidrofóbico em relação à celulose e hemicelulose (Engel et al., 2020). Contudo, pode-se dizer que, mesmo utilizando resíduos com diferentes composições, é possível chegar a comportamentos próximos de CAA e alongação, como nas amostras K30 e F30.

4.2.3 Teor de resíduo e tensão na ruptura nos ensaios de tração e flexão

O último grupo de variáveis analisadas relaciona %R, TR e FR; essas propriedades mecânicas são de grande importância quando pretende-se substituir os materiais compósitos sintéticos por naturais de maneira viável. Analisando a Tabela 4.3, verifica-se que a variável de maior correlação com o fator 1 foi a TR. Sendo assim, com base na Figura 4.4b, percebe-se que as amostras que se encontram mais próximas ao valor máximo negativo do eixo X (L20 e L40) são as que apresentam maiores tensões de ruptura no ensaio de tração. De maneira análoga, pode-se dizer que o %R possui maior correlação com o fator 2, sendo as amostras F40 e L60, as que apresentam maiores concentrações de resíduo dentro do grupo.

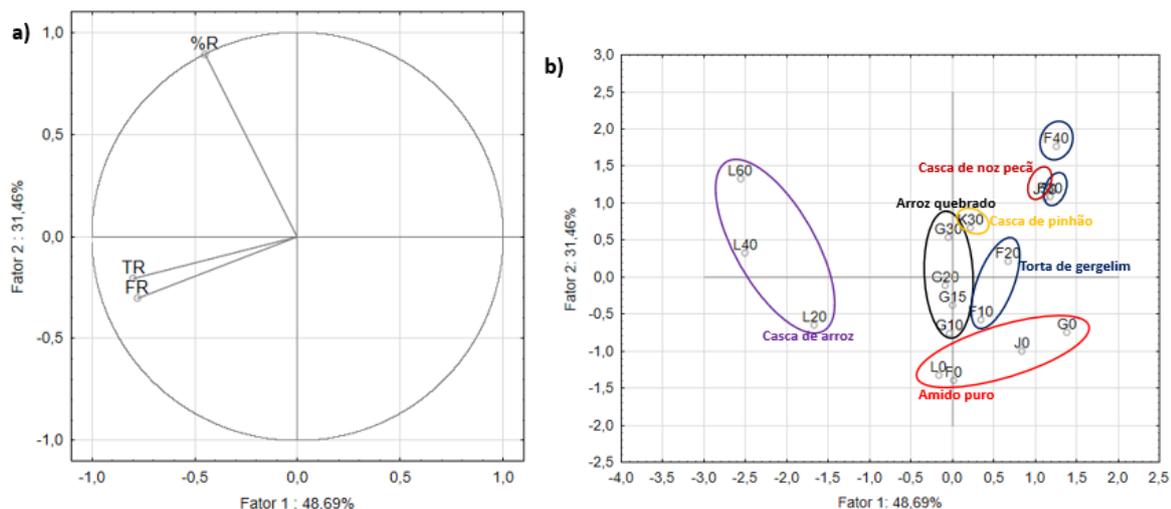
Tabela 4.3: Correlações fator-variável (cargas fatoriais) - %R, TR e FR

Variável	Fator 1	Fator 2
%R	-0,451	0,891
TR	-0,796	-0,208
FR	-0,779	-0,303

*%R: percentual de resíduo; TR: tensão de ruptura no ensaio de tração; FR: tensão de ruptura no ensaio de flexão.

Na Figura 4.4 estão ilustrados os resultados encontrados na Análise de Componentes Principais. No gráfico de Projeção de Variáveis (Figura 4.4a), é possível observar que os dois primeiros componentes principais (fator 1 e 2) explicaram 80,15% da variação total dos dados. Também se nota que TR e FR estão fortemente correlacionadas nesse conjunto de dados.

Figura 4.4: Resultados da análise de correlação entre teor de resíduo e tensão de ruptura nos ensaios de tração e flexão via Análise de Componentes Principais: a) Projeção das variáveis no plano PC1 e PC2; b) Projeção dos casos (amostras) no plano PC1 e PC2.



*%R: percentual de resíduo; TR: tensão de ruptura no ensaio de tração; FR: tensão de ruptura no ensaio de flexão.

No gráfico de Projeção dos Casos (Figura 4.4b), destaca-se o fato dos compósitos reforçados com casca de arroz (L) apresentarem os maiores valores de TR e FR em comparação aos reforçados com arroz quebrado (G), torta de gergelim (F), casca de noz pecã (J) e casca de pinhão (K), sendo que algumas amostras em diferentes estudos possuem as mesmas concentrações de resíduo. Os compósitos preparados com amido puro em diferentes estudos apresentaram variação considerável das propriedades mecânicas, isto pode estar relacionado com o percentual de outros aditivos, além do plastificante, e também ao método de preparo das amostras (gelatinização prévia, quantidade de água, agitação mecânica) antes do processo de termocompressão. As amostras com amido puro também apresentaram comportamento muito diferente das amostras de seus respectivos estudos nos quais foram reforçadas com fibras vegetais.

A resistência mecânica das amostras em ambos os ensaios está relacionada à resistência da rede de amido e à compatibilidade desta rede com o resíduo em questão. Nos compósitos reforçados com casca de noz pecã (J) e casca de pinhão (K), TR e FR foram influenciados negativamente pela incorporação de resíduos em relação à amostra com amido puro. Nesse caso, a presença de grandes intervalos de tamanho de partícula de resíduo pode ter gerado instabilidades na estrutura dos biocompósitos, tornando-os mais frágeis. A análise morfológica via microscopia ótica feita por Engel et al. (2020) permitiu a visualização de maiores descontinuidades nas superfícies dessas amostras, confirmando esses resultados.

Os compósitos produzidos com torta de gergelim (F) mostraram uma diminuição na TR e FR com a adição de resíduo. A redução dessas propriedades está de acordo com sua menor densidade, uma vez que os materiais com maior densidade apresentaram maior resistência à flexão (Machado et al., 2017). Nota-se que as amostras com arroz quebrado (G) e casca de arroz (L) ficaram próximas, sendo difíceis de diferenciá-las quanto ao fator 1. Isso pode estar relacionado ao fato da redução de TR e FR não seguir um padrão diante do aumento de %R, ou seja, estas amostras apresentaram comportamentos distintos em suas propriedades mecânicas, sendo que após certas quantidades de reforço, a resistência do material começou a reduzir. De acordo com Callister e Rethwisch (2018), muitos fatores influenciam significativamente na resistência e outras propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras, como o arranjo das fibras em relação umas às outras, a concentração e a distribuição das mesmas. Em relação à orientação, fibras descontínuas pode ser alinhadas, orientadas aleatoriamente ou parcialmente orientadas, sendo que melhores propriedades gerais do composto podem ser alcançadas quando a distribuição do fibra é uniforme.

Nos materiais reforçados com casca de arroz (L) que apresentaram os maiores valores de TR e FR, a adição de resíduo resultou em uma melhora apenas na FR. A resistência mecânica dos compósitos com 60% de casca de arroz, por exemplo, foi mais dependente da orientação, uma vez que a resistência foi reduzida no sentido longitudinal, enquanto os valores mais elevados ocorreram na orientação transversal. Provavelmente, a resistência à tração parece estar relacionada à resistência da rede de amido, enquanto a resistência à flexão está relacionada à compactação da amostra devido à casca de arroz. Embora o preenchimento promova descontinuidades na matriz de amido, como mostrado nas microscopias apresentadas por Spada et al. (2020a), as amostras com resíduo são mais densas, ou seja, mais compactas, indicando uma maior presença de sólidos por unidade de volume que são capazes de suportar maior tensão de flexão em comparação com o ar.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste estudo de caso, os resultados de dez publicações relacionadas à produção de compósitos à base de amido de mandioca por termocompressão, utilizando fibras vegetais provenientes de diferentes fontes como reforço, foram analisados estatisticamente. Embora o assunto tratado nos artigos pertença ao mesmo tema, não foi possível comparar todos os dados de maneira direta, visto que informações importantes, como capacidade de absorção de água, propriedades mecânicas em ensaios de flexão e ângulo de contato, não foram divulgadas em alguns estudos.

A ferramenta estatística conhecida como Matriz de Correlação foi extremamente importante para verificar inicialmente quais propriedades fariam sentido na análise PCA. Quando são inseridos variáveis e casos com comportamento muito distintos na matriz do PCA, essa análise não consegue explicar a variabilidade dos dados, tornando impossível encontrar similaridades e diferenças dentro de um conjunto de amostras. Segregando os trabalhos em grupos, foi possível analisar estatisticamente as propriedades físico-mecânicas dos compósitos por meio da Análise de Componentes Principais. Com os resultados encontrados, verificou-se que a capacidade de absorção de água foi fortemente influenciada pelo teor de resíduo incorporado à matriz polimérica, tendo em vista que um aumento nesse percentual promoveu redução significativa dessa propriedade. A densidade dos compósitos e suas propriedades mecânicas ficaram mais relacionadas ao tipo de resíduo utilizado, levando em consideração sua composição (teor de proteínas, fibras, lignina) e as interações com a formação da rede de amido. Já nos compósitos preparados com amido puro, a variação nas propriedades mecânicas teve uma ligação maior com o percentual de outros aditivos, além do plastificante, e também ao método de preparo das amostras antes do processo de termocompressão.

Para determinar quais desses compósitos apresentam maiores potenciais para utilização em escala comercial, é necessário fazer uma avaliação prévia das características que são mais relevantes para uma determinada aplicação, visto que o tipo de resíduo empregado impacta diretamente nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Com este estudo, pode-se afirmar que a análise por PCA apresenta limitações devido à falta de dados referentes aos mesmos ensaios, visto que importantes propriedades como absorção de água, resistência e alongação não foram possíveis de serem analisadas para todo conjunto proposto. Logo, para identificar pontos importantes, se recorreu à verificação direta da tabela de dados, concluindo que o bagaço de malte e a fibra de coco estão relacionadas aos maiores valores de resistência à tração, e a casca de arroz aos menores valores de absorção de água.

Para que os resultados das análises estatísticas tenham maior utilização prática, sugere-se, por exemplo, que esses compósitos sejam avaliados em um mesmo estudo, ou seja, utilizando a mesma formulação base, o mesmo processo de produção, sendo posteriormente analisados nos mesmos ensaios. Cabe ressaltar que para avaliar o potencial destes materiais como embalagens para alimentos, por exemplo, eles devem ser colocados em contato com os mesmos, a fim de verificar possíveis interações e os pontos que ainda precisam ser desenvolvidos para sua aplicação e viabilidade comercial.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais**. Disponível em: <<https://abiove.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 2 abr. 2021.
- ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUAZZANI, N.; et al. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 117–125, 2009.
- AGARWAL, U. P.; RALPH, S. A. FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea Mariana*). **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 11, p. 1648–1655, 1 nov. 1997.
- AGEITEC. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica**. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22122006154841.html>. Acesso em: 3 abr. 2021.
- ALBARELLI, J. Q.; RABELO, R. B.; SANTOS, D. T.; et al. **Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal** *Journal of Supercritical Fluids*, 2011.
- AROUCHE, M. M. **Estudo Numérico-Experimental de Materiais Compósitos Utilizados no Reparo de Estruturas Navais**. [s.l.] CEFET/RJ, 2015.
- AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 111–122, 1 jun. 2004.
- BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 7, p. 1091–1100, 2008.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology**. 3. ed. Oxford, UK: Academic Press, 2009.
- BERINS, M. L. **SPI Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.** 5. ed. Springer US: Springer US, 1991.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221–274, 1999.
- BOONSUK, P.; SUKOLRAT, A.; BOURKAEW, S.; 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.
- BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAUJO, E.; et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **REMAP**, v. 6, 1 jan. 2011.
- CABANILLAS, A.; NUÑEZ, J.; CRUZ-TIRADO, J. P.; et al. Pineapple shell fiber as reinforcement in cassava starch foam trays. **Polymers and Polymer Composites**, v. 27, n. 8, p. 496–506, 22 maio

2019.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10. ed. Hoboken: Wiley Publishing, 2018.

CHEN, Q.; YU, H.; WANG, L.; et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, v. 5, 6 ago. 2015.

COMPOSITES LAB. **Compression Molding: Closed Molding**. Disponível em: <<http://compositeslab.com/composites-manufacturing-processes/closed-molding/compression-molding/>>. Acesso em: 3 abr. 2021.

CRUZ-TIRADO, J. P.; VEJARANO, R.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; et al. The addition of sugarcane bagasse and asparagus peel enhances the properties of sweet potato starch foams. **Packaging Technology and Science**, v. 32, n. 5, p. 227–237, 1 maio 2019.

DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2006.

DATTA, D.; HALDER, G. Effect of Rice Husk Derived Nanosilica on the Structure, Properties and Biodegradability of Corn-Starch/LDPE Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 4, p. 710–727, 2019.

ENGEL, J. B.; GINITY, M. MAC; LUCHESE, C. L.; et al. Reuse of Different Agroindustrial Wastes: Pinhão and Pecan Nutshells Incorporated into Biocomposites Using Thermocompression. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 5, p. 1431–1440, 2020.

ENGEL, J. B.; AMBROSI, A.; TESSARO, I. C. Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 225, n. August, p. 115234, 2019.

ESPÍRITO SANTO, A. P.; CARTOLANO, N. S.; SILVA, T. F.; et al. Fibers from fruit by-products enhance probiotic viability and fatty acid profile and increase CLA content in yoghurts. **International Journal of Food Microbiology**, v. 154, n. 3, p. 135–144, 2012.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/publications/rice-publications/rice-market-monitor-rmm/en/>>. Acesso em: 21 mar. 2021.

FAOSTAT. **The Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 13 mar. 2021.

FERNANDES, I. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi**. [s.l.] UNISINOS, 2015.

FERREIRA, D. C. M.; MOLINA, G.; PELISSARI, F. M. Biodegradable trays based on cassava starch blended with agroindustrial residues. **Composites Part B**, v. 183, n. July 2019, p. 107682, 2020.

GARCIA, V.; COLONNA, P.; BOUCHET, B.; et al. Structural Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Contents. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 5, p. 171–179, 1 jan. 1997.

GAZETA. **Anuário Brasileiro de Horti & Fruti**. Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/produto/anuario-brasileiro-de-horti-fruti-2020/>>. Acesso em: 28 mar. 2021.

GOLDSTEIN, I. S. **Overview of chemical composition of wood, in Wood Structure and Composition**. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 1991.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 130–138, 2010.

GUIMARÃES, J. L.; TRINDADE CURSINO, A. C.; KETZER SAUL, C.; et al. Evaluation of Castor Oil Cake Starch and Recovered Glycerol and Development of “Green” Composites Based on Those with Plant Fibers. **Materials**, v. 9, n. 2, 2016.

HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 36, n. 8, p. 597–608, 2005.

HUBBE, M. A.; LUCIA, L. A. The “love-hate” relationship present in lignocellulosic materials. **BioResources**, p. 534–535, 2007.

HULL, D.; CLYNE, T. W. **An Introduction to Composite Materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Levantamento sistemático da produção agrícola - área plantada, área colhida e produção, por ano da safra e produto das lavouras**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>>. Acesso em: 13 mar. 2021.

IBRAF. **Instituto Brasileiro de Frutas**. Disponível em: <<https://www.ibraf.com.br/>>. Acesso em: 28 mar. 2021.

JOHAR, N.; AHMAD, I. Morphological, thermal, and mechanical properties of starch biocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, p. 5469–5477, 2012.

JORNALCANA. **JornalCana: cana-de-açúcar, etanol, açúcar e cogeração**. Disponível em: <<https://jornalcana.com.br/pesquisa-da-ufscar-transforma-residuo-da-queima-do-bagaco-da-cana-em-areia-para-construcao-civil/>>. Acesso em: 3 abr. 2021.

JUMAIDIN, R.; MOHD ZAINEL, S. N.; ADAM, N. W.; et al. Thermal Degradation and Mechanical Characteristics of Sugarcane Bagasse Reinforced Biodegradable Potato Starch Composites. **Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v. 78, n. 1 SE-, p. 157–166, 16 dez. 2020.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava starch

based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 70–77, 2014.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147–155, 2017.

KIELING, A. G. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. [s.l.] UNISINOS, 2009.

LOPES, B. L. S. **Polímeros reforçados por fibras vegetais: um resumo sobre esses compósitos**. São Paulo: Blucher, 2017.

MACHADO, C.; LONGHI, E.; SPADA, J.; et al. Effect of Broken Rice Flour Addition on Cassava Starch-Based Foams. **Starch - Starke**, v. 70, 1 mar. 2018.

MACHADO, C. M.; BENELLI, P.; TESSARO, I. C. Sesame cake incorporation on cassava starch foams for packaging use. **Industrial Crops and Products**, v. 102, p. 115–121, 2017.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, p. 680–685, 2013.

MATHUR, V. K. Composite materials from local resources. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 7, p. 470–477, 2006.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. London ; New York: Chapman & Hall, 1994.

MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M. L. DE; et al. **Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos**. - Portal Embrapa. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/27111/-utilizacao-de-fibras-vegetais-para-reforco-de-plasticos>>. Acesso em: 12 mar. 2021.

MELLO, L. R. P. F. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops & Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MISHRA, S.; MOHANTY, A. K.; DRZAL, L. T.; et al. Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 10, p. 1377–1385, 2003.

MORO, T. M. A.; ASCHERI, J. L. R.; ORTIZ, J. A. R.; et al. Bioplastics of Native Starches Reinforced with Passion Fruit Peel. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 10, p. 1798–1808, 2017.

MOURA, M.; MAGALHÃES, A.; MORAIS, A. B. **Materiais Compósitos - Materiais, Fabrico e Comportamento Mecânico**. [s.l: s.n.].

NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H. DE; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. **Polímeros**, v. 17, p. 10–15, 2007.

NETO, S. F. DE S. **Preparação de biofilmes a partir de resíduos da indústria de curtumes**. [s.l.]

Universidade do Porto, 2013.

OLIVEIRA, C. F. DE P. **Obtenção e caracterização de amido termoplástico e de suas misturas com polipropileno.** [s.l.] USP, 2015.

OPERDATA. **O que é Análise de Componentes Principais?** Disponível em: <<https://operdata.com.br/blog/analise-de-componentes-principais/>>. Acesso em: 12 abr. 2021.

PANDEY, S.; BYERLEE, D. R.; DAWE, D.; et al. (EDS.). **Rice in the Global Economy: Strategic Research and Policy Issues for Food Security.** [s.l.] International Rice Research Institute (IRRI), 2010.

PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J. F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 2, p. 360–366, 2007.

PEREIRA, P. DE A. **Avaliação do comportamento mecânico de juntas coladas compósito / aço em um teste de arranchamento com roletes flutuantes via método dos elementos finitos.** [s.l.] CEFET/RJ, 2018.

RIBEIRO SANCHES, M. A.; CAMELO-SILVA, C.; TUSSOLINI, L.; et al. Development, characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) peel. **Food Chemistry**, v. 343, p. 128430, 2021.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SHOGREN, R. L.; LAWTON, J. W.; DOANE, W. M.; et al. Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**, v. 39, n. 25, p. 6649–6655, 1998.

SILVA, JÚNIOR, A. G.; SILVA, L. C. A.; CAMPOS, M. B. N.; et al. Avaliação econômica do processo de detoxicação da torta e do farelo de mamona. **III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2009.

SILVA, A.; MEDINA BENINI, S.; DIAS, L. **Fórum Ambiental: uma visão multidisciplinar da questão ambiental.** 1. ed. Tupã - SP: ANAP - Associação Amigos da Natureza da Alta Paulista, 2015.

SILVA, I. L. A. DA. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta.** [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2014.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661–671, 2009.

SJÖSTROM, E. **No Wood Polysaccharides in Wood Chemistry – Fundamentals and Applications.** 2. ed. Cambridge: Academic Press, 1993.

SMI, C. **Compression Molding: How It Works.** Disponível em: <<https://smicomposites.com/compression-molding-how-it-works/>>. Acesso em: 3 abr. 2021.

SOYKEABKAEW, N.; SUPAPHOL, P.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of jute- and flax-reinforced starch-based composite foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 1, p. 53–63, 2004.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.

SPADA, J. C.; JASPER, A.; TESSARO, I. C. Biodegradable Cassava Starch Based Foams Using Rice Husk Waste as Macro Filler. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 8, p. 4315–4325, 2020a.

SPADA, J. C.; SEIBERT, S. F.; TESSARO, I. C. Impact of PLA Poly(Lactic Acid) and PBAT Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Coating on the Properties of Composites with High Content of Rice Husk. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 0123456789, 2020b.

STANCATO, A. C. **Caracterização de compósitos à base de resíduos vegetais e argamassa de cimento modificada pela adição de polímeros para a fabricação de blocos vazados**. [s.l.] UNICAMP, 2006.

STRINGARI, L. **Extração e caracterização da fibra do pecíolo do butiá-anão (Butia lallemantii)**. [s.l.] UNIPAMPA, 2016.

SUMESH, K. R.; KANTHAVEL, K.; KAVIMANI, V. Peanut oil cake-derived cellulose fiber: Extraction, application of mechanical and thermal properties in pineapple/flax natural fiber composites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 775–785, 2020.

SUNARTI, T.; INTEGRANI, H.; SYAMSU, K. Effect of Cocopeat Addition to Some Properties of Cassava Starch-Based Foam. **Macromolecular Symposia**, v. 353, 1 jul. 2015.

TREINYTE, J.; GRAZULEVICIENE, V.; BRIDZIUVIENE, D.; et al. Properties and behaviour of starch and rapeseed cake based composites in horticultural applications. **Estonian Journal of Ecology**, v. 63, p. 15, 1 jan. 2013.

VERSINO, F.; LOPEZ, O. V.; GARCIA, M. A.; et al. Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch - Stärke**, v. 68, n. 11–12, p. 1026–1037, 1 nov. 2016.

VITORINO, K. M. N.; XAVIER, L. H. DA S. M.; JUCÁ, J. F. T. Waste management and co-products in the production chain of vegetable oils - Reverse logistics as an alternative to the residual pie. **Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**, 2011.