



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Leonardo Marques Gonçalves

**Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com  
bagaço de malte e argila organofílica**

Nova Friburgo

2021

Leonardo Marques Gonçalves

**Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com bagaço de  
malte e argila organofílica**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Orientador: DSc. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

G635 Gonçalves, Leonardo Marques.  
Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com  
bagaço de malte e argila organofílica / Leonardo Marques Gonçalves.  
– 2021.

72 f. : il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.

Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polipropileno – Teses. 2. Compósitos poliméricos - Teses. 3.  
Polímeros – Misturas – Propriedades mecânicas - Teses. 4. Cerveja -  
– Teses. 5. Argila organofílica – Teses. I. Costa, Helson Moreira da.  
II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico.  
III. Título.

CDU 620.1

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte.

Leonardo M. Gonçalves

Assinatura

25/05/2021

Data

Leonardo Marques Gonçalves

**Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com bagaço de malte e argila organofílica**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais Não-Metálicos.

Aprovada em 15 de abril de 2021

Banca examinadora:



---

DSc. Helson Moreira da Costa  
(Orientador)  
IPRJ / UERJ



---

Dsc. Mônica Calixto de Andrade  
IPRJ / UERJ



---

Dsc. Alex da Silva Sirqueira  
UEZO

Nova Friburgo 2021

## **DEDICATÓRIA**

À minha esposa Tayane, minha maior encorajadora, pelo companheirismo, ajuda sem igual e determinação em permanecer ao meu lado em todos os momentos

Aos meus pais, Nelmar e Rosangela, cujo incentivo e força me ajudaram a perseverar e seguir em frente quando as dificuldades surgiam e sempre apoiaram minhas decisões.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por conforto e refúgio, mesmo nas horas mais difíceis.

À minha esposa Tayane, pelos 3 anos mais belos já vividos em minha vida e pela imensa força e determinação que me transmite, sendo exemplo de pessoa

Aos meus pais, Nelmar e Rosangela, por sempre me proporcionarem condições para que eu pudesse buscar meus objetivos e pelas palavras de sabedoria que sempre me dirigiam.

Ao meu orientador, Professor Helson Moreira da Costa, por acreditar em minhas ideias e sempre me guiar no caminho certo para garantir a realização deste trabalho.

Aos técnicos do TECPOL, Jorge Futigami e Nancy Alvarez, que sempre estiveram dispostos a colaborar e a compartilhar sua experiência e conhecimento, essenciais para a realização desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de financiamento 001.

A todos os familiares e amigos que, de alguma forma, me incentivaram e encorajaram.

Saber e não fazer, ainda é não saber.

*Marco Pinheiro*

## RESUMO

GONÇALVES, L. M. *Desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP) com bagaço de malte e argila organofílica*. 2021. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

O resíduo de cervejaria, denominado bagaço de malte (BM), foi incorporado ao polipropileno (PP) comercial em conjunto com a argila organofílica (AO). Os diferentes compósitos, determinados segundo o planejamento de misturas estabelecido pelo programa MINITAB, juntamente com o óleo de semente de uva e o agente compatibilizante (polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico), foram processados em extrusora de rosca dupla. Após a caracterização de BM e o processamento das misturas PP/BM/AO, corpos de prova foram obtidos e a propriedade mecânica de resistência ao impacto e a microscopia eletrônica de varredura foram conduzidas. Os resultados experimentais permitiram concluir que: o bagaço de malte, a exemplo de outras cargas de natureza lignocelulósica (palha e bagaço de cana-de-açúcar, casca de café e outras), exibe um caráter hidrofílico relevante; o uso de BM, sem quaisquer tratamentos químicos diretos, não permitiu que o resíduo desempenhasse qualquer ação reforçante; e, um desempenho intermediário só foi alcançado quando um teor reduzido de AO foi adicionado. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) comprovou a falta de adesão relevante entre a carga de BM e a matriz termoplástica. Ficam como pontos positivos da investigação experimental o aumento provável da biodegradação dos compósitos onde BM possa estar presente e o caráter de carga de recheio que pode ser associado ao rejeito.

Palavras-chave: Polipropileno. Bagaço de malte. Compósitos. Ensaio de impacto. MEV.

## ABSTRACT

GONÇALVES, L. M. *Development of polypropylene (PP) composites with malt bagasse and organophilic clay*. 2021. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Brewery residue, named malt bagasse (BM), was incorporated into commercial polypropylene (PP) alongside with organophilic clay (AO). Different composites, determined according to mixture design established by MINITAB program, including grape seed oil and compatibilizer agent (high density polyethylene graphitized with maleic anhydride), were processed in a twin-screw extruder. After characterization of BM and processing of PP / BM / AO mixtures, specimens were obtained, and mechanical property of impact resistance and scanning electron microscopy were conducted. The experimental results allowed to conclude that: malt bagasse, like other lignocellulosic fillers (sugar cane straw and bagasse, coffee husk and others), exhibits a relevant hydrophilic character; use of BM, without any direct chemical treatments, did not allow that residue provided any reinforcing action; and an intermediate performance was only achieved when a reduced AO content was added. Scanning electron microscopy (SEM) proved a relevant lack of adhesion between BM filler and thermoplastic matrix. Positive points of the experimental investigation were: probable increase in the biodegradation of composites when BM is present; and, non-reinforcing filler character associated to the residue.

Keywords: Polypropylene. Malt bagasse. Composites. Impact test. SEM.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas típicas das cadeias poliméricas.....	16
Figura 2- Os componentes da cerveja.....	17
Figura 3- Imagem de Microscópio de levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	19
Figura 4- Imagem de Microscópio de levedura <i>Saccharomyces uvarum</i> .....	21
Figura 5- Resumo do processo de fabricação de cerveja.....	22
Figura 6- Imagens do lúpulo.....	23
Figura 7- Maltes para a fabricação da cerveja.....	24
Figura 8- Estrutura cristalina da montmorilonita.....	31
Figura 9- Embalagem original do óleo de semente de uva.....	35
Figura 10- Aspecto visual do compatibilizante POLYBOND 3029.....	37
Figura 11- Representação esquemática do moinho de bolas.....	38
Figura 12- Gráfico de espaço experimental para misturas binárias.....	40
Figura 13- Gráficos de espaço experimental para mistura com três componentes.....	41
Figura 14- Gráficos das superfícies de resposta para misturas de três componentes.....	42
Figura 15- Extrusora de rosca dupla .....	44
Figura 16- Aspecto da mistura contendo bagaço pós extrusão e granulação.....	45
Figura 17- Misturas granuladas pós extrusão, secagem e embalagem.....	45
Figura 18- Prensa hidráulica usada na confecção das placas.....	46
Figura 19- Tanque de água fria para resfriamento.....	46
Figura 20- Placas prensadas e prontas para o corte dos corpos de prova.....	47
Figura 21- Placa fixada e em usinagem na fresadora.....	48
Figura 22- Equipamento usado no ensaio de resistência ao impacto.....	48
Figura 23- MEV usado na análise morfológica.....	49
Figura 24- Bagaço de malte lavado e seco.....	50
Figura 25- Bagaço de malte após a moagem e peneiramento.....	50
Figura 26- MEV do bagaço de malte antes e após moagem e peneiramento.....	51
Figura 27- Curva de TGA / DTG do bagaço de malte seco, moído e peneirado.....	53
Figura 28- Espectro de absorção do bagaço de malte, na região do infravermelho.....	54
Figura 29- Experimento de vértices extremos utilizado na análise dos compósitos.....	56
Figura 30- Curvas de nível de composições dos compósitos PP / BM / AO.....	61
Figura 31- Foto de MEV dos aglomerados das partículas de argila organofílica.....	63

Figura 32- Superfícies de fratura dos corpos de prova das misturas 0 e 1.....	64
Figura 33- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 6 e 3.....	65
Figura 34- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 5 e 2.....	66
Figura 35- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 4 e 8.....	67
Figura 36- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 12 e 13.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Teor de etanol das principais bebidas alcoólicas consumidas.....	18
Tabela 2- Propriedades do PP H503, segundo o fabricante.....	34
Tabela 3- Propriedades da argila organofílica Delite 72T.....	36
Tabela 4- Propriedades do POLYBOND 3029.....	36
Tabela 5- Misturas geradas, segundo o programa MINITAB.....	43
Tabela 6- Valores experimentais encontrados para as amostras 1 a 13 referentes aos compósitos de PP / bagaço de malte / argila organofílica.....	58
Tabela 7- Valores dos coeficientes do modelo cúbico completo para a geração da superfície de resposta do comportamento da resistência ao impacto dos compósitos PP/BM/AO.....	59

# SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	13
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	15
1.1	<b>Polímeros.....</b>	15
1.1.1	<u>Polipropileno.....</u>	16
1.2	<b>Cerveja.....</b>	17
1.2.1	<u>História da cerveja e variedades de cerveja.....</u>	18
1.2.2	<u>O processo de fabricação da cerveja.....</u>	22
1.2.3	<u>Os resíduos da indústria cervejeira.....</u>	26
1.3	<b>Argilas.....</b>	29
1.3.1	<u>Argilas Organofílicas.....</u>	30
1.4	<b>Materiais Compósitos.....</b>	31
1.4.1	<u>Compósitos reforçados com partículas.....</u>	32
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	34
2.1	<b>Materiais.....</b>	34
2.2	<b>Preparação do bagaço de malte.....</b>	37
2.3	<b>Determinação das misturas.....</b>	38
2.3.1	<u>O planejamento de misturas.....</u>	39
2.4	<b>Processamento das misturas.....</b>	44
2.5	<b>Prensagem.....</b>	45
2.6	<b>Confecção dos corpos de prova.....</b>	47
2.7	<b>Ensaio de impacto (IZOD, ASTM D256).....</b>	48
2.8	<b>Análise microscópica da fratura.....</b>	49
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	50
3.1	<b>Análise do bagaço de malte.....</b>	50
3.2	<b>Resistência ao impacto dos compósitos de PP/Bagaço de Malte/Argila Organofílica.....</b>	55
3.2.1	<u>O planejamento de misturas.....</u>	55
3.2.2	<u>Análise microscópica da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto.....</u>	62
	<b>CONCLUSÃO.....</b>	69
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	70

## INTRODUÇÃO

A cerveja - segundo o artigo 36 do decreto n° 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a lei n° 8.918 de 14 de julho de 1994 - é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo. Segundo o mesmo decreto, parte do malte de cevada poderá ser substituída por adjuntos cervejeiros, cujo emprego é limitado a uma quantidade máxima. Consideram-se adjuntos cervejeiros a cevada cervejeira e os demais cereais aptos para o consumo humano, malteados ou não-malteados, bem como os amidos e açúcares de origem vegetal (MATOS, 2011).

As indústrias de alimentos são grandes geradoras de resíduos agroindustriais. Neste contexto, as cervejarias estão entre as maiores produtoras de resíduos devido à alta quantidade que bagaço de malte e de levedura residual produzidas por ano. Pelo processo cervejeiro ser feito o ano inteiro, por ter disponibilidade de matéria prima e ter o seu consumo sempre crescente, os resíduos são destinados principalmente para a alimentação de ruminantes. Uma vez que os resíduos provenientes de indústrias cervejeiras possuem altos teores de proteínas e fibras, também há grande interesse na produção de alimentos destinados à dieta humana (RECH e ZORZAN, 2017).

De acordo com Kotic *et al.* (2019), compósitos reforçados com fibras naturais geram um material ecológico cujos destaques são: a natureza biodegradável, pois vêm de fontes renováveis; o baixo custo, pois são obtidos com resíduos de outros processos; e, o baixo peso, pois baseia-se principalmente na comparação com a densidade de compósitos com fibras, como vidro, basalto e boro. Os benefícios sociais estão associados a regiões de cultivo que produzem estas fibras, estando em áreas com condições econômicas frágeis ou meio ambiente degradado. Em algumas situações, as fibras naturais podem ser resíduos de algumas culturas agrícolas. Nestes casos, a promoção de seu uso se justifica na possibilidade de obter benefícios econômicos adicionais para as comunidades que trabalham em seus cultivos. Em outras situações, as fibras podem corresponder a espécies nativas que, se cultivadas, poderiam produzir benefícios ambientais em comparação com as espécies estrangeiras. Quanto às propriedades mecânicas, muitas vezes esse conceito é usado de maneira muito genérica e o amplo espectro de propriedades e características tecnológicas cobertas por essa área de estudo não é levado em consideração. Cabe destacar que a terminologia *propriedades mecânicas* não está completamente coberta, por exemplo, com apenas os resultados de um teste de tração.

Como várias fibras não naturais, as propriedades mecânicas tornam-se proeminentes quando são consideradas propriedades específicas, isto é, por peso unitário.

Com o foco nos resíduos das cervejarias, particularmente no bagaço de malte, a motivação desta Dissertação foi criar um material compósito de matriz termoplástica (polipropileno comercial) reforçado com bagaço do malte (resíduo de cervejaria) e argila organofílica. A justificativa foi gerar um *material ecológico* com custo e peso relativamente baixos, benefícios sociais e boas propriedades mecânicas.

## **OBJETIVO**

O objetivo desta Dissertação foi elaborar um material compósito usando uma matriz polimérica termoplástica (polipropileno comercial) reforçada com o bagaço de malte de cevada e argila organofílica.

Neste sentido, o bagaço de malte, assim como a argila organofílica, foram adicionados em diferentes quantidades ao PP seguindo a metodologia denominada *planejamento de misturas*. O bagaço de malte foi caracterizado através de processos como MEV, TGA e Infravermelho.

Além da caracterização do bagaço de malte, o ensaio mecânico de resistência ao impacto foi realizado e considerado como a variável de resposta que permitiu a modelagem matemática do planejamento de experimentos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova foi utilizada para corroborar os dados experimentais.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Polímeros

As cadeias de átomos de carbono dos compostos orgânicos podem chegar a ter comprimentos muitos grandes formando *macromoléculas*, moléculas que contêm centena e, às vezes, milhares de átomos. Os *polímeros* são compostos macromoleculares formados por cadeias ou redes de pequenas unidades repetidas. Embora os polímeros possam ser grandes e complexos, suas propriedades podem ser entendidas quando os grupos funcionais que contêm são conhecidos (ATKINS *et al.*, 2018).

Os polímeros são feitos por dois tipos principais de reações, as reações de adição e as reações de condensação. O tipo de reação que ocorre depende dos grupos funcionais existentes nos materiais de partida. Os polímeros podem ser orgânicos ou inorgânicos; sendo os primeiros os mais estudados e os mais relevantes comercialmente. As substâncias que dão origem aos polímeros são chamadas de *monômeros*. Ao reagir quimicamente, as unidades que dão origem aos polímeros são chamadas de *meros* ou unidades repetitivas e, em muitos casos, são quase equivalentes aos monômeros que dão origem ao polímero em questão (ATKINS *et al.*, 2018).

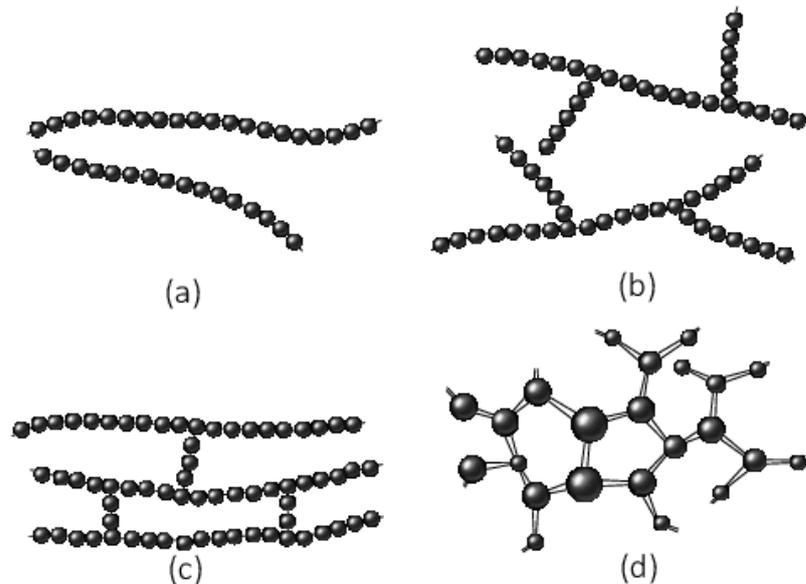
As cadeias poliméricas podem apresentar variações conforme os meros vão se repetindo ao longo da cadeia, conforme ilustra a Figura 1. Quando os meros estão ligados de maneira contínua, como um fio, a cadeia é classificada como *linear*. Quando estão ligados tridimensionalmente, formando uma rede (ou mais), o polímero é *reticulado* ou apresenta *ligações cruzadas*. Finalmente, quando a cadeia apresenta ramificações laterais, o polímero é chamado de *ramificado* ou *não-linear* (AKCELRUD, 2006).

Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: *plásticos*, *borrachas* e *fibras*. As ligações químicas presentes em polímeros podem ser classificadas em (CANEVAROLO Jr., 2006):

- **Ligações primárias ou intramoleculares:** os átomos de uma molécula estão ligados entre si por ligações primárias fortes (ligações iônicas, covalentes, coordenadas ou metálicas). Tais forças determinam a estrutura química e o tipo de cadeia polimérica, bem como a configuração, influenciando na rigidez e estabilidade; e,
- **Ligações secundárias ou intermoleculares:** são forças de ligação fracas entre segmentos de cadeias poliméricas que aumentam com a presença de grupos polares e diminuem

com o aumento da distância entre as moléculas (interações de ligações de van der Waals, interações dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio). Essas ligações determinam a maioria das propriedades físicas do polímero como temperatura de fusão cristalina, solubilidade, cristalinidade, difusão, permeabilidade a gases, deformação e escoamento.

Figura 1 - Estruturas típicas das cadeias poliméricas



Legenda: (a) linear; (b) ramificada; (c) ligações cruzadas; e, (d) em rede.

Fonte: CALLISTER, 2002.

### 1.1.1 Polipropileno

O polipropileno, também chamado de PP, é um polímero termoplástico pertencente à família das poliolefinas e é obtido através da polimerização do monômero propileno ( $C_3H_6$ ), tendo sua densidade entre as menores dentre os termoplásticos, uma ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento. Tais características têm permitido o crescimento do uso de polipropileno a nível mundial (ISOLAPLAST, 2021).

O polipropileno pode ser utilizado nas mais diversas aplicações, desde embalagens até parte de determinados produtos. Alguns exemplos (POLYBRASIL, 2021): Sacos para grãos e fertilizantes, cadeiras plásticas, brinquedos, copos plásticos, eletrodomésticos, tampas de refrigerantes, seringas de injeção, autopeças, *tupperware* entre outros.

Entre suas características únicas está o “efeito dobradiça”, que traz a possibilidade de fazer peças com dobras no próprio material como por exemplo em estojos para óculos e

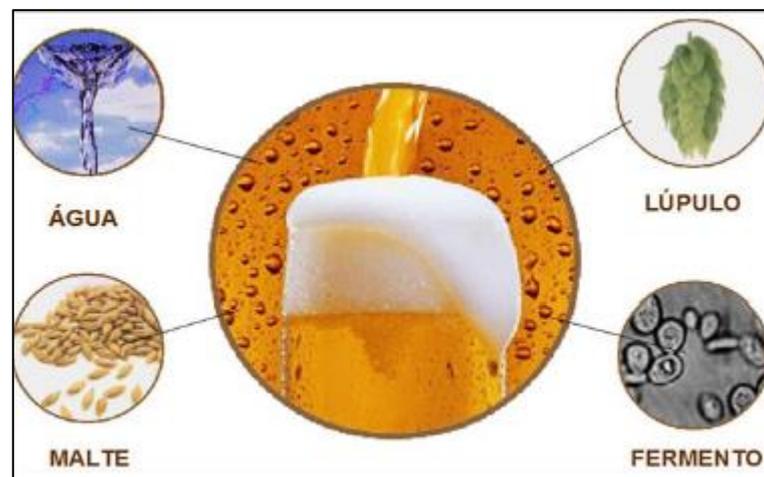
tampas dobráveis de frascos. Além disso, também podemos destacar sua reciclagem, que pode ser feita com facilidade. Possui identificação em seus produtos, podendo ser reconhecido facilmente por um símbolo triangular com o número cinco e a nomenclatura “PP”. Para as empresas, sua reciclagem pode promover benefícios como redução de custos relacionados à matéria-prima, promoção de preservação do meio-ambiente e a versatilidade de aplicações na reutilização do material em subprodutos (POLYBRASIL, 2021).

## 1.2 Cerveja

A cerveja é uma bebida de ampla produção e consumo no mundo, conhecida desde os tempos remotos em diversos países. Na antiguidade difundiu-se entre os povos da Suméria, Babilônia e Egito. A bebida chegou ao Brasil, trazida pela família real portuguesa em 1808. Atualmente, o perfil sensorial da cerveja produzida no país tem sido gradualmente modificado. O resultado é uma cerveja mais leve e mais refrescante, menos encorpada e amarga (MEGA *et al.*, 2011).

Rosa e Afonso (2015) apresentam a cerveja como uma bebida elaborada com malte de cevada, água, lúpulo e fermento (levedura) (Figura 2). Na Alemanha, somente a cevada é empregada na obtenção do malte. Contudo, em vários países, é permitido e, às vezes, até obrigatório o uso de substitutos de parte do malte como, por exemplo, o arroz e a chamada alta maltose (que é produzida a partir do milho). Normalmente, esses países não têm autossuficiência de cevada ou malte. Entretanto, independente da formulação, o lúpulo é ingrediente insubstituível.

Figura 2 - Os componentes da cerveja



Fonte: ROSA e AFONSO, 2015.

A cerveja para consumo é composta por 2 a 6% de extrato residual, 2 a 6% de etanol, 0,35 a 0,50% de dióxido de carbono e 90 a 95% de água. Esses valores variam conforme o tipo de cerveja produzido. A cerveja é uma das bebidas alcoólicas com o menor teor de etanol (Tabela 1). O termo *pão líquido*, comumente atribuído à cerveja, tem a sua razão. Um litro de cerveja equivale: em carboidratos, a 150 g de pão; em proteínas, a 60 g de pão, 120 g de leite ou ainda 25 g de carne (ROSA e AFONSO, 2015).

Tabela 1 - Teor de etanol das principais bebidas alcoólicas consumidas

Bebida	%em volume de etanol
Cerveja	4,5 a 6
Vinho	12 a 16
Vinho do Porto	18 a 22
Tequila	36 a 54
Rum	35 a 58
Cachaça	38 a 54
Vodca	36 a 54
Uísque	38 a 54

Fonte: ROSA e AFONSO, 2015.

A cerveja é fácil e rapidamente assimilada pelo organismo. Repositora de eletrólitos, apresenta 400 kcal/L, o que corresponde a aproximadamente 15% das necessidades diárias de um adulto. Os sais minerais (Ca, P, K, Zn, Mg) incluídos em sua composição – 0,4 g L<sup>-1</sup> – correspondem a 10% das necessidades de um ser humano. Além disso, ela é rica em vitaminas, sobretudo as do complexo B (B1, B2, B5). O pH da cerveja é ácido - em torno de 4. Ao contrário das demais bebidas alcoólicas, a cerveja proporciona um aumento da diurese, provocada pelas resinas amargas do lúpulo solubilizadas. Entretanto, é desaconselhável seu consumo por determinadas pessoas como as que apresentam hiperuricemia (quantidade excessiva de ácido úrico no sangue) (ROSA e AFONSO, 2015).

### 1.2.1 História da cerveja e variedades de cerveja

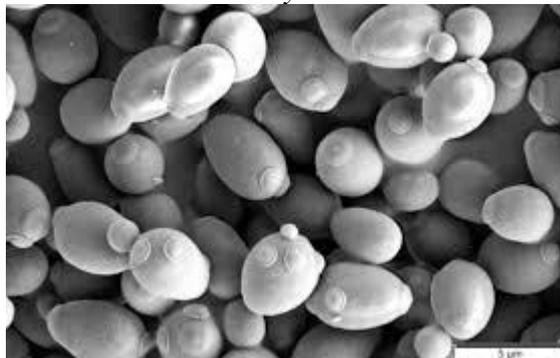
O homem já dominava desde a mais remota antiguidade a técnica de produzir bebidas fermentadas pelo processo de malteação de grãos. Estima-se que o homem começou a

utilizar bebidas fermentadas há 30 mil anos; ao passo que, estudos indicam, a produção da cerveja teve seu início por volta de 8.000 a.C através de sumérios e assírios. Tempos mais tarde, a bebida chegou ao Egito e, nesse país, passaram a ser produzidas variedades como a Cerveja dos Notáveis e a Cerveja de Tebas. Os egípcios divulgaram a cerveja entre os povos orientais e a difundiram na bacia do Mediterrâneo e, de lá, para o resto da Europa. A cerveja também foi produzida por gregos e romanos durante o apogeu destas civilizações (MEGA *et al.*, 2011; ROSA e AFONSO, 2015).

Dentre os povos bárbaros que ocuparam a Europa durante o Império Romano, os de origem germânica destacaram-se na arte de fabricar a cerveja. Na Idade Média, século XIII, os cervejeiros germânicos foram os primeiros a empregar o lúpulo na cerveja, conferindo as características básicas da bebida atual. Com a Revolução Industrial, o modo de produção e distribuição sofreu mudanças decisivas. Estabeleceram-se, então, fábricas cada vez maiores na Inglaterra, Alemanha e no Império Austro-Húngaro. A cerveja se tornou extremamente popular e criou fortes raízes culturais em todas as regiões supracitadas. No Brasil, a cerveja foi introduzida pela família real portuguesa em 1808, na mudança para a colônia. A primeira cerveja fabricada foi a Bohemia (Petrópolis, RJ) em 1853 (MEGA *et al.*, 2011).

Basicamente, os tipos de cerveja podem ser divididos em dois grupos principais com relação ao processo de fermentação pelo qual passam: cerveja de alta fermentação (*Ale*) e cerveja de baixa fermentação (*Lager*). O primeiro tipo remete às cervejas mais tradicionais, em que a levedura utilizada é da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (Figura 3) e a fermentação ocorre em temperatura por volta de 18°C, atingindo seu ápice no decorrer de 4 ou 5 dias.

Figura 3 - Imagem de Microscópio de levedura *Saccharomyces cerevisiae*



Nota: *Saccharomyces cerevisiae* é um organismo eucariota unicelular que pertence ao reino dos Fungos.

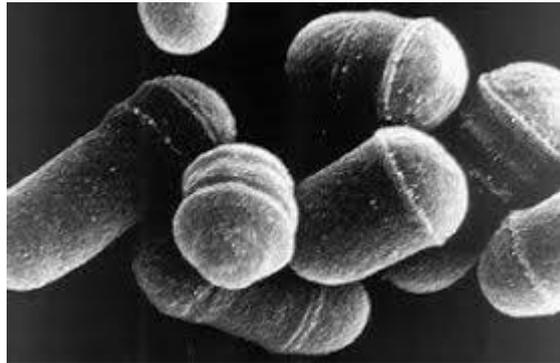
Fonte: WIKIPEDIA, 2021.

Dentro do grupo *Ale*, pode-se destacar algumas mais populares como (MEGA *et al.*, 2011; ROSA e AFONSO, 2015):

- *Belgian Ale* – É a designação genérica das cervejas produzidas na Bélgica, geralmente por processos artesanais. Têm cores e sabores variados e dividem-se em vários tipos, das *Witbier*, suaves e temperadas com especiarias, às *Lambic*, à base de trigo e fermentadas com leveduras selvagens. As *Lambic* podem ser estocadas por até três anos;
- *Brown Ale* – A primeira cerveja fabricada na Inglaterra. Cerveja mais escura com pouca presença de lúpulo e sabor mais adocicado;
- *Pale Ale* – São cervejas mais claras, com tons de cobre, presença marcante de lúpulo e, portanto, mais amargas. Nesse estilo estão incluídas as IPA (*India Pale Ale*) e APA (*American Pale Ale*);
- *Porter* – É feito com malte torrado, o que pode transferir para a cerveja aromas de chocolate e de café. A cor varia do castanho ao preto; e,
- *Stout* – É uma cerveja muito escura, preta. Pode ser do tipo *Dry Irish* (cerveja de origem irlandesa, seca, encorpada e cremosa, com sabores de caramelo e café); *Foreign Style Stout* (semelhante à *Dry Irish*, com maior teor alcoólico) e a *Imperial Stout* (alto teor alcoólico e sabor frutado, doce ou semidoce). No Brasil, a referência de *Stout* é a *Caracu*.

O segundo tipo de fermentação é resultado da ação da espécie de levedura *Saccharomyces uvarum* (Figura 4), ocorrendo em uma temperatura, em média, por volta de 12°C (em alguns casos, até menos, cerca de 2°C), atingindo o pico de atividade em torno de 8 dias. As cervejas do tipo *Lager* são as mais consumidas no mundo, responsáveis por mais de 99% das vendas de cerveja do Brasil. Originárias da Europa Central no século XIV, apresentam como subtipos principais (MEGA *et al.*, 2011; ROSA e AFONSO, 2015):

Figura 4 - Imagem de Microscópio de levedura  
*Saccharomyces uvarum*



Nota: *Saccharomyces uvarum* é uma espécie de levedura que é comumente encontrada em bebidas fermentadas, particularmente aquelas fermentadas em temperaturas mais baixas.  
Fonte: SCREW BREWER, 2021.

- *Pilsener* (pilsen ou pils) – Esse tipo de cerveja surgiu em Pils, região da Boêmia da República Tcheca, em 1842, e é a mais conhecida e consumida no mundo. Tem sabor delicado e leve (por conta do emprego do arroz e do milho como adjuntos do malte e de água com baixo teor de sais dissolvidos). É clara (o malte não é torrado e não se empregam aditivos escuros como o caramelo) e de teor alcoólico entre 3 e 5%. No Brasil, o consumo da pilsener – a que mais se adequa ao nosso clima – chega a 98% do total;
- *Bock* – Essa cerveja também tem grande aceitação mundial por ter um sabor mais forte e encorpado (menos adjuntos são empregados) e é geralmente de cor escura por usar malte torrado e caramelado. É originária da cidade de Einbeck, na Alemanha. Tem teor alcoólico mais elevado frente à Pilsener (4-6%);
- *Ice* – surgiu em 1993 no Canadá. Depois de fermentada, sofre um resfriamento a temperaturas abaixo de 0°C (ice process), quando a água se transforma em finos cristais de gelo. No estágio seguinte, esses cristais são retirados, obtendo-se uma cerveja mais forte e refrescante;
- *Malzebier* – cerveja escura e doce, de graduação alcoólica na faixa de 3 a 4,5%, é famosa no Brasil. Na Alemanha, país de origem, é hoje tratada como bebida energética. Após a filtração, são adicionados caramelo e xarope de açúcar, daí a coloração escura e o sabor adocicado;
- *Munchner Dunkel* – são cervejas escuras avermelhadas (proveniente do malte tostado), produzidas originalmente em Munique, daí o seu nome. Eram as únicas cervejas da

região da Baviera antes da chegada das tecnologias que tornaram possível a criação de cervejas claras.

As *cervejas sem álcool* apresentam propriedades físico-químicas e sensoriais diferentes das tradicionais, embora os processos tecnológicos empregados na fabricação sejam basicamente os mesmos da cerveja comum. A principal etapa a ser controlada é a fermentação para evitar a produção de etanol acima de 0,5%, e o principal cuidado na parte sensorial é o teor de amargor (devido aos alfa-hidroxiácidos) que deve ser mais acentuado na cerveja sem álcool, o que se consegue com a dosagem de lúpulo durante a fabricação. Quanto mais suave o paladar da cerveja, mais complexo é o processo tecnológico empregado na fabricação. A maioria das empresas utiliza a tecnologia de fermentação interrompida devido à praticidade e ao baixo custo desse processo (MEGA *et al.*, 2011; ROSA e AFONSO, 2015).

### 1.2.2 O processo de fabricação da cerveja

O processo de fabricação da cerveja é feito sem qualquer contato manual durante as suas quatro etapas (Figura 5): brassagem; fermentação e maturação; filtração; e envasamento (ROSA e AFONSO, 2015).

Figura 5 - Resumo do processo de fabricação de cerveja



Fonte: ROSA e AFONSO, 2015.

- *Brassagem*: A primeira fase do processo produtivo ocorre na chamada sala de fabricação, onde as matérias-primas (malte e adjuntos) são misturadas à água e dissolvidas, visando à obtenção de uma mistura líquida açucarada, chamada mosto, que

é a base para a futura cerveja. A produção do mosto baseia-se nos seguintes processos (ROSA e AFONSO, 2015):

- ✓ Moagem do malte e dos ingredientes adjuntos em moinhos de rolos ou martelo, onde há ruptura da casca e liberação do material amiláceo (amido);
- ✓ Mistura com água;
- ✓ Aquecimento para facilitar a dissolução (*mosturação*);
- ✓ Transformação do amido em monossacarídeos (glicose) pelas enzimas do malte. A temperatura máxima é 72°C para evitar a inativação (desnaturação) dessas enzimas;
- ✓ Filtração para separar as cascas do malte e dos adjuntos (tina de clarificação ou filtro prensa) e lavagem da torta (que é o açúcar fermentável). Depois de filtrada, a mostura passa a denominar-se *mosto*;
- ✓ Adição do lúpulo<sup>1</sup> (Figura 6);

Figura 6 - Imagens do lúpulo



Fonte: INSTITUTO DA CERVEJA, 2021.

- ✓ Fervura do mosto para dissolução do lúpulo – solubilização de óleos essenciais (aroma) do lúpulo e isomerização dos alfa-hidroxiácidos em isoalfa-hidroxiácidos

---

<sup>1</sup>Lúpulo ou pé-de-galo é uma liana, angiosperma, da espécie *Humulus lupulus*, da família Cannabaceae, nativa da Europa, Ásia ocidental e América do Norte. É uma planta dioica, perene, herbácea, que cresce brotos no início da primavera e definha como um rizoma endurecido no inverno. Sendo uma trepadeira, tem capacidade de crescer em torno de 4,6 a 6,1 metros. Possui flores polinizadas pelo vento que atraem borboletas. O lúpulo é tradicionalmente usado, junto com o malte (grão maltado), a água e a levedura, na fabricação da cerveja. No calor do cozimento da mistura, o lúpulo libera suas resinas de sabor amargo, dando à cerveja sabor característico. O lúpulo é um conservante natural, sendo essa uma das principais razões para ser adotado na produção de cerveja. Além de um constituinte da cerveja, o lúpulo é cultivado como trepadeira ornamental em jardins em áreas subtropicais e temperadas. Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/lúpulo>. Consulta em fevereiro de 2021.

(a extensão dessa isomerização é responsável pela regulação do amargor da cerveja) – e esterilização;

- ✓ Resfriamento, feito em trocadores de calor (9 a 15°C), seguido de aeração (introdução forçada de O<sub>2</sub> atmosférico) – condições ideais para a levedura realizar a fermentação.

O malte (Figura 7), um dos ingredientes mais importantes da cerveja, não nasce pronto. Mais comumente originário da cevada, ele precisa passar por um processo industrial que provoca a germinação que aconteceria normalmente natureza até chegar à cervejaria. O malte é a base da cerveja e é dele que se retiram os açúcares que serão transformados em álcool pelas leveduras, e seus tipos definem cor e corpo da bebida. Diversos grãos podem ser maltados, mas o mais comum é a cevada. No entanto, é possível efetuar o processo em trigo, aveia, centeio, entre outros (G1, 2021).

Figura 7 - Maltes para a fabricação da cerveja



Fonte: HOMINI LUPULO, 2021.

A *malteação* tem como objetivos básicos incentivar a atividade enzimática do cereal para que elas quebrem o amido durante o cozimento do grão. Esse processo é feito pela maltaria, que transforma o cereal no malte cervejeiro. O primeiro passo na malteação é a maceração da cevada, que é a umidificação do grão. Essa etapa é seguida pela germinação artificial do grão, para reproduzir o que aconteceria na natureza, com a adição de água à cevada, para provocar uma germinação controlada com temperatura ideal. Após chegar ao ponto certo para a liberação das enzimas, o processo é interrompido e o malte é secado (G1, 2021).

- *Fermentação*: Após o resfriamento, o mosto recebe fermento (levedura) e é acondicionado em grandes tanques, chamados fermentadores ou dornas. As leveduras

consomem os carboidratos fermentáveis, produzindo etanol e CO<sub>2</sub>, como produtos principais. Ésteres (acetato de etila, acetato de isoamila, acetato de n-propila), ácidos (acético, propiônico) e álcoois superiores (1-propanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol) são os produtos secundários. Estes transmitem propriedades organolépticas à cerveja. Por isso, a fermentação é a fase mais importante para definir o paladar da cerveja (ROSA e AFONSO, 2015).

Os fermentadores são revestidos por uma camisa externa de fluido refrigerante (amônia, NH<sub>3</sub>, ou etilenoglicol, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). O tipo de fermentação dependerá da levedura utilizada: cerveja de alta fermentação (*Saccharomyces cerevisiae*) – as leveduras tendem a se situar nas partes superiores do fermentador; cerveja de baixa fermentação (*Saccharomyces uvarum*) – as leveduras tendem a permanecer nas partes inferiores do fermentador. É muito importante o controle preciso da temperatura, em geral entre 10 e 25°C, pois somente nessa condição a levedura produzirá cerveja com o sabor adequado (ROSA e AFONSO, 2015).

- **Maturação:** Uma vez concluída a fermentação, a cerveja é resfriada a 0°C. A maior parte da levedura é separada por decantação (sedimentação) e tem início a maturação. Nessa fase, pequenas e sutis transformações ocorrem para aprimorar o sabor da cerveja. O carboidrato residual é consumido pelas leveduras remanescentes, fenômeno conhecido por fermentação secundária. Essas leveduras também metabolizam substâncias indesejáveis oriundas da fermentação (acetaldeído em ácido acético; dicetonas vicinais, como a 2,3-pentanodiona em 2,3-butanodiol; e, compostos sulfurados como o sulfeto de dietila, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S, em sulfatos inorgânicos e etanol). A maturação leva de 6 a 30 dias, variando de uma cervejaria para outra. Ao final dessa fase, a cerveja está praticamente concluída com aroma e sabor finais definidos (ROSA e AFONSO, 2015).
- **Filtração:** Depois de maturada, a cerveja passa por uma filtração. Adiciona-se um material adsorvente, terra diatomácea, que tem a função de remover partículas em suspensão (principalmente leveduras) e substâncias de cor desagradável para a cerveja (como pectina e proteínas da resina dura do lúpulo). A terra diatomácea tal como o carvão ativo faz no tratamento de águas, deixa a bebida transparente e brilhante (aspecto cristalino). A filtração não altera a composição e o sabor da cerveja (ROSA e AFONSO, 2015).
- **Acabamento e envasamento:** A cerveja recebe estabilizantes (que mantêm as características de suspensão e emulsão – no caso, a espuma da cerveja) e antioxidantes (previnem a influência negativa do O<sub>2</sub> – oxidação de ésteres, álcoois e outras substâncias

responsáveis pelo sabor), aumentando seu tempo de validade. Exemplos de estabilizantes são a polivinilpirrolidona (PVP) e a carboximetilcelulose (CMC, um polímero derivado da celulose), ambas solúveis em água. Os antioxidantes mais comuns são o ácido ascórbico (vitamina C), o ascorbato de sódio e o isoascorbato de sódio (ROSA e AFONSO, 2015).

A cerveja acabada é estocada em tanques e depois segue para o envasamento, passando por várias etapas: enchedora, pasteurizador, rotuladora e paletizadora. A pasteurização é um processo térmico no qual a cerveja é submetida a um aquecimento a 60-70°C (em câmaras com jatos d'água em temperaturas escalonadas) e posterior resfriamento. A pasteurização elimina micro-organismos prejudiciais à qualidade da cerveja. Graças a esse processo, é possível às cervejarias assegurar uma data de validade ao produto de seis meses após sua fabricação. A cerveja em barris não é pasteurizada, recebendo o nome de *chope*. Nesse caso, sua validade é fixada normalmente em 10 dias, no caso do *chope claro*, e 15 dias, no caso do *chope escuro*. A cerveja é encaminhada para a expedição e comercialização (ROSA e AFONSO, 2015).

Para finalizar a descrição do processo de fabricação da cerveja, convém ressaltar Scheffer *et al.* (2013) que colocam a água como a matéria-prima mais importante para a fabricação de cerveja, pois a cerveja é constituída basicamente de água. Toda água requer alguma forma de tratamento antes de ser utilizada, independente se provém de poços artesianos, rios, lagos ou mananciais. Sendo necessárias, antes de sua utilização, algumas análises químicas, como: cor, turbidez, dureza, pH, entre outras, para definir o tipo de tratamento a ser empregado. A indústria cervejeira consome grandes volumes de água, por isso, é importante que a fonte utilizada possua água em abundância. Em média, uma indústria cervejeira emprega 10 L de água, para cada litro de cerveja produzido.

### 1.2.3 Os resíduos da indústria cervejeira

Rech e Zorzan (2017) concentram a discussão sobre os resíduos da indústria cervejeira em dois agentes: o bagaço de malte e a levedura. O bagaço de malte é produzido depois da *mostura* dos grãos moídos, depois de serem extraídos todos os compostos solúveis que irão contribuir para formação e clarificação do mosto. Nessa etapa o bagaço exerce papel de torta filtrante, colaborando para a melhor filtração do mosto.

O bagaço de malte além de ser utilizado para fabricação de ração animal, desperta o interesse para a alimentação humana devido as suas propriedades benéficas a saúde. Por

apresentar alto teor de fibras, o bagaço chama muito a atenção, pois tal característica é levada em consideração na hora de se escolher um alimento - estudos associam a fibra alimentar como auxiliar para a prevenção de várias doenças (RECH e ZORZAN, 2017).

A levedura também é um resíduo gerado no processo cervejeiro sendo produzido na conversão do *mosto* em cerveja. Na fermentação, as leveduras se multiplicam até cinco vezes. Terminado essa etapa, a massa fermentada segue para o repouso onde há a precipitação das leveduras que vão ser retiradas. Grande parte destas vão para um novo tanque de fermentação seguindo o processo. Após esgotamento da utilização dessas leveduras, elas são descartadas gerando novo resíduo sólido (RECH e ZORZAN (2017).

Brust *et al.* (2015) citam que, em diversas partes do mundo, a utilização de subprodutos gerados em destilarias ou cervejarias na dieta animal tem sido feita em larga escala, graças as suas características nutricionais e baixo custo, em especial, naquelas propriedades próximas a estabelecimentos produtores. Segundo os autores, o Brasil está entre os três maiores fabricantes de cerveja do mundo, com uma média anual em torno dos 13 bilhões de litros. Além disso, no estado do Rio de Janeiro, em função do grande número de indústrias cervejeiras, o uso de seus subprodutos tem sido uma prática comum, principalmente a utilização da cevada úmida e, há algum tempo, também do "levedo de cerveja", um subproduto líquido que contém álcool.

Brust *et al.* (2015) descrevem que, embora existam diversas vantagens na utilização dos subprodutos do processo, enfermidades como intoxicação por *Aspergillus clavatus*, acidose ruminal e botulismo, têm sido associadas ao consumo de cevada úmida. Ao passo que a intoxicação por álcool etílico ocorre pela ingestão direta de resíduo alcóolico obtido após a fermentação do mosto, conhecido na Região Sudeste como "levedo de cerveja".

Mathias *et al.* (2014) consideram que os avanços tecnológicos têm proporcionado à indústria cervejeira grandes economias, visto que há menor geração de subprodutos ao longo do processo. Contudo, certos resíduos intrínsecos à produção da bebida dificilmente têm redução de sua quantidade gerada, como o bagaço de malte, o *trub* e a levedura residual cervejeira. Estes resíduos são responsáveis pela perda de aproximadamente 20 L de cada 100 L da água cervejeira utilizada no processo, principalmente pelo elevado teor de umidade que os compõe, entre 80 e 90%, promovendo grande arraste de mosto e perda de extrato, bem como de cerveja, a depender da fase em que o resíduo é retirado, o que acarreta a geração de significativas quantidades de efluentes.

O bagaço de malte é gerado após a etapa de *mostura* e esgotamento dos grãos de malte moídos, quando já foram extraídos todos os compostos solúveis de interesse para

constituição do mosto doce e sua clarificação, durante a qual o bagaço exerce importante papel como torta filtrante. Este resíduo constitui o resíduo sólido de maior quantidade gerado no processo cervejeiro (cerca de 85% do total), sendo produzido em grandes volumes ao longo de todo ano, com baixo ou sem custo algum para sua aquisição, apresentando elevado valor nutricional. Em geral, para cada 100 kg de grãos processados, são gerados 125 a 130 kg de bagaço úmido, com cerca de 80 a 85% de umidade, o que corresponde a cerca de 14 e 20 kg de bagaço para cada hectolitro de cerveja produzida (CORDEIRO, 2011; MATHIAS *et al.*, 2014).

O *trub* quente é o segundo resíduo sólido gerado no processo cervejeiro, durante a etapa de cocção do mosto. É resultante, predominantemente, da coagulação de proteínas, principalmente de elevada massa molar, cujas moléculas tendem a perder água de solvatação por ação do calor, o que promove sua desnaturação. Contudo, outras substâncias podem estar presentes, devido à sua participação na formação destes complexos ou devido ao arraste durante sua deposição. Além da coagulação proteica, a presença de cátions, principalmente  $\text{Ca}^{2+}$ , de compostos do lúpulo que apresentam baixa eficiência de solubilização, de polifenóis e de carboidratos não totalmente hidrolisados na *mostura*, também irão influenciar a formação do *trub*. Em geral, formam-se entre 0,2 e 0,4 kg de *trub* úmido (80 a 90% de umidade) para cada hectolitro de cerveja produzida (CORDEIRO, 2011; MATHIAS *et al.*, 2014).

A levedura cervejeira é o bioagente responsável pela conversão do *mosto* em cerveja. Em geral, durante a etapa de fermentação, a massa de levedura tende a se multiplicar entre 3 e 5 vezes no reator. Quando a fermentação é encerrada, segue-se um período de repouso à baixas temperaturas, durante o qual ocorre a precipitação da grande massa de células, que deve ser removida. Prática comum da indústria cervejeira é reutilizar a massa de células geradas para inoculação de novos tanques de fermentação, contudo, há limitação do número de reutilizações, de forma a manter a qualidade da bebida. Dessa maneira, ao se esgotar a possibilidade de reciclo de células, estas devem ser eliminadas do processo, gerando novo resíduo sólido, que ocupa o segundo lugar em volume de produção, em torno de 1,5 e 3 kg (com 85 a 90% de umidade) para cada 100 L de cerveja produzida (CORDEIRO, 2011; MATHIAS *et al.*, 2014).

Mathias *et al.* (2014) citam que há grande incentivo à redução da geração de resíduos cervejeiros ou seu aproveitamento em outros processos. O bagaço de malte, predominantemente fibroso (70% massa seca) e proteico (15 a 25% massa seca), apresenta em sua composição lipídeos, minerais, vitaminas, aminoácidos e compostos fenólicos. O destino usual é a venda para elaboração de ração animal. Diversas aplicações podem ser citadas como: alimentação e nutrição animal e humana; produção de energia por queima direta ou por

produção de biogás via fermentação anaeróbia; produção de carvão vegetal; material adsorvente em tratamentos químicos; cultivo de micro-organismos e obtenção de bioprodutos por fermentação; suporte para imobilização celular; dentre outros.

O *trub* quente apresenta em sua composição predominantemente proteínas (entre 50 e 70% da massa seca), além de substâncias amargas do lúpulo (10 a 20%), polifenóis, carboidratos, minerais e ácidos graxos. Há poucos relatos na literatura a respeito deste resíduo; comumente é misturado ao bagaço de malte para recuperação de mosto cervejeiro na etapa de lavagem do bagaço e, posteriormente, destinado para elaboração de ração animal. Por sua vez, a levedura residual também apresenta caráter proteico (entre 35 e 60% da massa seca), com destaque para o elevado valor nutritivo, devido à presença de aminoácidos essenciais em sua estrutura e de vitaminas do complexo B. Ademais, apresenta em sua composição carboidratos, minerais, lipídeos, enzimas e RNA. O atual maior destino da levedura residual cervejeira é para formulação de ração animal. Recentemente, novos destinos têm sido explorados, como a obtenção de produtos de elevado valor nutricional para a aplicação na indústria farmacêutica e na dieta humana, como suplementos alimentares, devido à sua rica composição e por ser geralmente reconhecida como “segura” (GRAS - generally recognized as safe). Além das aplicações em alimentos, este resíduo ou seus derivados, como os extratos a partir dele obtidos, podem ser utilizados em processos biotecnológicos em geral, para obtenção de enzimas, principalmente a invertase, presente em sua parede celular, ou para suplementação de meios de cultivo, manutenção e de fermentação (MATHIAS *et al.*, 2014).

Silva *et al.* (2014) conduziram um estudo sobre o valor nutritivo de resíduos agroindustriais com potencial para a alimentação de ruminantes. Os autores estabeleceram seis grupos de análise. Os resíduos denominados G1 – resíduo de cervejaria, torta de girassol, torta de licuri e torta de mamona – apresentaram alto teor de proteína e, portanto, podem ser utilizados como concentrados proteicos. Em Gonçalves *et al.* (2009) é descrito que o valor nutricional do resíduo úmido de cervejaria (RUC) está diretamente relacionado ao tipo de fabricação da cerveja e ao processo utilizado pela fábrica. Fatores como a origem dos grãos de cevada e a inclusão ou não de outros cereais para a fermentação, como milho (5%), trigo (6 a 7%), aveia e arroz, são também determinantes na composição química destes subprodutos.

### 1.3 Argilas

Argilas são aluminossilicatos, basicamente compostos de alumina ( $Al_2O_3$ ) e sílica ( $SiO_2$ ), que contêm água quimicamente combinada. Quando água é adicionada, as argilas se

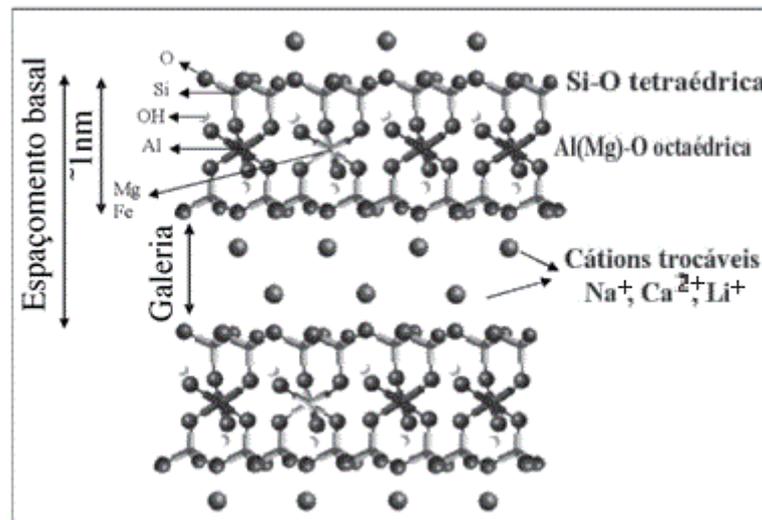
tornam plásticas, propriedade muito importante na conformação. Elas têm uma larga faixa de propriedades físicas, composições químicas e estruturas. As estruturas cristalinas para os minerais de argila são relativamente complicadas porém, como uma característica predominante, pode-se observar uma estrutura de camadas. Os minerais de argila mais comuns são as que apresentam a estrutura de caulinita  $[Al_2(Si_2O_5)(OH)_4]$  (CALLISTER Jr., 2002).

### 1.3.1 Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas são aquelas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as moléculas estruturais. As bentonitas são as argilas mais comumente usadas para a preparação de argilas organofílicas. A bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (SILVA e FERREIRA, 2008).

Montmorilonita (também anteriormente denominada de esmectita) é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu m$  em diâmetro, com tamanho médio de 0,5  $\mu m$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b e geralmente possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere a estrutura laminada (SILVA e FERREIRA, 2008) – ver Figura 8.

Figura 8 - Estrutura cristalina da montmorilonita



Fonte: PAIVA, 2008.

#### 1.4 Materiais Compósitos

Hoje em dia, com as novas tecnologias, há uma crescente demanda por materiais com combinações não usuais de propriedades, as quais não podem ser atendidas por alguma liga metálica, cerâmica ou material polimérico. Combinações e as faixas de propriedades vêm sendo ampliadas pelo desenvolvimento de materiais compósitos. De forma geral, um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases das quais é constituído, de forma que a melhor combinação seja obtida (CALLISTER Jr., 2002).

Essencialmente, um compósito é um material multifásico que é artificialmente fabricado, diferentemente do que ocorre naturalmente. Além disso, as fases constituintes devem ser quimicamente dissimilares e separadas por uma interface distinta. Assim sendo, muitas ligas metálicas e cerâmicas não se enquadram nesta definição pois suas fases são consequência de fenômenos naturais. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é fase matriz, que é contínua e engloba a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, das proporções e geometria da fase dispersa, ou seja, tamanho, forma e orientação (RABELLO, 2000; CALLISTER Jr., 2002).

Ashby *et al.* (2012) define o termo *materiais híbridos* como uma combinação de materiais de classes diferentes, um dos quais poderia ser apenas ar (como em espumas). Segundo os autores, fabricar híbridos é, muitas vezes, um desafio de processamento; porém,

eles podem ocupar espaços em diagramas de propriedades não ocupados por *materiais monolíticos*. Os híbridos, portanto, permitem soluções inovadoras de projeto e melhorias de desempenho. Os compósitos seriam os materiais híbridos de fabricação mais direta – partículas ou fibras de um material embutidas em outro. Em seguida vêm as estruturas-sanduíche (películas de material de alto desempenho sobre um material de grau mais baixo). Os híbridos reticulados (aleatórios ou regulares) incluem espumas e outros materiais de alta porosidade; e, completando a lista, os materiais segmentados (feitos de tiras ou camadas de materiais entretecidas) como cordas e cabos, os quais muitas vezes são híbridos de vários tipos de materiais.

#### 1.4.1 Compósitos reforçados com partículas

Existem duas subclassificações desse tipo de reforço: compósitos de partícula grande e compósitos reforçado por dispersão. A diferença entre os eles se dá pelo mecanismo de reforço e aumento da resistência mecânica (RABELLO, 2000; CALLISTER Jr., 2002).

- **Compósitos de partícula grande**

Como nome diz, as partículas são grandes e, portanto, as interações entre matriz e fase dispersa não podem ser analisadas a nível atômico ou molecular. Ao invés disso, a mecânica do contínuo é usada. Muitos desses compósitos têm a fase dispersa mais dura e rígida que a matriz, o que restringe o seu movimento na vizinhança de cada partícula. A fase matriz pode transferir parte da tensão para as partículas da fase dispersa, que suportam uma fração da carga. O nível de reforço e melhoria das propriedades mecânicas depende da força de ligação entre as fases. Entre alguns exemplos de compósitos de partículas grandes, podemos citar os materiais poliméricos aos quais foram adicionadas cargas de enchimento; e, o concreto, um composto de cimento como matriz e areia e cascalho como fases dispersas (RABELLO, 2000; CALLISTER Jr., 2002).

- **Compósitos reforçados por dispersão**

Nos compósitos reforçados por dispersão, as partículas da fase dispersa são muito menores, com diâmetros que variam de 10 a 100 nm. A interação da matriz com a fase dispersa se dá a nível molecular. Enquanto a matriz suporta a tensão da carga aplicada, a fase dispersa impede o movimento de discordâncias, restringindo a deformação plástica e aumentando resistência ao escoamento e à tração, bem como a dureza (RABELLO, 2000; CALLISTER Jr., 2002)

Deve ser ressaltado que os compósitos mais importantes, tecnologicamente, são os que tem a fase dispersa em forma de fibra. O objetivo desse tipo de material inclui alta resistência mecânica e rigidez. Essas propriedades são expressas em termos dos parâmetros resistência mecânica específica e módulo de elasticidade específico, que são, respectivamente, a razão entre a resistência mecânica e a massa específica e entre o módulo de elasticidade e a massa específica (ASHBY *et al.*, 2012).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os materiais usados nesta Dissertação foram: o polipropileno (PP) comercial; bagaço de malte de cevada, oriundo de fabricação artesanal de cerveja; argila; agente compatibilizante; e, o óleo de semente de uva.

O polipropileno comercial empregado foi o PP H503, adquirido junto à Braskem, que possui baixo índice de fluidez (3,5g/10min a 230 °C), sendo aditivado para uso geral. Indicado para aplicações em cabos de amarração, cerdas para escovas, cerdas para vassouras, compostos, eletrodomésticos, monofilamento, redes de pesca e tampas com flip-top. Tem excelente processabilidade, com boa estabilidade, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor. O processamento indicado é por extrusão de fibras, extrusão de rafia e moldagem por injeção. As propriedades típicas do PP H503 são encontradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do PP H503, segundo o fabricante

Características	Unidade	Valor
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	MPa	35
Alongamento no Escoamento	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	-	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	°C	155

Fonte: BRASKEM, 2021.

O óleo de semente de uva (Figura 9) utilizado foi fabricado pela empresa QUINARÍ – Cosmética natural, Aromaterapia e Óleos essenciais – localizada em Ponta Grossa, PR. O óleo é extraído por prensagem a frio e, como destaque, possui alta taxa de ácidos graxos (cerca

de 90%) e vitamina E natural (até 53mg/100g de óleo). Foi selecionado para ser incorporado ao compósito como possível agente antioxidante e usado sem quaisquer tratamentos físico-químicos em laboratório. É um óleo que tem bastante apelo no ramo alimentício e na área de cosméticos e farmacêuticos.

Figura 9 - Embalagem original do óleo de semente de uva



Fonte: O autor, 2021.

A argila organofílica utilizada foi a Dellite® 72T, doação da empresa LAVIOSA MINERAL SOLUTIONS SpA, Livorno, Itália. É uma nanoargila derivada de uma montmorilonita natural, especialmente purificada e modificada com sal de amônio quaternário para se adequar como aditivo para aplicação em polímeros, usada para melhorar várias propriedades físicas e propriedades termomecânicas. A argila foi utilizada sem quaisquer tratamentos físico-químicos em laboratório e suas propriedades são especificadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades da argila organofílica Delite® 72T

Propriedades	Unidade	Valor
Cor	-	Branco
Umidade	%	3 (máx.)
Perda por ignição	% de massa	36 – 38
Tamanho de partícula (seca)	µm	7-9 (média)
Tamanho de partícula após dispersão	nm	500 (média)
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	1,7
Densidade aparente	g/cm <sup>3</sup>	0,45

Fonte: LAVIOSA, 2021.

O agente compatibilizante usado foi o polietileno de alta densidade modificado, marca POLYBOND, designação 3029, fabricado pela empresa CHEMTURA Indústria Química do Brasil Ltda. É um compatibilizante ideal para compósitos com fibras. As propriedades gerais estão descritas na Tabela 4 e o aspecto do material é ilustrado na Figura 10.

Tabela 4 - Propriedades do POLYBOND 3029

Propriedades	Unidade	Valor
Cor	-	Branco
Umidade	%	3 (máx)
Índice de fluidez a 190°C	g/10min	4
Teor de anidrido maleico	%	1,5 - 1,7
Densidade a 23°C	g/cm <sup>3</sup>	0,95
Densidade aparente	g/cm <sup>3</sup>	0,6
Ponto de fusão	°C	130

Fonte: CHEMTURA, 2021.

Figura 10 - Aspecto visual do compatibilizante  
POLYBOND 3029



Fonte: O autor, 2021.

O bagaço de malte de cevada foi adquirido após fabricação de cerveja caseira, de forma artesanal. O resíduo foi coletado sem ter tido contato com nenhum outro produto da cerveja, a não ser água.

## 2.2 Preparação do bagaço de malte

Antes de ser incorporado ao compósito, o bagaço de malte de cevada precisou ser previamente preparado, de maneira que sua incorporação à matriz polimérica ocorresse da melhor forma possível.

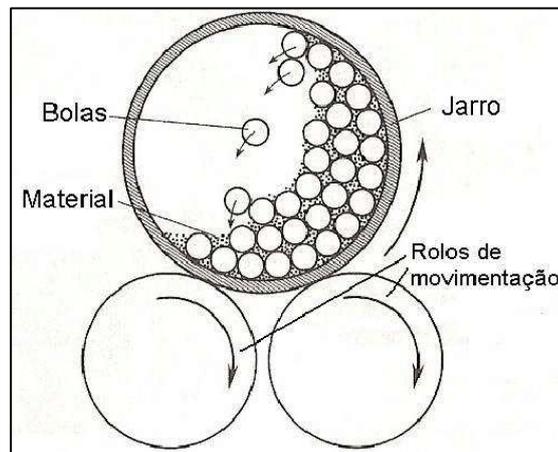
No fim do seu uso na fabricação de cerveja, o malte ainda apresenta resquícios de açúcares, resultado da ação enzimática na conversão do amido, e água. Desta maneira, a primeira etapa consistiu na lavagem do bagaço a fim eliminar todo o açúcar residual presente. Caso não seja executada a lavagem, a degradação do bagaço ocorre rapidamente e em poucos dias já há condições impróprias de uso.

A lavagem, como uma metodologia própria, foi executada dentro de um recipiente de tamanho adequado, onde a água adicionada foi misturada ao bagaço com o auxílio de uma pá. Após a dissolução do açúcar presente, indicado pelo aspecto de turvo, a água de lavagem foi descartada. O procedimento foi repetido até que a água de descarte apresentasse um aspecto límpido, sem indícios visuais de partículas menores que as cascas do malte.

Após a lavagem, o bagaço foi distribuído em cima de uma lona limpa para a secagem sob ação da luz do sol. Dependendo das condições climáticas, o processo de secagem primária durou entre 24 e 48 horas com a interrupção determinada pela simples inspeção manual.

Para garantir a retirada da umidade residual, o bagaço foi deixado em uma estufa com circulação de ar em temperatura de 70°C por um período de 48 h. Depois de seco, o malte foi levado para moagem em moinho de bolas (Figura 11). O tempo de moagem foi de 72 horas, a fim de garantir um aspecto homogêneo de pó.

Figura 11 - Representação esquemática do moinho de bolas



Fonte: ZANATA, 2007.

Depois de lavado, seco e moído, o bagaço foi peneirado em uma peneira granulométrica de inox de 60 mesh, ou seja, com uma abertura de 0,250 mm. A ideia foi garantir que as partículas tenham, ao menos, essa medida, no sentido de maior dimensão. Após esta última etapa, o bagaço foi armazenado para uso posterior. O material que não passou pela peneira, ou seja, ficou retido, foi descartado.

Após o completo processamento do bagaço de malte, o mesmo foi levado ao laboratório para que passasse por testes de TGA, DTGA e infravermelho, de forma a caracterizá-lo de maneira mais completa.

### 2.3 Determinação das misturas

A fim de determinar uma quantidade racional de misturas a serem conduzidas, utilizamos a ferramenta estatística conhecida por *planejamento de misturas*.

Os experimentos de mistura são uma classe especial de experimentos de superfície de resposta na qual o produto sob investigação é composto de diversos componentes ou ingredientes. Os planos para esses experimentos são úteis porque diversos experimentos de produto e atividades de desenvolvimento em situações industriais envolvem formulações ou misturas. Nessas situações, a resposta é função das proporções dos diferentes ingredientes na mistura (MINITAB, 2021).

No nosso caso, o compósito foi entendido como uma mistura de três componentes – o polipropileno (PP) comercial, o bagaço de malte moído e a argila organofílica. A massa total de mistura foi estipulada em 1.000 g e o bagaço de malte foi permitido variar entre 0 g e 200 g por quilo de mistura, enquanto a quantidade de argila organofílica foi variada entre 0 g a 20 g por quilo de mistura. O óleo de semente de uva foi mantido em quantidade constante de 10 g por quilo de mistura em processamento. De igual maneira, a quantidade de agente compatibilizante foi mantida em 50 g por quilo de mistura em processamento.

As considerações sobre as quantidades expostas no parágrafo anterior permitiram utilizar o chamado *experimento de vértices extremos*, os quais são experimentos de mistura que abrangem apenas uma subparte ou espaço menor dentro do simplex. Esses experimentos devem ser usados quando o espaço do experimento escolhido não é um experimento L-simplex<sup>2</sup>. Com frequência, a presença de restrições de limite inferior e superior sobre os componentes cria esta condição (MINITAB, 2021).

### 2.3.1 O planejamento de misturas

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas apresentam importantes diferenças em relação aos outros planejamentos. A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Para uma mistura qualquer de  $q$  componentes, podemos escrever (BARROS NETO *et al.*, 2001):

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (1)$$

---

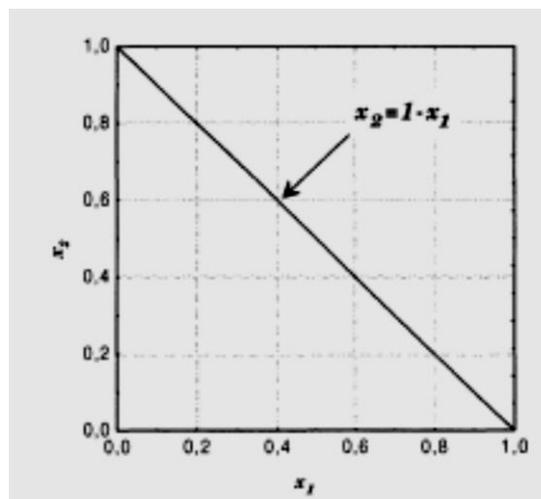
<sup>2</sup>Um experimento simplex é um experimento de mistura em que os pontos do experimento são organizados de maneira uniforme (ou *lattice*) em uma L-simplex. Um experimento L-simplex é semelhante e tem lados paralelos ao triângulo. Para experimentos de ponto central simplex e simplex lattice, você pode adicionar pontos ao interior do espaço do experimento. Esses pontos fornecem informações sobre o interior da superfície de resposta, melhorando assim a cobertura do espaço do experimento. Fonte: MINITAB, 2021.

Onde:  $x_i$  representa a proporção do  $i$ -ésimo componente. Esta equação retira um grau de liberdade das proporções. Para especificar a composição da mistura, só precisamos fixar as proporções de  $q - 1$  componentes. A proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100%.

Se quisermos modificar as propriedades de uma mistura mudando a sua formulação, as novas proporções têm de continuar obedecendo à Equação 1. Por causa desta restrição, as metodologias para os problemas de misturas são específicas. Esses métodos têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia, e particularmente na indústria (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Para uma mistura binária (isto é, uma mistura formada por apenas dois componentes) a Equação 1 reduz-se a  $x_1 + x_2 = 1$ . Esta equação é representada pela reta  $x_2 = 1 - x_1$ . Todas as possíveis misturas dos dois componentes correspondem a pontos localizados sobre essa reta. No estudo de misturas, o espaço experimental fica restrito aos pontos da reta, ou seja, torna-se unidimensional – se  $x_1$  e  $x_2$  não fossem proporções e sim fatores independentes todo o espaço poderia ser investigado experimentalmente (ver Figura 12) (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Figura 12 - Gráfico de espaço experimental para misturas binárias



Nota: O espaço experimental para sistemas com duas variáveis independente inclui todos os pontos dentro do quadrado. O espaço experimental para misturas binárias está limitado aos pontos sobre a reta  $x_2 = 1 - x_1$ .

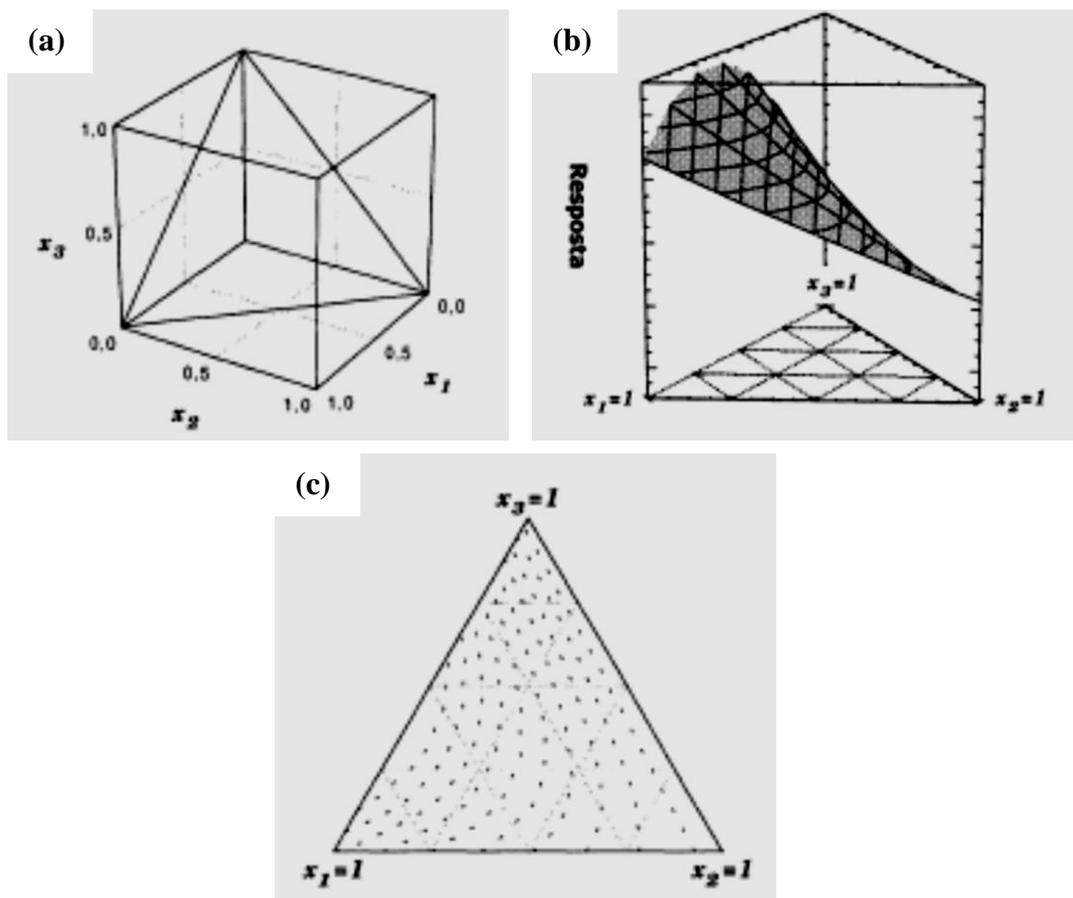
Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2001.

Para sistemas com três fatores independentes, podemos realizar experimentos correspondentes a qualquer ponto dentro do cubo da Figura 13. Um estudo da variação do

rendimento de uma reação com  $x_1 = \text{tempo}$ ,  $x_2 = \text{temperatura}$  e  $x_3 = \text{pressão}$ , por exemplo, seria um caso típico. Caso o sistema seja uma mistura de três componentes, porém, terá de obedecer à restrição  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , que define um triângulo equilátero inscrito no cubo (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Todas as composições possíveis da mistura ternária são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as misturas dos três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser descrita por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo como na Figura 13(b). Representando essa superfície por suas curvas de nível, obteríamos um diagrama triangular como o da Figura 13(c) (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Figura 13 - Gráficos de espaço experimental para mistura com três componentes



Legenda - (a) O espaço experimental para processos com três fatores independentes inclui todos os pontos dentro do cubo. O espaço experimental para misturas de três componentes limita-se aos pontos pertencentes ao triângulo; (b) uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3; e, (c) suas curvas de nível.

Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2001.

Os modelos de misturas de três componentes (ou misturas ternárias) podem ser obtidos através da ampliação dos modelos usados em misturas binárias. O modelo linear, por exemplo, seria dado por (NETO *et al.*, 2001):

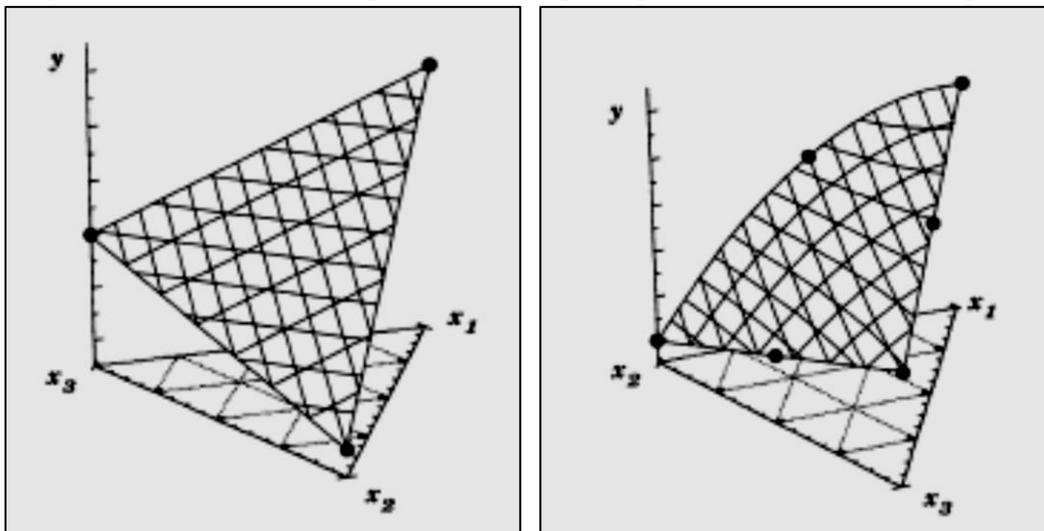
$$\hat{y} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1\mathbf{x} + \mathbf{b}_2\mathbf{x}_2 + \mathbf{b}_3\mathbf{x}_3 \quad (2)$$

Onde:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Substituindo o termo  $b_0$  por  $b_0(x_1 + x_2 + x_3)$  e agrupando os termos em  $x_i$ , obtemos:

$$\hat{y} = \mathbf{b}_1^*\mathbf{x}_1 + \mathbf{b}_2^*\mathbf{x}_2 + \mathbf{b}_3^*\mathbf{x}_3 \quad (3)$$

Sendo  $b_i^* = b_0 + b_i$ , para  $i = 1, 2$  e  $3$  (ver Figura 14).

Figura 14 - Gráficos das superfícies de resposta para misturas de três componentes



Legenda: (a) Superfície de resposta de um modelo linear para uma mistura de três componentes, com  $b_1^* > b_3^* > b_2^*$ . O modelo pode ser determinado usando-se somente as respostas medidas para os componentes puros, que correspondem aos vértices do triângulo base; (b) Superfície de resposta de um modelo quadrático<sup>3</sup> de uma mistura de três componentes, com  $b_1^* > b_3^* > b_2^*$ ,  $b_{12}^* > 0$  e  $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$ . O modelo quadrático pode ser determinado usando-se somente as respostas medidas para os componentes puros e para as misturas binárias representadas pelos pontos médios dos três lados do triângulo.

Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2001.

O planejamento experimental representado pelos seis pontos da Figura 14(b) é usado com frequência suficiente para merecer um nome próprio. Na literatura sobre misturas

<sup>3</sup>O modelo quadrático geral pode ser escrito através de uma expressão com dez termos:  $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$ . Manipulando a expressão geral, chegamos à forma reduzida de seis termos:

$$\hat{y} = \mathbf{b}_1^*\mathbf{x}_1 + \mathbf{b}_2^*\mathbf{x}_2 + \mathbf{b}_3^*\mathbf{x}_3 + \mathbf{b}_{12}^*\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2 + \mathbf{b}_{13}^*\mathbf{x}_1\mathbf{x}_3 + \mathbf{b}_{23}^*\mathbf{x}_2\mathbf{x}_3$$

Onde:  $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii}$  e  $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$ , com  $i \neq j$ . Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2001.

ele é comumente chamado de planejamento em rede simplex (do inglês *simplex lattice design*) (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Quando as proporções dos componentes devem obedecer a limites inferiores, a região experimental fica limitada. Em muitas formulações, a composição da mistura tem de satisfazer não apenas limites inferiores como também limites superiores, o que diminui ainda mais a região a ser estudada e dificulta a escolha dos pontos experimentais do planejamento (NETO *et al.*, 2001). Com o auxílio do software MINITAB® 18, o planejamento de misturas com vértices extremos foi idealizado. De acordo com as informações repassadas ao programa, um total de 13 misturas com proporções diferentes de cada componente foram determinadas, conforme listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Misturas geradas, segundo o programa MINITAB

Mistura	Quantidade (g)		
	PP	Bagaço	Argila
0*	1000	-	-
1	1000	-	-
2	980	-	20
3	800	200	-
4	780	200	20
5	990	-	10
6	900	100	-
7	790	200	10
8	880	100	20
9	890	100	10
10	945	50	5
11	935	50	15
12	845	150	5
13	835	150	15

Fonte: O autor, 2021.

Observações: \*A mistura 0 não recebeu adição de óleo de semente de uva e agente compatibilizante e não faz parte do planejamento de misturas. Foi processada apenas como verificar se haveria efeito deletério do óleo vegetal e/ou do agente compatibilizante; Todas as misturas têm a massa total de 1 kg, descontando-se a massa de óleo de semente de uva e de

agente compatibilizante. As quantidades de óleo vegetal e de agente compatibilizante foram mantidas fixas em todas as misturas, conforme comentado.

## 2.4 Processamento das misturas

Com as misturas definidas, a etapa seguinte foi a realização do processamento. A fim de que todos os materiais estivessem isentos de umidade residual, o bagaço de malte e o agente compatibilizante foram mantidos em estufa com circulação de ar por 48 h a 80°C; a argila, por sua vez, permaneceu em estufa com circulação de ar por 8 h em 80°C. Após a secagem, os elementos foram misturados manualmente em um recipiente e, logo em seguida, processados em uma extrusora de rosca dupla (Figura 15).

As condições adotadas de processamento foram: com as seguintes configurações: rotação dos parafusos em 100 rpm; velocidade de alimentação em 5 kg/min; e, perfil de temperaturas de 180°C (zona de alimentação) até 220°C (zona da matriz).

Figura 15 - Extrusora de rosca dupla



Fonte: O autor, 2021.

Como medida de segurança, no começo de cada processamento, foram descartados os primeiros 80 g da mistura extrusada a fim de se evitar o risco de contaminação com material residual presente no interior da extrusora.

A mistura extrusada, após resfriamento com água fria, foi cortada em forma de grãos – ver Figura 16. Após o corte, as misturas granuladas foram colocadas em estufa para secagem antes do armazenamento em sacos individualizados e etiquetados – ver Figura 17.

Figura 16 - Aspecto da mistura contendo bagaço pós extrusão e granulação



Fonte: O autor, 2021.

Figura 17 - Misturas granuladas pós extrusão, secagem e embalagem



Fonte: O autor, 2021.

## 2.5 Prensagem

Após o processamento, a etapa seguinte foi a prensagem de cada mistura. A prensagem ocorreu em uma prensa hidráulica de aquecimento duplo da empresa CARVER Inc., modelo 3851-0C (Figura 18). A mistura, em grãos, foi colocada em um molde, com dimensões de 15 cm x 15 cm x 3 mm, usando-se duas placas metálicas como bases de fechamento do molde.

As condições de prensagem adotadas foram: temperatura do molde de 200°C; pressão de fechamento do molde de 2,0 MPa; tempo de prensagem em torno de 5 min; e, tempo de resfriamento de 10 min, em tanque de água fria (Figura 19).

Figura 18 - Prensa hidráulica usada na confecção das placas



Nota: Localização: TECPOL/IPRJ.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 19 - Tanque de água fria para resfriamento

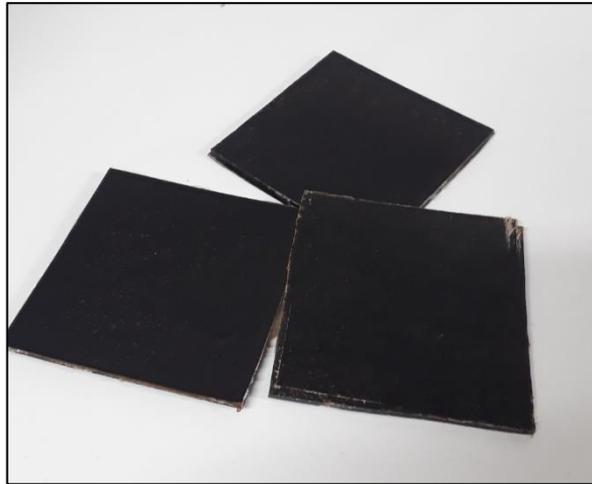


Nota: Localização: TECPOL/IPRJ .

Fonte: O autor, 2021.

A fim de que as placas fossem geradas em quantidade suficiente para o corte dos corpos de prova destinados aos ensaios mecânicos, prensamos quatro placas de cada mistura. O aspecto visual das placas contendo o bagaço de malte é encontrado na Figura 20.

Figura 20 - Placas prensadas e prontas para o corte dos corpos de prova



Fonte: O autor, 2021.

## 2.6 Confeção dos corpos de prova

As placas prensadas foram levadas a uma fresadora automatizada, da marca Roland®, modelo MDX-40A, onde foram cortadas e tiveram suas superfícies usinadas, a fim de se transformarem em corpos de prova para ensaio de impacto, de acordo com a norma da ASTM.

As placas foram fixadas na mesa da fresadora com fita dupla face automotiva 3M. A fresa utilizada para a usinagem foi de 3mm. Com o desenho dos cortes dos corpos de prova feitos em CorelDraw, versão 5.0, a fresadora foi alimentada com esses dados para realizar a usinagem – ver Figura 21.

A primeira etapa foi o desbaste da superfície da placa para deixá-la uniforme. Quando toda a superfície apresentava nivelamento, foi feito mais um passo, com velocidade de avanço reduzida, para dar acabamento na superfície, eliminando rugosidades mais acentuadas. Os corpos de prova foram usinados com as dimensões de 10 x 50 mm (a espessura dos corpos de prova variou de 3,5 mm a 4,2 mm) para ensaio de impacto Izod, de acordo com a norma ASTM D256. Foram usinados, no total, seis corpos de prova de cada mistura para realização de ensaio mecânico.

Figura 21 - Placa fixada e em usinagem na fresadora



Nota: Localização: Laboratório de Elastômeros/IPRJ.  
Fonte: O autor, 2021.

## 2.7 Ensaio de impacto (IZOD, ASTM D256)

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) utilizando um ensaio do tipo Izod. O equipamento CEAST 9050 (Figura 22) foi empregado. Um martelo com energia máxima de 0,5 J foi usado.

Figura 22 - Equipamento usado no ensaio de resistência ao impacto



Nota: Localização: TECPOL/IPRJ.  
Fonte: O autor, 2021.

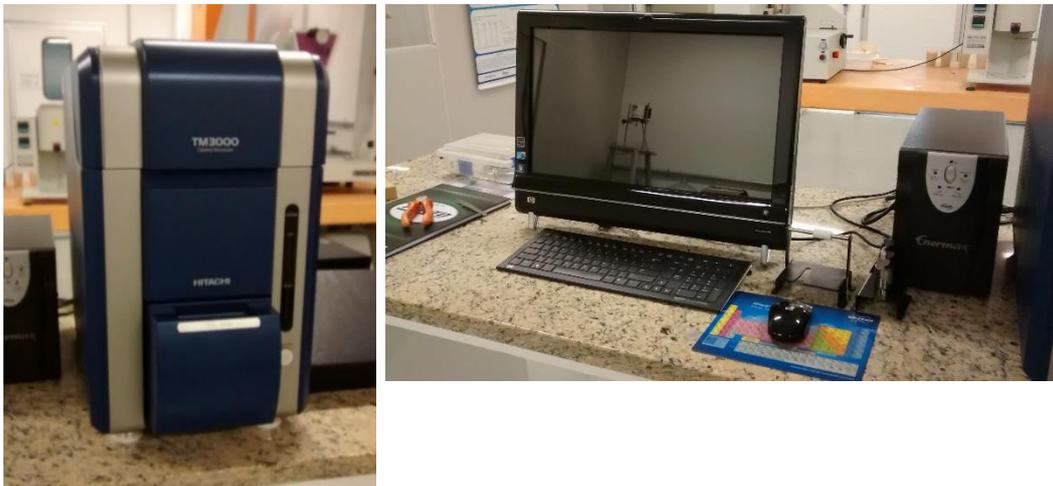
Para a realização dos ensaios de impacto das misturas, todos os corpos de prova receberam um entalhe, com profundidade de 2 milímetros. Posteriormente, o material foi deixado em ambiente com temperatura controlada, fixada em 23°C, durante 72 horas. Os corpos de prova tiveram suas respectivas espessuras medidas e esses dados alimentaram o equipamento do ensaio. De cada mistura, seis corpos de prova foram testados.

## 2.8 Análise microscópica da fratura

As morfologias da superfície do bagaço de malte, da argila e da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto, após o ensaio, foram avaliadas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM3000 (Figura 23).

Uma voltagem de aceleração de 15 kV foi empregada e as diferentes amostras não sofreram metalização. O equipamento encontra-se no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ).

Figura 23 - MEV usado na análise morfológica



Nota: Localização: TECPOL/IPRJ.  
Fonte: O autor, 2021.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Análise do bagaço de malte

Na Figura 24, temos a foto do bagaço de malte após as etapas de lavagem e secagem. O resíduo mostra-se bastante heterogêneo e sem condições satisfatórias para ser incorporado na matriz termoplástica, razão pela qual a etapa de moagem precisou ser conduzida por 72 h com posterior peneiramento – Figura 25.

Figura 24 - Bagaço de malte lavado e seco



Fonte: O autor, 2021.

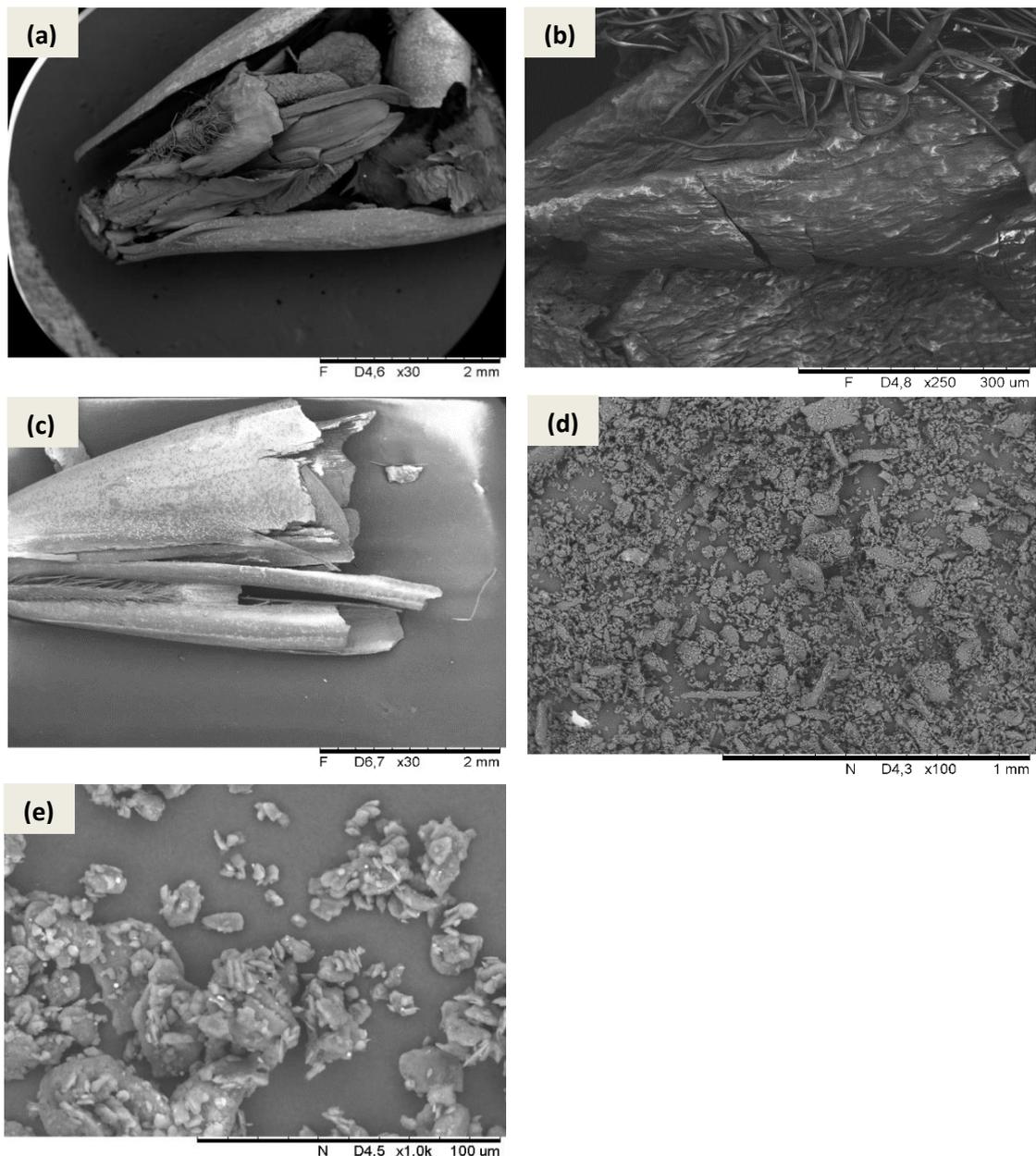
Figura 25 - Bagaço de malte após a moagem e peneiramento



Fonte: O autor, 2021.

Pelas Figuras 21 e 22 é nítida a percepção de melhoria no aspecto do bagaço de malte. Não apenas o resíduo tornou-se mais homogêneo, como também se tornou um pó de coloração caramelo isento de partículas estranhas. A coloração está diretamente relacionada com o nível de torra do malte utilizado. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para uma avaliação da morfologia do bagaço de malte. Foram realizadas imagens do resíduo antes e depois de passar pelo moinho de bolas e peneira granulométrica – Figura 26.

Figura 26 - MEV do bagaço de malte antes e após moagem e peneiramento



Nota: Fotografias de MEV do bagaço de malte antes (*a, b e c*) e após as etapas de moagem e peneiramento (*d e e*). Aumentos de x30, x100, x250 e x1000.

Fonte: O autor, 2021.

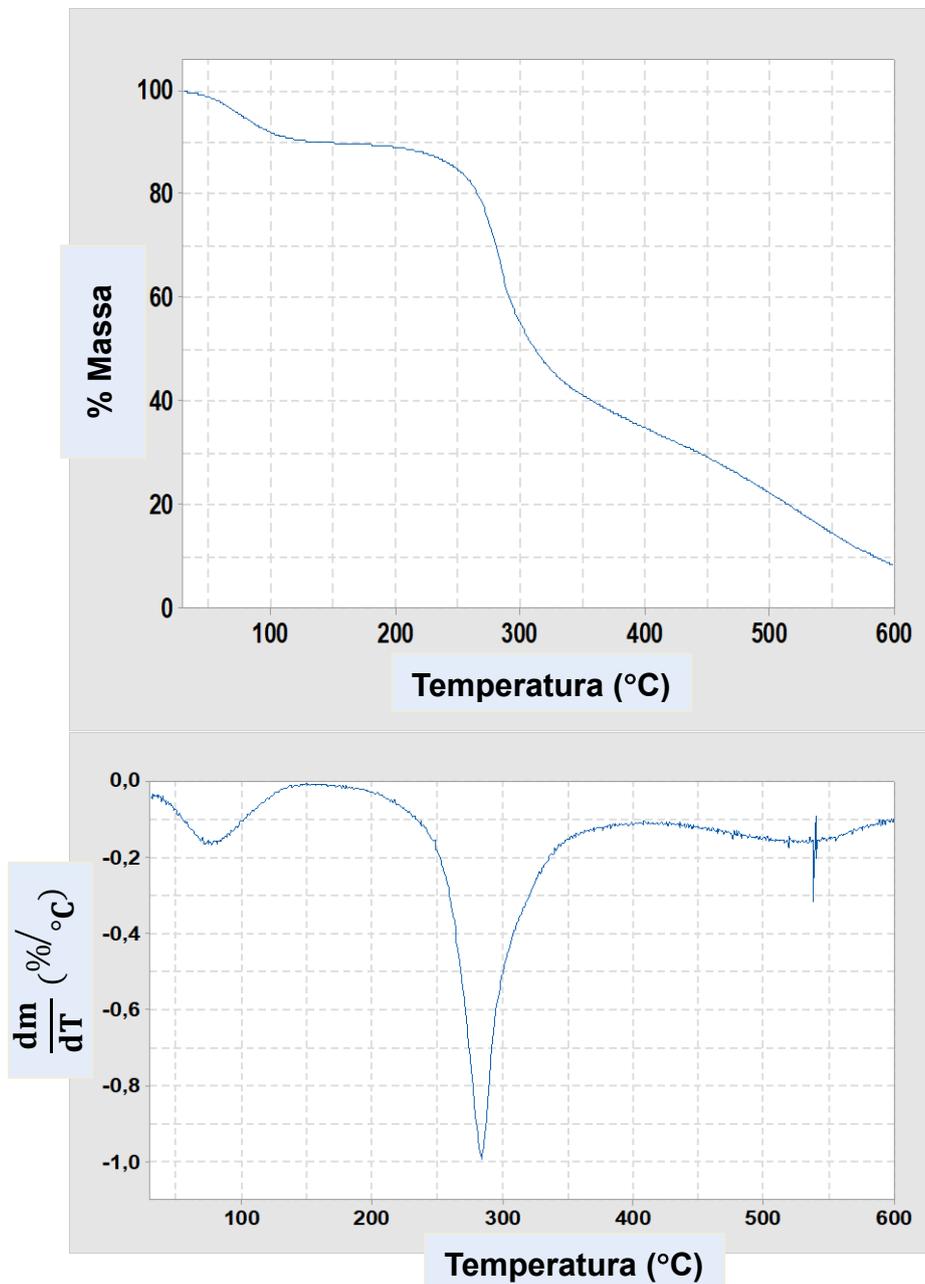
A partir da análise das imagens de MEV é possível caracterizar a estrutura morfológica do bagaço de malte, avaliando desta maneira as suas características microscópicas como a presença das fibras, que aumentam a área de contato, bem como a verificação da porosidade pré-existente no material. A Figura 26 apresenta a superfície do bagaço de malte como uma estrutura heterogênea e compacta (fotos *a*, *b* e *c*), onde há uma casca em que as fibrilas características de materiais lignocelulósicos tornam-se visíveis, em aumento de x250, mostrando-se emaranhadas. Segundo Mildemberg (2019), a presença de fibras de celulose na estrutura morfológica do bagaço de malte é importante para a formação de um carvão ativado com uma estrutura porosa bem definida. Apesar do bagaço não apresentar porosidade em sua estrutura, é perceptível um aumento de área superficial devido à presença das fibras.

Na Figura 26, as fotos *d* e *e*, após a moagem do resíduo de malte e peneiramento, evidenciam uma considerável distribuição de tamanhos de partículas com dimensões inferiores a 1 mm. Além da heterogeneidade de tamanhos, as fotos do resíduo exibem uma tendência à formação de variados aglomerados de dimensões inferiores a 100  $\mu\text{m}$  e, em meio a estes, também aparecem pequenos pedaços de fibrilas partidas.

De modo geral, pode-se dizer que o bagaço de malte não difere de muitas outras fibras naturais que também são usadas no desenvolvimento de compósitos (MELLO *et al.*, 2013). Na Figura 26 é possível ver também que, em sua forma mais simples, existem diferentes tipos de fibras com tamanhos e espessuras diferentes. Há uma camada superficial lisa, que representa a casca do grão de malte (Figura 26, *c*) e, ao mesmo tempo, também é possível observar uma superfície mais rugosa, associada ao grão do malte em si (Figura 26, *a* e *b*).

Além da microscopia eletrônica de varredura, a caracterização do bagaço de malte também foi realizada através de análise termogravimétrica (TGA/DTG) – ver Figura 27. A análise térmica foi conduzida em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer. O termograma gerado pela análise de TGA/DTG foi interpretado com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento.

Figura 27 - Curva de TGA / DTG do bagaço de malte seco, moído e peneirado



Nota: Condições de análise: atmosfera de ar sintético; taxa de aquecimento de 15°C/min; faixa de temperatura de 30°C a 600°C.

Fonte: O autor, 2021.

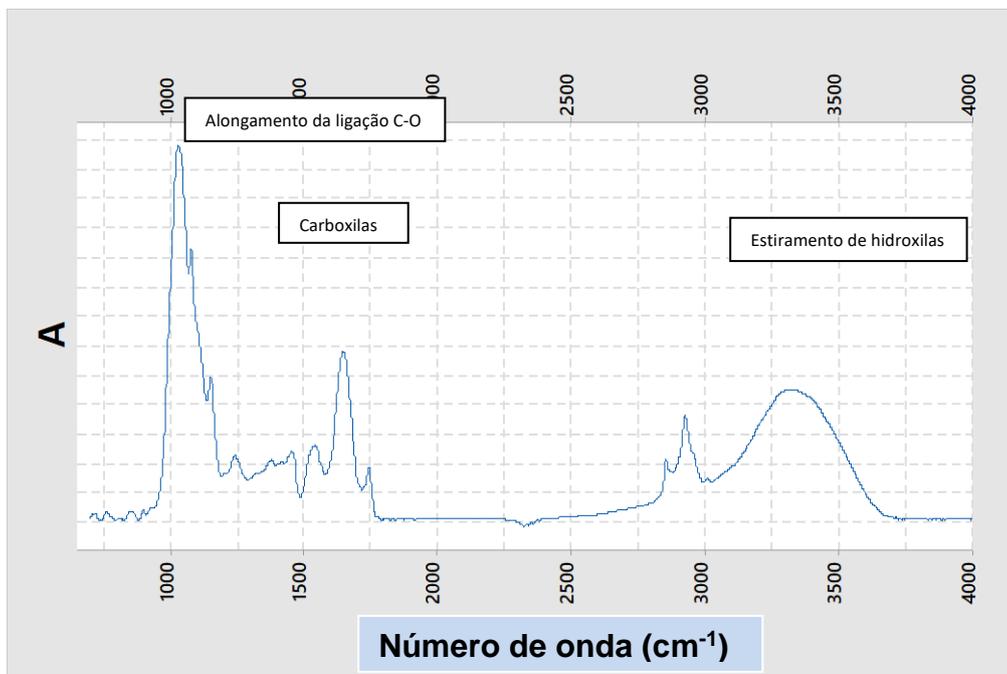
Na Figura 27 foi observado um processo de degradação térmica do bagaço de malte ocorrendo basicamente em dois estágios distintos. De modo geral, um reflexo do comportamento térmico de fibras naturais “*in natura*”, visto que a composição do bagaço de

malte é essencialmente celulose, lignina e hemicelulose, variando apenas as concentrações (DEBOSSAM, 2016).

Através da Figura 27, pôde ser visto um primeiro estágio com pico endotérmico na temperatura aproximada de 70°C, referente provavelmente a perda de umidade residual ainda presente nas fibras. Posteriormente, foi encontrada uma região onde a porcentagem de perda de massa do bagaço de malte foi praticamente estável até 200°C. Finalmente, o segundo estágio de degradação térmica teve início em torno de 230°C quando uma perda significativa de massa mostrou-se presente. A degradação parece completar-se ao redor dos 400°C. Os dados de TGA/DTG foram similares aos encontrados por Florindo (2017), o qual encontrou que a degradação completa do bagaço de malte ocorre em torno dos 400°C. Segundo o autor, tal temperatura foi também vista na degradação de materiais similares como as fibras de coco e o bagaço de cana de açúcar.

Na Figura 28 é visto o espectro de infravermelho do bagaço de malte seco, moído peneirado. O equipamento usado para a análise de espectroscopia de infravermelho foi espectrofotômetro da Perkin Elmer, modelo Frontier. As condições de análise adotadas foram: faixa de comprimentos de onda, 4.000 – 700  $\text{cm}^{-1}$ ; resolução, 4  $\text{cm}^{-1}$ ; e, velocidade de varredura, 0,2  $\text{cm/s}$ . O acessório de espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) foi utilizado.

Figura 28 - Espectro de absorção do bagaço de malte, na região do infravermelho



Fonte: O autor, 2021.

De acordo com dos Santos *et al.* (2014) e Borél (2018), no espectro de infravermelho (IV) do bagaço de malte pode ser observado o estiramento de hidroxilas, evidenciado pela banda larga associada aos materiais celulósicos, álcool e fenóis (3.000 – 3.600  $\text{cm}^{-1}$ ). A presença de grupos metila e metileno do esqueleto aromático da lignina é demonstrada pelo aparecimento da banda de alongamento de ligações alifáticas assimétricas e simétricas (2.695 – 3.100  $\text{cm}^{-1}$ ). Além disso, também podem ser observadas bandas de carbonila em aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas a 1.540–1.870  $\text{cm}^{-1}$ .

O grupo C = C em alcenos, aminas e cetonas insaturadas (1.600–1.670  $\text{cm}^{-1}$ ), carbonila de subunidades de lignina (1.327  $\text{cm}^{-1}$ ) e vibração C–H em celulose (1.251  $\text{cm}^{-1}$ ) também estão presentes no espectro de IV. A 1.235  $\text{cm}^{-1}$ , a banda está associada a deformação de OH e NH em proteínas; ao passo que há bandas de absorção para o alongamento de ligações C–O–C em celulose e hemicelulose (1.160  $\text{cm}^{-1}$ ) e o alongamento da ligação C–O (950 – 1.200  $\text{cm}^{-1}$ ) (DOS SANTOS *et al.*, 2014; BORÉL, 2018).

### 3.2 Resistência ao impacto dos compósitos de PP / Bagaço de Malte / Argila Organofílica

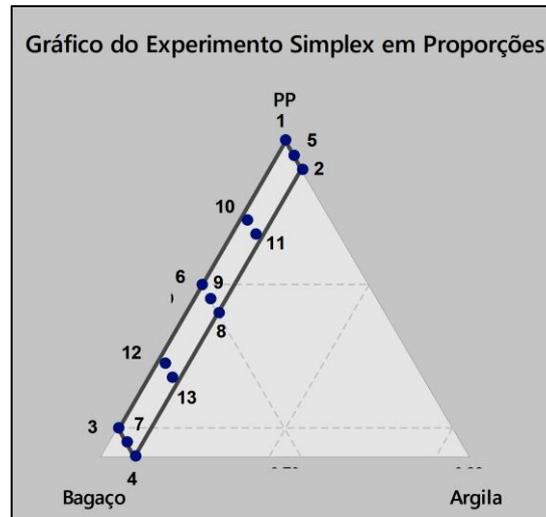
#### 3.2.1 Experimentos de Vértices Extremos

Conforme comentado em Materiais e Métodos, o planejamento de mistura foi aplicado nesta Dissertação. Contudo, impusemos as seguintes restrições:

$$0 \leq x_{\text{arg}} \leq 0,02; 0 \leq x_{\text{bm}} \leq 0,20; 0,78 \leq x_{\text{PP}} \leq 1,00$$

Onde:  $x_{\text{arg}}$  é a fração de argila presente na mistura,  $x_{\text{bm}}$  corresponde à fração de bagaço de malte e  $x_{\text{PP}}$  é referente à fração de polipropileno contido na mistura. Lembrando que  $\sum x_i = 1$ . Tais restrições criaram dentro do simplex uma sub-região de interesse caracterizando um *experimento de vértices extremos* – ver Figura 29.

Figura 29- Experimento de vértices extremos utilizado na análise dos compósitos



Nota: Experimento de vértices extremos utilizado na análise dos compósitos de PP / bagaço de malte / argila organofílica. As restrições criaram a sub-região delimitada no triângulo. Os números indicam cada mistura em particular que deve ser processada, dentro da região de interesse, para que a superfície de resposta possa ser obtida.

Fonte: O autor, 2021.

As treze misturas projetadas pelo programa MINITAB® 18 dentro da sub-região foram necessárias para que a modelagem da superfície de resposta pudesse partir de modelos matemáticos mais complexos como, por exemplo, o modelo cúbico completo (terceira ordem):

$$\hat{y} = ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_1x_2 + ex_1x_3 + fx_2x_3 + gx_1x_2x_3 + hx_1^2x_2x_3 + ix_1x_2^2x_3 + jx_1x_2x_3^2 \quad (4)$$

Onde:  $x_1$  = PP;  $x_2$  = Bagaço de malte; e,  $x_3$  = Argila. Na equação 4, a variável dependente ( $\hat{y}$ ) corresponde à resistência ao impacto, dada em termos de energia J/m. Estão presentes na equação: efeitos individuais, efeitos sinérgicos binários, efeito sinérgico ternário e efeitos sinérgicos ternários não-lineares.

Antes de começarmos a discutir os resultados experimentais do planejamento de misturas em si, vamos analisar se há diferença entre as misturas denominadas por mistura 0 e mistura 1. Lembrando que a mistura 0 é apenas o PP virgem processado; enquanto na mistura 1, além do PP virgem, já há a presença do óleo de semente de uva e do agente compatibilizante

nos teores especificados na Tabela 5. Para a comparação, escolhemos o **teste t para duas amostras independentes**<sup>4</sup>.

A análise foi conduzida com auxílio de programa SigmaPlot<sup>®</sup> 12.0. A hipótese de normalidade foi falha de acordo com o teste de Shapiro-Wilk ( $p < 0,050$ ). Assim, o teste foi conduzido com o teste U de Mann-Whitney, também conhecido por teste da soma dos postos de Wilcoxon, uma versão da rotina de teste não-paramétrico de t de Student. Para o ensaio de resistência ao impacto, os valores encontrados foram: Amostra 0,  $\bar{x} = 28,2$  J/m; Amostra 1,  $\bar{x} = 30,8$  J/m; e,  $p = 0,004$ . Assim, em um intervalo de confiança de 95%, foi possível concluir que houve diferença estatística relevante entre as amostras. Em outras palavras, a adição de óleo de semente de uva e agente compatibilizante, ainda que em pequenas quantidades (1 g/100 g para o óleo vegetal e 5 g/100 g para o compatibilizante), melhorou o desempenho do termoplástico aumentando à resistência ao impacto. Por esta razão, foi considerado no planejamento de misturas apenas aquelas delineadas pelo programa MINITAB<sup>®</sup> 18 (misturas 1 a 13 descritas na Tabela 5).

Na Tabela 6, os resultados do ensaio de resistência ao impacto das amostras 1 a 13 são apresentados de forma resumida.

---

<sup>4</sup>Há certas ocasiões em que o pesquisador deseja a comparação de suas amostras que provêm de populações diferentes. Neste caso, ao constatar as médias destas amostras para verificar se há a diferença entre elas, estaremos indiretamente comparando as duas populações. Por exemplo, poderíamos proceder um experimento em que um grupo receberia uma droga (grupo tratado), enquanto outro grupo nada receberia (grupo controle). O efeito do tratamento aplicado seria verificado pela comparação dos dois grupos. Nesses casos, o **teste t** seria indicado para tal comparação salientando que a variável em análise teria que apresentar os dados em distribuição normal ou aproximadamente normal. O teste t para duas amostras independentes ocorre quando as amostras possuem o mesmo tamanho, mas não pertencem ao mesmo tratamento ou não há comparação entre antes e depois (RODRIGUES, 2010).

Tabela 6 - Valores experimentais encontrados para as amostras 1 a 13 referentes aos compósitos de PP / bagaço de malte / argila organofílica

Mistura	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio-padrão (J/m)
1	31,5	2,2
2	34,9	2,4
3	16,8	1,4
4	27,7	1,1
5	32,5	3,0
6	31,9	4,6
7	26,0	1,1
8	26,5	2,2
9	29,2	4,2
10	28,4	2,6
11	30,2	3,5
12	23,8	0,8
13	24,9	1,4

Fonte: O autor, 2021.

Para a geração da superfície de resposta a partir do planejamento de misturas, todos os dados experimentais do ensaio de resistência ao impacto (valores encontrados para todos os seis corpos de prova ensaiados de cada mistura) foram inseridos na rotina de cálculo do programa MINITAB® 18. Partiu-se do modelo cúbico completo (ver Equação 4) e adotou-se o método de ajuste do modelo denominado *eliminação backward*.

Uma vez que a Equação 4 possui 10 termos a serem encontrados ( $a, b, c, \dots, j$ ), a ideia é que o método da eliminação regressiva (*eliminação backward*) possa começar o ajuste com todos os termos potenciais no modelo e ir removendo os termos menos significativos em cada etapa da rotina de cálculo. O programa cessa o ajuste quando todas as variáveis que estão no modelo têm os valores-p menores ou iguais ao valor do alfa de remoção especificado (MINITAB, 2021).

Na regressão, os valores-p baixos indicam termos estatisticamente significativos. A "redução do modelo" refere-se à prática de incluir todas as preditoras que sejam candidatas ao modelo e, em seguida, remover sistematicamente o termo com o valor-p mais alto, um a um, até que reste apenas preditoras significativas (MINITAB, 2021).

Escolhemos ainda para a obtenção da melhor equação de ajuste: a condição de termos forçados (termos que são mantidos no modelo independentemente de seus valores-p) para  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ ; e, o alfa de remoção de 0,05. Após quatro passos iterativos, os coeficientes que foram encontrados para o modelo ajustado encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos coeficientes do modelo cúbico completo para a geração da superfície de resposta do comportamento da resistência ao impacto dos compósitos PP/BM/AO

Termo	Codificação	Coefficiente	Valor-p	EP do Coef.*
Polipropileno (PP)	$x_1$	30,93	-	1,12
Bagaço de malte (BM)	$x_2$	- 469	-	106
Argila organofílica (AO)	$x_3$	228	-	86,9
PP * BM	$x_1x_2$	544	0,000	131
PP * BM * AO	$x_1x_2x_3$	-10.374	0,000	2.331
PP * BM <sup>2</sup> * AO	$x_1x_2^2x_3$	65.794	0,000	11.914

Nota: O erro padrão do coeficiente mede o grau de precisão com que o modelo estima o valor desconhecido do coeficiente. O erro padrão do coeficiente é sempre **positivo**. Use o erro padrão do coeficiente para medir a precisão da estimativa do coeficiente. Quanto menor o erro padrão, mais precisa é a estimativa.

Fonte: O autor, 2021.

De acordo com MINITAB (2021), o modelo que é escolhido é aquele que têm valores de R-quadrado ajustado e R-quadrado predito mais altos. Essas estatísticas são criadas para evitar um problema central com o R-quadrado comum - ele aumenta toda vez que é adicionado uma preditor e pode induzir na especificação de um modelo excessivamente complexo.

O R-quadrado ajustado aumenta apenas se o novo termo melhorar o modelo mais do que seria esperado se fosse um acaso e pode diminuir com preditores de baixa qualidade. O R-quadrado predito é uma forma de validação cruzada e pode diminuir. A validação cruzada determina o quanto o modelo é generalizável para outros conjuntos de dados através do particionamento dos atuais dados (MINITAB 2021).

Os coeficientes encontrados na Tabela 7 permitiram construir um modelo matemático cujo ajuste revelou  $r^2(\text{aj.}) = 64,21\%$  e  $r^2(\text{pred.}) = 61,43\%$ . Assim, as conclusões que puderam ser extraídas das análises das Tabelas 6 e 7 foram:

- A adição isolada de bagaço de malte ao polipropileno, particularmente em concentrações mais próximas ao limite máximo imposto ( $x_{bm} \rightarrow 0,20$ ), gera um efeito adverso na resistência ao impacto. Mesmo com a presença de agente compatibilizante,

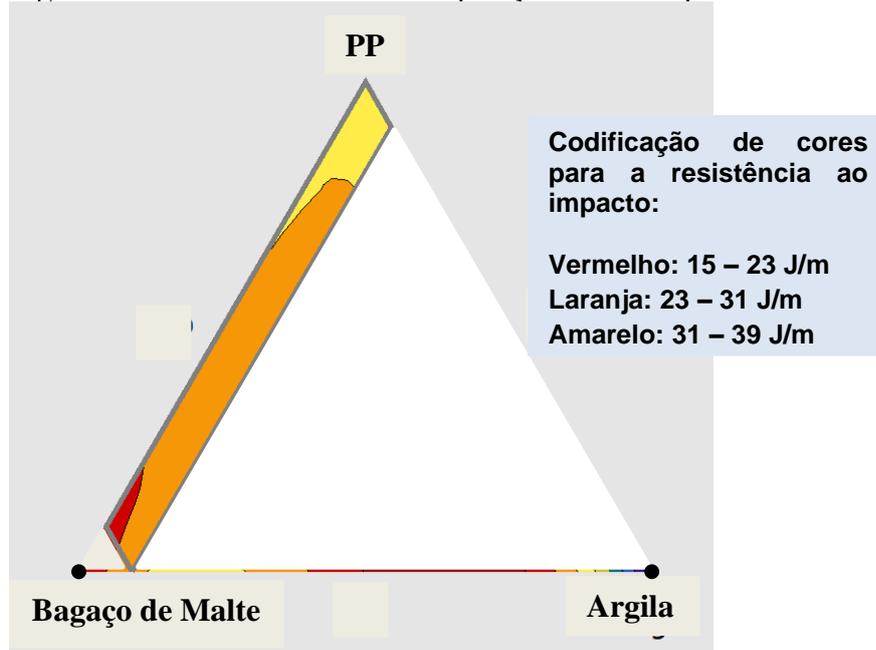
o resíduo orgânico parece não demonstrar caráter de carga de reforço quando incorporado ao termoplástico. O valor negativo do coeficiente do termo  $x_2$  corrobora com o observado;

- A adição isolada de argila organofílica, por sua vez, resultou em melhora no desempenho mecânico de resistência ao impacto. O elevado valor positivo para o coeficiente do termo  $x_3$  ratifica a ação potencialmente reforçante da carga; e,
- As misturas que tiveram adição tanto de bagaço de malte como de argila organofílica produziram, em geral, compósitos de desempenho inferior. Uma melhoria de desempenho foi encontrada quando a quantidade de bagaço foi mantida no patamar mínimo. O elevado valor negativo do coeficiente  $x_1x_2x_3$  indica que não houve efeito sinérgico das cargas para o reforço da matriz de PP.

A Figura 30 apresenta as curvas de nível da superfície de resposta gerada pelo modelo matemático encontrado na Tabela 7. Observe que representamos apenas as curvas contidas na sub-região de interesse.

A Figura 30 traduz visualmente as nossas observações. Na região em amarelo encontram-se os maiores valores de energia para a resistência ao impacto. Em tal região estão contidas as misturas de PP apenas com a argila organofílica. Ao mesmo tempo, na estreita região em vermelho encontram-se misturas de PP apenas com o bagaço de malte. Local onde os menores valores de resistência ao impacto foram detectados – faixa de 15 a 23 J/m. A extensa região em laranja apresenta valores intermediários de resistência ao impacto (23 a 31 J/m) e cobre essencialmente as amostras onde temos incorporado ao PP tanto o bagaço quanto a argila.

Figura 30- Curvas de nível de composições dos compósitos PP / BM / AO



Nota: O parâmetro de resposta para a geração foi a resistência ao impacto dada unidades de energia.metro<sup>-1</sup>.

Fonte: O autor, 2021.

Utilizando a ferramenta denominada *otimizador de resposta* do programa MINITAB® 18 foi encontrado que o compósito PP / AO com proporções 0,98 e 0,02, respectivamente, é o indicado para produzir a melhor resistência ao impacto, a qual foi estimada em 34,9 J/m ± 0,7 J/m. Concluímos, então, que dentro das condições experimentais adotadas nesta Dissertação, não foi indicado o uso de bagaço de malte para fins de reforço, ou seja, o resíduo da cervejaria provavelmente serve apenas como carga de recheio.

O termo adesão é utilizado para especificar a atração entre substâncias, ou seja, a existência de forças atrativas entre átomos e superfícies. O conceito aplicado ao contexto dos compósitos estruturais está relacionado a alguns fatores (LEVY NETO e PARDINI, 2006);

- A presença de grupos funcionais na carga;
- Orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas do reforço;
- Arranjo geométrico do reforço; e,
- Conformação molecular e constituição química da matriz.

Segundo Ribeiro (2014), a presença de grupos hidrofílicos confere polaridade em fibras naturais, enquanto matrizes poliméricas como, por exemplo, o polipropileno, são essencialmente hidrofóbicas. O polipropileno é uma matriz de baixa receptividade que

apresenta uma baixa tensão superficial, baixa polaridade e pouca disponibilidade de moléculas para a realização de ligações químicas (LEVY NETO e PARDINI, 2006; RIBEIRO, 2014).

Alguns tratamentos vêm sendo utilizados em compósitos reforçados por fibras naturais a fim de melhorar a adesão, tratamentos como mercerização<sup>5</sup>, tratamento com ácidos, permanganato e peróxido. Há ainda a adição de agentes de acoplamento ou adesão, estes agentes têm como objetivo interagir com a fibra por ligações covalentes ou interações do tipo ácido-base (FLORINDO, 2017).

Luz *et al.* (2006) realizaram um estudo sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. Os autores determinaram que as características sinérgicas dos materiais dependem das características iniciais do reforço e da matriz. Em testes de resistência mecânica, o comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e matriz, ligação entre fibra e matriz e orientação das fibras.

Uma vez que o bagaço de malte utilizado nesta Dissertação não sofreu nenhum tratamento químico, apenas os tratamentos físicos convencionais (lavagem, moagem e peneiramento), é possível especular que a simples incorporação do agente de acoplamento (polietileno de alta densidade graftizado anidrido maleico) não tenha gerado a necessária adesão entre a carga orgânica de natureza celulósica e a matriz termoplástica de PP. Desta maneira, o efeito deletério sobre a propriedade de resistência ao impacto pode ser justificada pela falta de adesão conveniente nos compósitos em que o bagaço de malte esteve presente, particularmente aqueles onde a quantidade aproximou-se do limite superior ( $x_{bm} \rightarrow 0,20$ ). Por sua vez, a carga de argila organofílica, pela própria natureza nanométrica, certamente encontrou melhores condições de adesão à matriz polimérica e, por conseguinte, permitiu um desempenho melhor na propriedade mecânica.

### 3.2.2 Análise microscópica da superfície de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto

A fim de investigar a qualidade da adesão carga – matriz e corroborar os dados experimentais de resistência ao impacto, a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi conduzida. A região de fratura dos corpos de prova, na fronteira do entalhe, foi

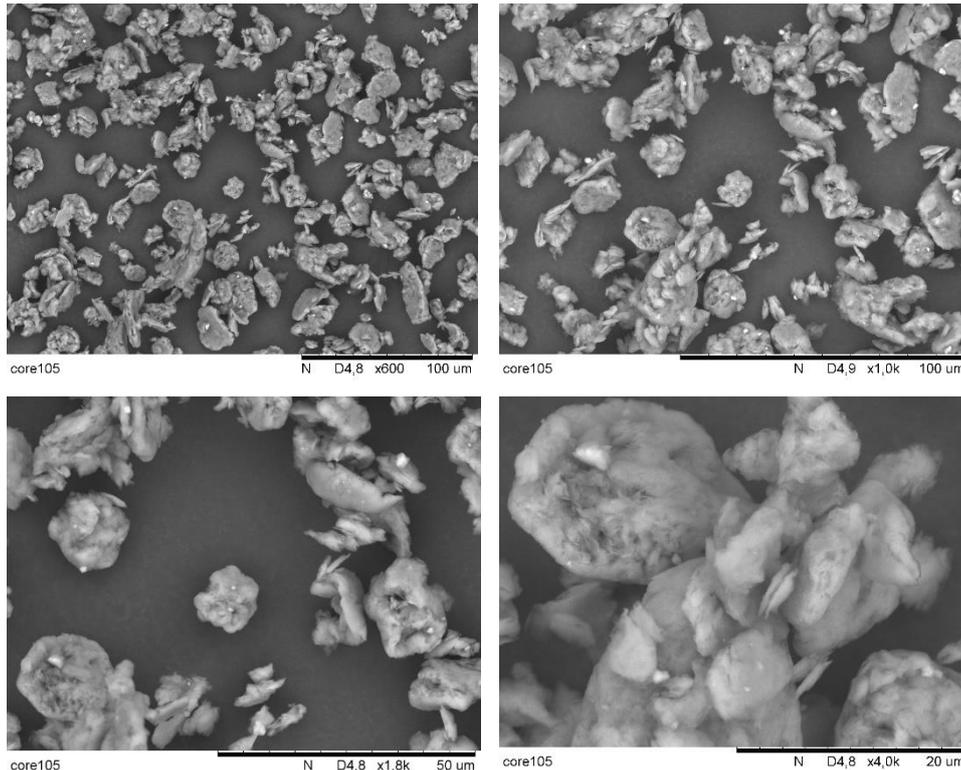
---

<sup>5</sup>**Mercerização** é um tratamento para fios e tecidos de algodão que resulta em fios ou tecidos com uma aparência lustrosa e os fortalece. O processo é aplicado a materiais celulósicos como o algodão ou o cânhamo. Fonte: [https://pt.wikipedia.org/wiki/Mercerizaçã](https://pt.wikipedia.org/wiki/Merceriza%C3%A7%C3%A3o)

analisada para que a característica do mecanismo de propagação de trinca, assim como à qualidade da dispersão e distribuição da carga na matriz termoplástica pudesse ser feita.

Na Figura 31 apresentamos fotos de MEV da carga de argila organofílica. Nas demais figuras, as fotos de MEV dos corpos de prova são apresentadas. A propagação da trinca em todas as fotos deve ser analisada na posição vertical, orientação de cima para baixo.

Figura 31- Foto de MEV dos aglomerados das partículas de argila organofílica



Nota: Ampliações de x600, x1.000, x1.800 e x4.000.

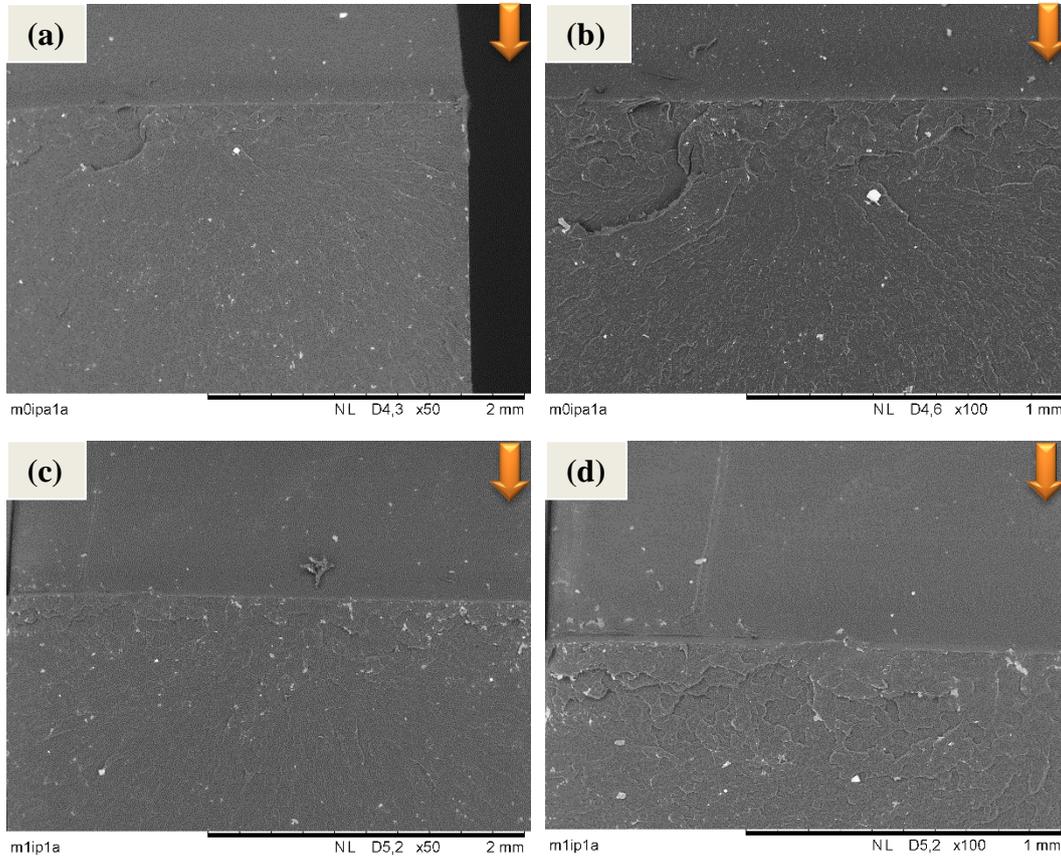
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 31 revela, em diferentes ampliações, o aspecto da carga de argila utilizada. Pode ser visto que a argila revela característica similar à do bagaço de malte, ou seja, apresenta a tendência à formação de aglomerados de formato irregular. No entanto, a textura da superfície da argila parece ser inegavelmente distinta da textura do resíduo de cervejaria – veja a Figura 23.

Na Figura 32 são apresentadas as fotos de MEV das misturas 0 e 1. Ambas as misturas não possuem cargas presentes, o que as diferencia é a adição de agente compatibilizante e óleo de semente de uva na mistura 1. Embora tenha sido discutida a existência de um melhor desempenho mecânico da mistura 1 na seção 3.2.1, não há diferenças

relevantes perceptíveis nas superfícies de fratura dos corpos de prova, pois o aspecto visual em ambas é bastante similar.

Figura 32- Superfícies de fratura dos corpos de prova das misturas 0 e 1

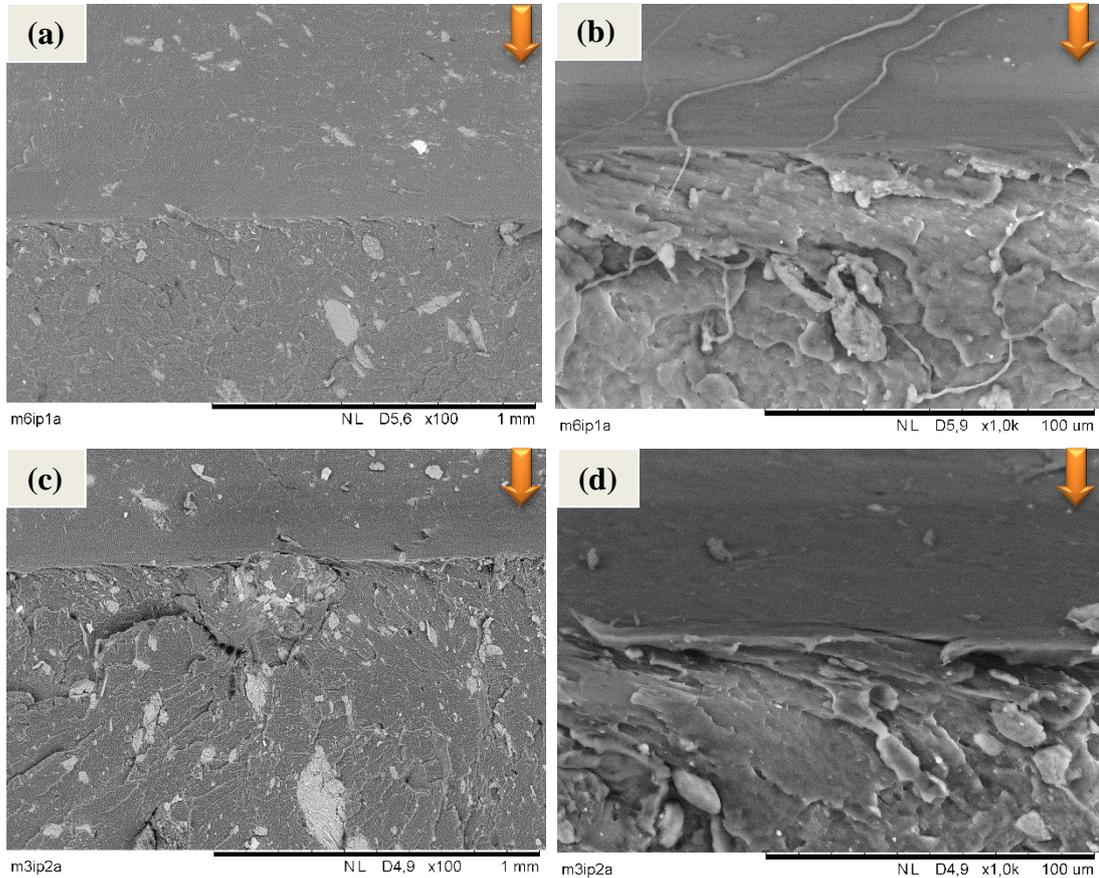


Nota: Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 0 (*a* e *b*) e 1 (*c* e *d*). Aumentos de x50 e x100. A trinca propaga-se de cima para baixo, conforme indicado pela seta laranja.

Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 33 são apresentadas as microscopias da superfície de fratura dos compósitos 6 e 3, as quais contém apenas o bagaço de malte (BM) como carga e em teores de 10 g/100 g de mistura e 20 g/100 g de mistura, respectivamente. É claramente observado que a incorporação do resíduo cervejeiro produz uma superfície de fratura bastante heterogênea. Os aglomerados de BM são visíveis nas fotos e descolam-se da matriz termoplástica deixando-a microporosa. Esta falta de adesão efetiva carga – matriz facilita a propagação da trinca e reflete-se na diminuição da propriedade, pois a carga não auxilia na dissipação da energia e, portanto, não impõe resistência ao processo de fratura.

Figura 33 - Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 6 e 3

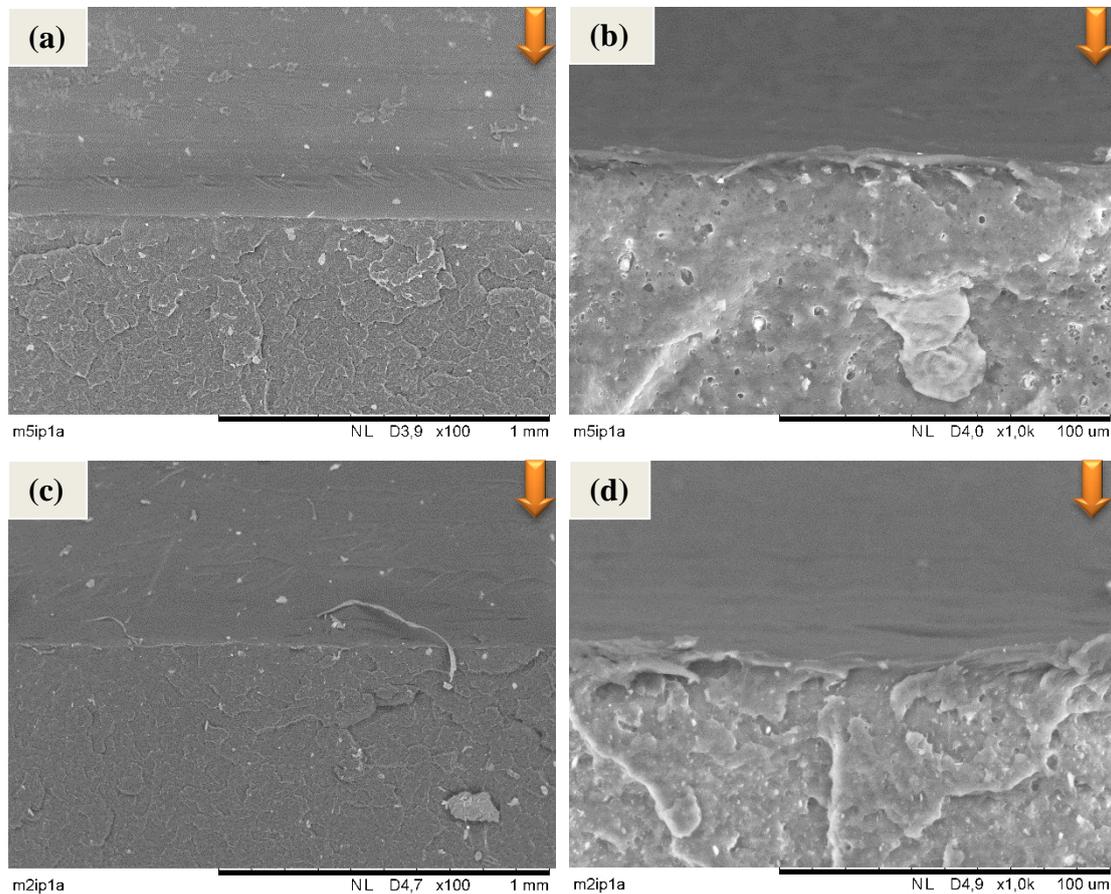


Nota: Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 6 (a e b) e 3 (c e d). Aumentos de x100 e x1000. A trinca propaga-se de cima para baixo, conforme indicado pela seta laranja.

Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 34 apresentamos as microscopias referentes aos compósitos 5 e 2, os quais contêm somente a argila organofílica (AO) como carga em teores de 1 g/100 g de mistura e 2 g/100 g de mistura, respectivamente. Embora as superfícies exibam irregularidades, a carga de argila, por sua característica nanométrica e por sua adição em baixo teor, não produz aglomerados significativos como os vistos para o BM através da Figura 33. Há alguma microporosidade presente na matriz termoplástica, porém isso não afeta de forma significativa o desempenho dos compósitos, conforme o que discutimos na seção 5.2.1.

Figura 34 - Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 5 e 2



Nota: Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 5 (*a* e *b*) e 2 (*c* e *d*). Aumentos de x100 e x1000. A trinca propaga-se de cima para baixo, conforme indicado pela seta laranja.

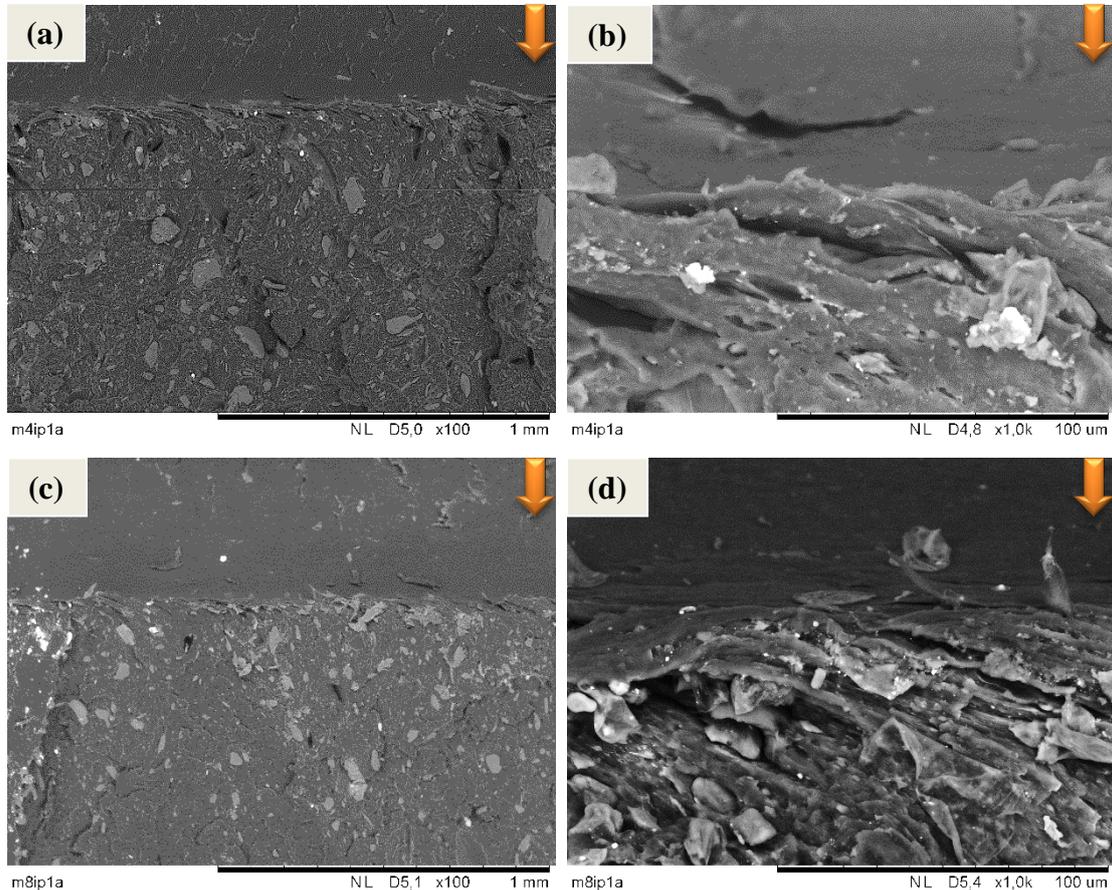
Fonte: O autor, 2021.

Na Figura 35 são apresentadas as fotos de MEV das superfícies de fratura dos compósitos 4 e 8, os quais contém quantidades variadas de bagaço de malte (20 g/100 g de mistura e 10 g/100 g de mistura, respectivamente). Por sua vez, a quantidade de argila organofílica foi mantida fixa em ambos os casos na quantidade máxima projetada pelo planejamento de misturas, ou seja, em 2 g/100 g de mistura.

É bastante nítida a falta de sinergismo entre as cargas. A adição de BM à matriz termoplástica, que já contém AO, produziu somente aumento das heterogeneidades na superfície de fratura com descolamento dos agregados de BM e a formação de extensos vacúolos. Desta forma, houve um comprometimento da microestrutura dos compósitos

PP/BM/AO, o que conduziu a propriedade de resistência ao impacto ficar restrita aos valores intermediários ilustrados nas curvas de nível da superfície de resposta da Figura 30.

Figura 35- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 4 e 8



Nota: Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 4 (*a* e *b*) e 8 (*c* e *d*). Aumentos de x100 e x1000. A trinca propaga-se de cima para baixo, conforme indicado pela seta laranja.

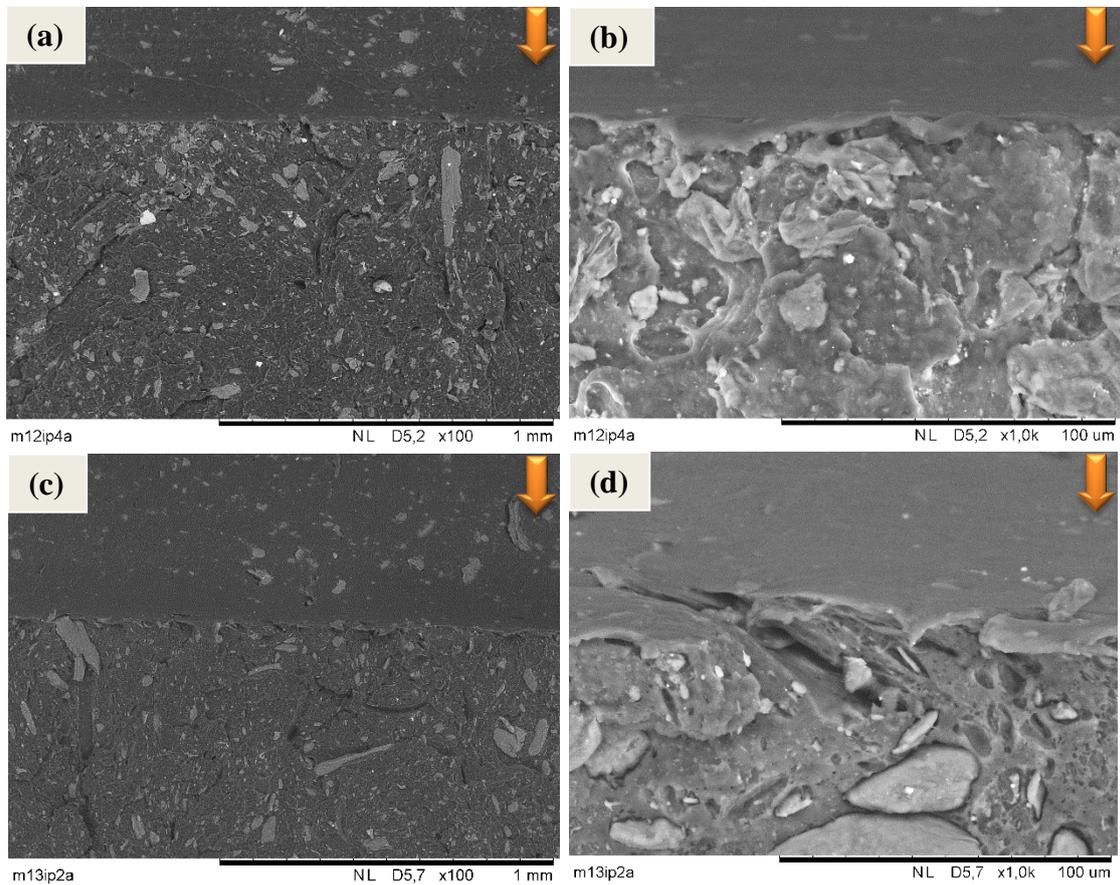
Fonte: O autor, 2021.

Finalmente, na Figura 36 são apresentadas as fotos de MEV das superfícies de fratura dos compósitos 12 e 13, os quais contém quantidades variadas de argila organofílica (0,5 g/100 g de mistura e 1,5 g/100 g de mistura, respectivamente). Por sua vez, a quantidade de bagaço de malte foi mantida fixa em ambos os compósitos no valor de 15 g/100 g de mistura.

Mais uma vez as fotos de MEV revelam que não houve sinergismo das cargas para a melhoria da propriedade mecânica de resistência ao impacto. A manutenção do resíduo de cervejaria em teor de 15 phr (15 g por 100 g de mistura) resultou em aglomerados que não apenas se destacam nas superfícies dos corpos de prova, mas que também revelam fraca adesão à matriz termoplástica com a presença de vacúolos resultantes do descolamento carga-matriz.

A presença da argila organofílica propiciou, ao menos, valores intermediários de resistência ao impacto para compósitos.

Figura 36- Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 12 e 13



Nota: Superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das misturas 12 (a e b) e 13 (c e d). Aumentos de x100 e x1000. A trinca propaga-se de cima para baixo, conforme indicado pela seta laranja.

Fonte: O autor, 2021.

## CONCLUSÃO

O resíduo de cervejaria, denominado bagaço de malte (BM), foi incorporado ao polipropileno (PP) comercial em conjunto com a argila organofílica (AO). O óleo de semente de uva e o agente compatibilizante (polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico) também foram usados para a obtenção dos diferentes compósitos. Após a caracterização do BM e o processamento das misturas PP/BM/AO, a propriedade mecânica de resistência ao impacto e a microscopia eletrônica de varredura permitiram concluir que:

- O bagaço de malte, a exemplo de outras cargas de natureza lignocelulósica (palha e bagaço de cana-de-açúcar, casca de café e outras), exibe um caráter hidrofílico relevante – comprovado pela análise de espectroscopia de infravermelho (IV). Desta maneira, há incompatibilidade entre BM e a matriz termoplástica cujo caráter é essencialmente hidrofóbico;
- A utilização de BM, sem quaisquer tratamentos químicos diretos, não permitiu que o resíduo desempenhasse qualquer ação reforçante. O planejamento de misturas executado nesta Dissertação revelou que um desempenho intermediário só é alcançado quando um teor reduzido de AO é adicionado. Pelas curvas de nível geradas ficou nítido que o uso de BM isolado, na verdade, diminuiu a resistência ao impacto do polipropileno;
- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) comprovou a falta de adesão relevante entre a carga de BM e a matriz termoplástica. O descolamento de aglomerados de BM e a formação de vacúolos certamente foram fatores preponderantes no efeito deletério sobre a propriedade mecânica.

Ficam como pontos positivos da investigação experimental:

- O aumento provável da biodegradação dos compósitos onde BM possa estar presente. Hipótese fundamentada em outras investigações experimentais similares encontradas na literatura; e,
- A conclusão de que o resíduo de cervejaria pode ser útil como carga de recheio, o que implica na redução de custos para a fabricação de artefatos e, ao mesmo tempo, garante um uso diferente daqueles comumente encontrados na literatura para BM.

## REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. 1<sup>ed</sup>. São Paulo: Editora Manole 2006.
- ASHBY, M., SHERCLIFF, H., CEBON, D. *Materiais, Engenharia, Ciência, Processamento e Projeto*. tradução da 2<sup>ed</sup>, Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.
- ATKINS, P., JONES, L., LAVERMAN, L. *Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 7<sup>ed</sup>, São Paulo: Bookman, 2018.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2<sup>ed</sup>-Editora da Unicamp, 2001.
- BORÉL, L. D. M. S. *Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Uberlândia, MG, 2018.
- BRASKEM. *Produtos*. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/>. Acesso em: Fevereiro de 2021.
- BRUST, L. A. C., ARAGÃO, A. P., BEZERRA Jr., P. S., GALVÃO, A., FRANÇA, T. N., GRAÇA, F. A. S., PEIXOTO, P. V. *Enfermidades associadas ao consumo de resíduos de cervejaria*. *Pesquisa Veterinária Brasileira*, v.35(12), p.956-964, dezembro, 2015.
- CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2<sup>ed</sup>, São Carlos, SP: Artliber 2006.
- CALLISTER Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 5<sup>ed</sup>, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CORDEIRO, L. G. *Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, PB, 2011.
- DEBOSSAM, P. P. S. *Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e cascas de café*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2016.
- DOS SANTOS, D. M., BUKZEM, A. L., DOS SANTOS, D. M., ASCHERI, D. P. R. – Extração e caracterização de polpa celulósica do bagaço de malte. In: 54<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA (54<sup>o</sup> CBQ), 03 a 07 de novembro, Natal, RN, 2014.
- FLORINDO, D. N. F. *Obtenção de compósitos com fibras naturais de bagaço de malte*. Trabalho de conclusão de curso II. Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Ponta Grossa, PR, 2017.

GONÇALVES, L. C., BORGES, I., FERREIRA, P. D. S. *Alimentos para gado de leite*. FEPMVZ Editora, Belo Horizonte, MG, 2009.

G1. *Como nasce o malte que vai para sua cerveja*. Disponível em: <http://g1.globo.com/especial-publicitario/somos-todos-ervejeiros/noticia/2016/07/como-nasce-o-malte-que-vai-para-sua-erveja.html>. Acesso em: Fevereiro de 2021.

HOMINI LUPULO – *O que é puro malte?* Disponível em: <https://www.hominilupulo.com.br/o-que-e-puro-malte>. Acesso em: Fevereiro de 2021

INSTITUTO DA CERVEJA – *Afinal o que o lúpulo faz realmente na cerveja*. Disponível em: <https://www.institutodacerveja.com.br/blog/n145/dicas/afinal-o-que-o-lupulo-faz-realmente-na-erveja>. Acesso em: Fevereiro de 2021.

ISOLAPLAST. *Polipropileno (PP)*. Disponível em: <https://isolaplast.com.br/produto/polipropileno/>. Acesso em: Fevereiro de 2021.

KOTIC, H. G., OLIVEIRA, R. N., DEGLISE, X., SOUZA, N. D., BRITO, J. O. Fibras naturais e compósitos reforçados com fibras naturais: a motivação para sua pesquisa e desenvolvimento. *Revista Matéria*, v.23(3), p.1-7, 2019.

LEVY NETO, F., PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: Ciência e Tecnologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LUZ, S. M., GONÇALVES, A. R., DEL'ARCO Jr., A. P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana. *Revista Matéria*, v.11(2), p.101-110, 2006.

MATHIAS, T. R. S., MELLO, P. P. M., SERVULO, E. F. C. Caracterização de resíduos cervejeiros. XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (XX COBEQ), 19 a 22 de outubro, Florianópolis, SC, 2014.

MATOS, R. A. G. *Cerveja: Panorama do mercado, produção artesanal, e avaliação de aceitação e preferência*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, 2011.

MEGA, J. F., NEVES, E., ANDRADE, C. J. A produção de cerveja no Brasil. *Revista CITINO Ciência, Tecnologia, Inovação e Oportunidade*, v.1(1), p.34-42, outubro-dezembro, 2011.

MELLO, L. R. P. F., VERGÍLIO, R. M., MALI, S. Caracterização química e funcional do resíduo fibroso da indústria cervejeira. III SIMPÓSIO DE BIOQUÍMICA E BIOTECNOLOGIA (III SIMBBTEC), Londrina, PR, 2013.

MINITAB. *Visão geral de criar um experimento de mistura*. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/mixtures/create-mixture-design/before-you-start/overview/>. Acesso em: Fevereiro de 2021.

MILDEMBERG, A. N. *Obtenção de carvão ativado a partir de bagaço de malte e sua aplicação na remoção de azul de metileno*. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, PR, 2019.

PAIVA, L. B. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*. Vol. 54. N° 330, 2008.

POLYBRASIL. *Polipropileno (PP): Benefícios e aplicações*. Endereço eletrônico: <https://www.polybrasil.com.br/polipropileno-pp/>. Consulta em: Fevereiro de 2021.

RECH, K. P. M., ZORZAN, V. *Aproveitamento de resíduos da indústria cervejeira na elaboração de cupcake*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Francisco Beltrão, PR, 2017.

RIBEIRO, K. C. *Obtenção de compostos de polipropileno com pectina cítrica*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, PR, 2014.

RODRIGUES, W. C. *Estatística Aplicada*. Creative Commons Licence, 8<sup>ed</sup> revisada e ampliada, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

ROSA, N. A., AFONSO, J. C. A química da cerveja. *Química Nova na Escola*, v.37(2), p.98-105, maio, 2015.

SCHEFFER, R. C., DIAS, E. N., LEMES, B. K., LEMOS, A. J. Processo produtivo da cerveja tipo Pilsen. VII ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL (VII EEPA), 11 a 13 de novembro de 2013.

SCREW BREWER – *Saccharomyces uvarum*. Disponível em: <https://www.thescrewybrewer.com/p/yeast-in-your-beer.html>. Acesso em: Fevereiro de 2021

SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3(2), p.26-35, 2008.

SILVA, A. M., OLIVEIRA, R. L., RIBEIRO, O. L., BAGALDO, A. R., BEZERRA, L. R., CARVALHO, S. T., ABREU, C. L., LEÃO, A. G. Valor nutricional de resíduos da agroindústria para alimentação de ruminantes. *Comunicata Scientiae*, v.5(4), p.370-379, 2014.

WIKIPEDIA. *Saccharomyces cerevisiae*. Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Saccharomyces\\_cerevisiae](https://en.wikipedia.org/wiki/Saccharomyces_cerevisiae). Acesso em: Fevereiro de 2021.

ZANATA, A. M. *Influencia Do Tratamento Térmico E Do Tipo De Reforço Nas Propriedades De Compósitos A Base De Ligas De Alumino Óbitos Via Metalurgia Do Pó*. Dissertação De Mestrado, Programa De Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia De Materiais – PGCEM – Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, 2007

WIKIPEDIA – *Saccharomyces cerevisiae* Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Saccharomyces\\_cerevisiae](https://en.wikipedia.org/wiki/Saccharomyces_cerevisiae). Acesso em Fevereiro de 2021