



Instituto Federal de Brasília

Campus Gama

Curso Superior de Licenciatura em Química

SANDY CHAVES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)
REFORÇADOS COM FIBRA NATURAL DE BAGAÇO DE MALTE**

Brasília- DF

2022

SANDY CHAVES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)
REFORÇADOS COM FIBRA NATURAL DE BAGAÇO DE MALTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química, do Instituto Federal de Brasília- *Campus* Gama, a ser utilizado como requisito parcial obrigatório para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientador(a): Dra. Adriana Linhares Drummond

Brasília-DF

2022

CIP — Catalogação na Publicação

S586d Silva, Sandy Chaves da
Desenvolvimento e caracterização espectroscópica e térmica de compósitos de poli (álcool vinílico) reforçados com fibra natural de bagaço de malte / Sandy Chaves da Silva ; orientação Profa. Dra. Adriana Linhares Drummond. — Brasília, 2022.

79 f.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Linhares Drummond.
Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação — Licenciatura em Química) — Instituto Federal de Brasília, Campus Gama, 2022.

1. Compósito. 2. PVA. 3. Bagaço de malte. I. Drummond, Adriana Linhares, orient.
II. Título.

CDU

SANDY CHAVES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E
TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE POLI (ÁLCOOL VINÍLICO)
REFORÇADOS COM FIBRA NATURAL DE BAGAÇO DE MALTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Licenciatura em Química, do Instituto
Federal de Brasília-*Campus* Gama, a ser utilizado
como requisito parcial obrigatório para obtenção do
título de Licenciada em Química.

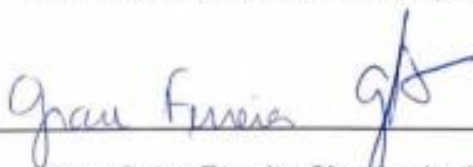
Aprovada em:11/02/2022

BANCA EXAMINADORA



Dra. Adriana Linhares Drummond– Orientadora

Instituto Federal de Brasília- *Campus* Gama



Dra. Grace Ferreira Ghesti – Avaliadora

Universidade de Brasília- IQ/UnB



Dra. Nizamara Simenremis Pereira– Avaliadora

Instituto Federal de Brasília- *Campus* Gama

Dedico este trabalho à minha mãe Rosângela Chaves que sempre acreditou no meu potencial, aos meus irmãos, Marcus, Karoline e Yasmin e à minha avó Eunice (*in memoriam*), com todo o meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo dessa jornada.

À minha mãe, que nunca deixou que eu me esquecesse da minha capacidade e sempre se orgulhou de cada conquista.

Aos meus irmãos, por acreditarem em mim e se espelharem na minha dedicação.

À minha família, que me incentivou nos momentos difíceis e compreenderam a minha ausência enquanto eu me dedicava à realização de mais um sonho.

À minha avó (*in memoriam*), por sua fé e orações durante os seus anos de vida.

À minha amiga e orientadora, Prof^a. Dra. Adriana Linhares Drummond pelo apoio durante todo o curso e em especial neste trabalho. Por toda a troca de experiências, risadas, conselhos, compreensão, disponibilidade, zelo e por sua amizade.

Aos meus queridos amigos e companheiros de curso, Edgar Monteiro, Thiago Henrique, Fernanda Marcondes, Lycia Katarina, Taylor Drummond e Sidclei Leandro, por prestarem todo o apoio necessário para a conclusão deste curso, por todas as trocas, boas conversas, apoio e a sincera amizade. Em especial ao meu querido amigo Michael Muller, por toda sua paciência, disponibilidade, cumplicidade e auxílio.

Aos meus orientadores de projetos e pesquisas, Prof^o. Dr. Rodrigo Fleury Brandão, Prof^a. Dra. Adriana Linhares Drummond, Prof^a. Dra. Grace Ferreira Ghesti e Prof^a. Dra. Aline Auxiliadora Tireli Miranda, por confiarem no meu trabalho e por me ensinarem com tanta dedicação e paciência.

Ao Dr. Rafael Werneburg, um agradecimento especial, pelas análises termogravimétricas e todo o apoio e disponibilidade durante os projetos ao longo do curso e em especial neste trabalho.

Ao corpo docente do curso de Licenciatura em Química por todo profissionalismo, competência e dedicação durante todos os anos de graduação.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília, por toda estrutura e qualidade de ensino, apoio financeiro e amparo.

A Universidade de Brasília, em especial o laboratório LaBCCERva.

A banca, pela disponibilidade de avaliar esse Trabalho de Conclusão de Curso.

"Os meus olhos têm a fome do horizonte".

Raimundo Fagner & Zeca Baleiro

RESUMO

Com a grande quantidade de resíduos plásticos que são descartados diariamente e mau manejo, a busca por alternativas biodegradáveis vem crescendo, a fim de minimizar os impactos ambientais causados pela não reciclagem eficiente e a difícil decomposição desses materiais. Os compósitos de poli (álcool vinílico) reforçados com fibras naturais de bagaço de malte apresentaram potencial para seu uso como plástico biodegradável. O bagaço de malte é um dos principais resíduos do setor cervejeiro, e é composto por 70 % de fibras e 20% de proteína. Para o desenvolvimento dos compósitos, foram empregados pré-tratamentos físico-químicos ao procedimento experimental, tais como: secagem, moagem, peneiramento, polpação e branqueamento. Os filmes foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Microscopia Óptica. As análises térmicas apontaram que os tratamentos empregados no bagaço de malte proporcionaram uma interação entre a matriz e a fibra. Entretanto, os dados de FTIR indicaram que não se trata de interação química. As análises mostraram também que houve remoção de hemicelulose e lignina do bagaço, mesmo que parcialmente, estruturas que provavelmente dificultam a interação entre as fases.

Palavras-chave: Compósitos; PVA; Bagaço de Malte.

ABSTRACT

With the large amount of plastic waste that is discarded daily and poor management, the search for biodegradable alternatives has been growing in order to minimize the environmental impacts caused by not recycling efficiently and the difficult decomposition of these materials. The composites of poly (vinyl alcohol) reinforced with natural fibers of malt bagasse showed potential for use as biodegradable plastic. Malt bagasse is one of the main residues of the brewing industry, and is composed of 70% fiber and 20% protein. For the development of the composites, physicochemical pre-treatments were employed to the experimental procedure, such as: drying, milling, sieving, pulping and bleaching. The films were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG) and Optical Microscopy. The thermal analyses pointed out that the treatments employed on the malt bagasse provided an interaction between the matrix and the fiber. However, the FTIR data indicated that this is not a chemical interaction. The analyses also showed that there was removal of hemicellulose and lignin from the bagasse, even if partially, structures that probably hinder the interaction between the phases.

Keywords: Composites; PVA; Malt Bagasse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figuras

- 1 — Estrutura do Polietileno (PE) (adaptado). ¹⁴
- 2— Estrutura da Borracha Sintética SBR. ¹⁴
- 3 — Representação esquemática de homopolímeros e copolímeros. ¹⁵
- 4 — Variações das cadeias poliméricas. ¹³
- 5 — Esquema de síntese do PVA. ²³
- 6—Estrutura do PVA a) totalmente hidrolisado e b) parcialmente hidrolisado ²⁴
- 7 — Resina poliéster insaturada. ²⁵
- 8 — Representação das possíveis combinações em compósitos de matriz cerâmica, metálica e polimérica. ²⁸
- 9— Representação da estrutura de biomassas lignocelulósicas (adaptado)³¹
- 10 — Estrutura da celulose. ³
- 11 — Dados do setor cervejeiro. ⁴¹
- 12 — Resumo do processo de produção da cerveja. ⁴¹
- 13 — Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (adaptado). ⁵³
- 14 — Reação química do branqueamento com peróxido de hidrogênio. ⁶⁴
- 15 — Estufa.
- 16 — Moedor de disco.
- 17 — Peneira.
- 18 — Fotografia de: BM (a); BMP (b); BMB (Etapa I) (c); BMB(Etapa II) (d).
- 19 — Estrutura da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) ⁷⁵
- 20 — Espectros infravermelho do BM, BMP e BMB.
- 21 —Curvas TG (a) e DTG (b) do BM, BMP e BMB.
- 22 — Estrutura do poli (álcool vinílico), PVA. ⁸⁷
- 23 —Filme de PVA (a); compósitos de PVA/BM25 (b); PVA/BM50 (C); PVA/BM75 (d).

- 24 — Filmes ampliados em microscópio: PVA/BM25 (a);PVA/BM50 (b);
PVA/BM75 (c).
- 25 — Espectro Infravermelho do BM, PVA, PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75.
- 26 —Curvas TG (a) e DTG (b) BM, PVA, PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75.
- 27 — Filme de PVA (a); compósitos de PVA/BMP5 (b); PVA/BMP10 (c); PVA/BMP25 (d); PVA/BMP50(e); PVA/BMP75 (f).
- 28 — Filmes ampliados em Microscópio óptico: PVA/BMP5 (a); PVA/BMP10 (b);
PVA/BMP25 (c); PVA/BMP50 (d); PVA/BMP75 (e).
- 29 — Espectro Infravermelho do BM, PVA, PVA/BMP5, PVA/BMP10, PVA/BMP25,
PVA/BMP50 e PVA/BM75.
- 30 —Curvas TG (a) e DTG (b) BMP; PVA; PVA/BMP5; PVA/BMP10; PVA/BMP25;
PVA/BMP50; PVA/BMP75.
- 31 — Filmes:PVA (a); PVA/BMB5 (b); PVA/BMB10 (c); PVA/BMB25 (d); PVA/BMB50 (e).
- 32 — Filmes ampliados em Microscópio Óptico: PVA/BMB5 (a); PVA/BMB10 (b);
PVA/BMB25 (c); PVA/BMB50 (d).
- 33 — Espectro Infravermelho do: BMB; PVA; PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25;
PVA/BMB50.
- 34 — Curvas TG (a) e DTG (b) BMB; PVA; PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25;
PVA/BMB50.
- 35 — Espectro Infravermelho do: PVA/BM50; PVA/BMP50; PVA/BMB50;
- 36 — Curvas TG (a) e DTG (b) PVA/BM50; PVA/BMP50; PVA/BMB50.

LISTA DE TABELAS

Tabelas

- 1 — Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BM
- 2 — Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BMP
- 3 — Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BMB
- 4 — Dados das análise de caracterização do bagaços de malte
- 5 — Principais bandas de FTIR dos espectros de BM, BMP e BMB
- 6 — Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BM, BMP e BMB
- 7 — Principais bandas dos espectros de BM, PVA e dos compósitos PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75
- 8 — Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BM, PVA, e dos compósitos PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75
- 9 — Principais picos dos espectros de BM, filme de PVA e dos compósitos PVA/BMP5; PVA/BMP10; PVA/BMP25; PVA/BMP50 e PVA/BMP75
- 10 — Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BMP, filme de PVA, e dos compósitos PVA/BMP5, PVA/BMP10, PVA/BMP25, PVA/BMP50 e PVA/BMP75
- 11 — Principais picos apresentados nos espectros de BMB, filme de PVA e dos compósitos PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25; PVA/BMB50
- 12 — Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BMB, PVA, e dos compósitos PVA/BMB5, PVA/BMB10 e PVA/BMB50
- 13 — Principais picos apresentados nos espectros de PVA/BM50, PVA/BMP50 e PVA/BMB50
- 14 — Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) de PVA/BM50, PVA/BMP50 e PVA/BMB50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BM	Bagaço de Malte
BMP	Bagaço de Malte Polpado
BMB	Bagaço de Malte Branqueado
SBR	Borracha Sintética
mol/L	Concentração molar
h	Horas
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
(M)	Massa Molar
mL	Mililitros
min	Minutos
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
cm ⁻¹	Número de onda
PE	Polietileno
PVA	Poli(álcool vinílico)
(X _n)	Polimerização
pH	Potencial de hidrogênio
v/v	Razão volume e massa
s	Segundos
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
(M ₀)	Unidade Repetitiva

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Polímeros	18
3.1.2 Poli(álcool vinílico), PVA	22
3.2 Compósitos	24
3.3 Fibras Naturais	26
3.4 Biomassa	28
3.5 Cerveja	29
3.5.1 O Setor Cervejeiro	29
3.5.2 Etapas da Fabricação	30
3.5.3 Bagaço de Malte	31
3.6 Pré-tratamento do Bagaço de Malte	32
3.6.1. Secagem	33
3.6.2 Moagem	33
3.6.3 Polpação	34
3.6.4 Branqueamento	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 Materiais	35
4.1.1 Reagentes	35
4.1.2 Equipamentos	36
4.2 Procedimento Experimental	36
4.2.1 Pré-Tratamento do Bagaço de Malte	36
4.2.1.1 Pré-Tratamento Físico	37
4.2.1.1.1. Secagem	37
4.2.1.1.2. Moagem	38
4.2.1.1.3. Granulometria	38
4.2.1.2 Pré-Tratamento Químico	39
4.2.1.2.1. Polpação (Etapa I)	39
4.2.1.2.2. Branqueamento do BMP (Etapa II)	39
4.2.1.2.3. Branqueamento (Etapa III)	39

4.2.2	Preparação dos Compósitos	40
4.2.3	Caracterizações Físico-Químicas do Bagaço de Malte	42
4.2.3.1.	Umidade	42
4.2.3.2.	Cinzas	42
4.2.4	Caracterização do Filme de PVA e dos Compósitos Obtidos	43
4.2.4.1.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.2.4.2.	Termogravimetria (TG)	43
4.2.4.3.	Microscopia Óptica	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65
7.1	Conclusões	65

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento das políticas de sustentabilidade, a ciência e a tecnologia voltaram seus olhares para o desenvolvimento de produtos passíveis de reciclagem, reutilização e biodegradação, envolvendo principalmente a área dos polímeros, uma vez que eles são responsáveis por grande parte do lixo do planeta. Estudos relacionados com obtenção de polímeros, blendas poliméricas e compósitos têm se mostrado uma alternativa no desenvolvimento de novos materiais orientados nesse sentido, melhorando suas propriedades ou substituindo materiais já existentes.^{1, 2}

Algumas estratégias são aplicadas para tratar a grande quantidade de resíduos plásticos que são descartados diariamente, são elas: incineração, reciclagem, aterros sanitários e biodegradação, sendo a última uma alternativa promissora na questão do descarte de plásticos. De acordo com Fehine³, estamos vivendo o início de uma era que podemos chamar de era dos plásticos biodegradáveis, que são os plásticos que se decompõem naturalmente no meio ambiente pela ação de microrganismos. A demanda por polímeros biodegradáveis vem aumentando a cada ano, mas a produção deles representa menos de 0,1% da produção de todo o plástico sintético. Metade de todos os produtos plásticos que hoje poluem o mundo foram criados após o ano 2000. De todos esses plásticos, mais de 75% de seu total já foram descartados.⁴ Com isso, apesar do crescimento, a tecnologia dos polímeros biodegradáveis não consegue acompanhar a demanda por polímeros sintéticos. Daí, a importância dos estudos voltados para o desenvolvimento de tais tecnologias.

As aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis normalmente requerem melhorias nas suas propriedades mecânicas. Uma alternativa para isso, é o desenvolvimento de compósitos, que são materiais heterogêneos, multifásicos, compostos por uma fase contínua (matriz, representada pelo polímero em compósitos poliméricos) e uma descontínua (componente estrutural, reforço ou carga).⁵ O uso de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais promove o desenvolvimento autossustentável gerando fonte de renda e a otimização na geração de resíduos, uma vez que as fibras provêm de fontes renováveis.⁶

O bagaço de malte, um dos principais resíduos do setor cervejeiro, é composto por 70 % de fibras e 20% de proteína. Estima-se que para cada 100 L de cerveja, 14 a 20 Kg de bagaço de malte sejam produzidos no setor, sendo um volume considerável neste nicho.^{7, 8} Com essa grande geração de resíduos, rotas são criadas para dar destino adequado e que apresentem custo benefício viável para o setor industrial. O bagaço de malte é destinado em grande maioria para alimentação animal, entretanto, alternativas vêm sendo estudadas, como criação de novos produtos e geração de energia, que beneficiem a produção de cerveja e, conseqüentemente, o meio ambiente.^{9, 10}

A utilização do bagaço de malte como reforço para compósitos poliméricos, utilizando-se como matriz um polímero biodegradável como o poli (álcool vinílico), PVA, constitui-se como uma tentativa de obtenção de um novo material polimérico biodegradável, dando ainda uma nova destinação para um resíduo do setor cervejeiro.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento e caracterização espectroscópica e térmica de um compósito de poli (álcool vinílico), PVA, reforçado com fibras do bagaço do malte oriundo da indústria cervejeira, visando a obtenção de um material biodegradável com propriedades térmicas e mecânicas otimizadas.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar o pré-tratamento do bagaço de malte (moagem e peneiramento; polpação e branqueamento);
- Caracterizar o bagaço de malte após o pré-tratamento por análise de umidade e cinzas; espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG);
- Preparar os compósitos PVA/ bagaço de malte, PVA/bagaço de malte polpado e PVA/bagaço de malte branqueado;
- Caracterizar os compósitos obtidos por FTIR, TG, DTG e microscopia ótica;
- Avaliar a influência do pré-tratamento do bagaço de malte nas propriedades dos compósitos;
- Avaliar a porcentagem polímero/bagaço que melhor atende o objetivo proposto.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Polímeros

Polímeros são moléculas orgânicas com massa molar média da ordem de 10^4 a 10^6 g/mol que apresentam uma grande quantidade de unidades moleculares repetidas, chamadas de meros, ao longo de sua cadeia, ou seja, são macromoléculas formadas pela união de pequenas moléculas denominadas monômeros.¹¹ Os polímeros podem ser classificados de acordo com sua origem; número de monômeros; método de preparação; estrutura química; encadeamento; configuração dos átomos; taticidade da cadeia polimérica; fusibilidade; comportamento mecânico e cristalinidade.^{11, 12}

De acordo com a sua origem, os polímeros podem ser classificados como naturais e sintéticos ou artificiais. Polímeros naturais são aqueles encontrados na natureza e que não apresentam interferência humana através de processos de transformação. Já os polímeros sintéticos ou artificiais, como são conhecidos, são aqueles produzidos por processos laboratoriais, mesmo que seja a transformação de produtos naturais, em grande maioria, para atender uma escala industrial.¹³

Quanto ao número de monômeros, os polímeros podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros. Quando o polímero é constituído por apenas um tipo de monômero, ele é denominado homopolímero, como é o caso do Polietileno (PE) (Figura 1); e os que apresentam mais de um tipo de monômero, são denominados como copolímeros, podendo-se citar como exemplo, a borracha sintética SBR (Figura 2), formada pelos monômeros estireno e butadieno.¹⁴

Figura 1: Estrutura do Polietileno (PE) (adaptado)¹⁴

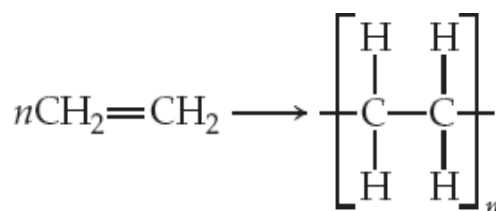
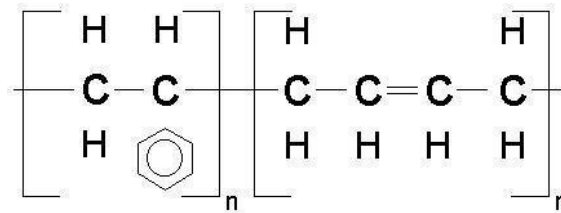
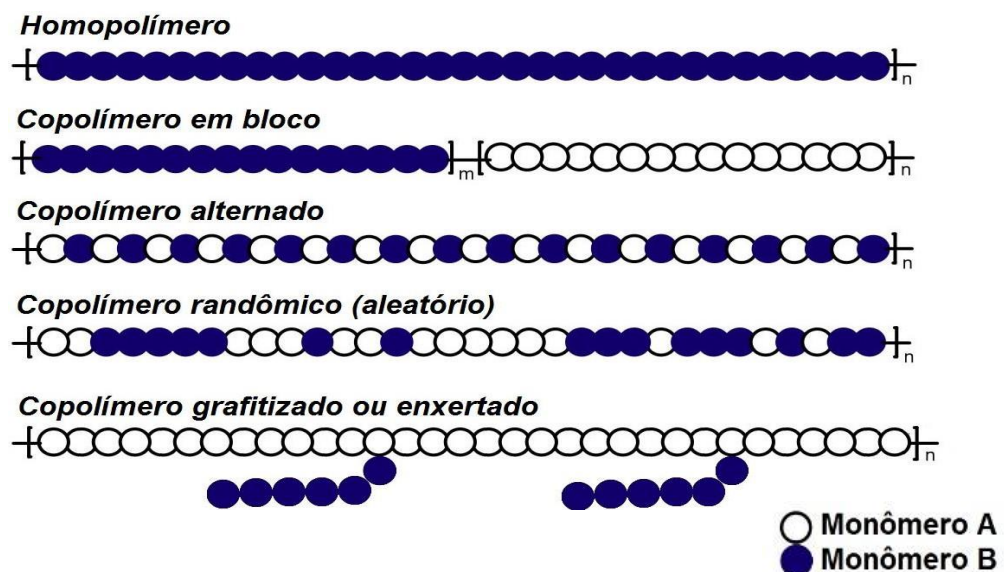


Figura 2: Estrutura da Borracha Sintética SBR¹⁴



A copolimerização de dois ou mais polímeros pode resultar nas seguintes estruturas: aleatórios ou ao acaso, alternado, em bloco ou bloqueado e graftizado ou enxertado, conforme pode-se observar na Figura 3.^{11, 12} Os copolímeros aleatórios ou randômico são aqueles que não apresentam uma sequência definida de disposição dos diferentes tipos de monômeros. Nos alternados, os diferentes monômeros se apresentam de maneira alternada; enquanto os em bloco, apresentam grandes sequências de um determinado monômero e alternam com outra grande sequência de outro monômero. Os graftizados se ligam à cadeia de um homopolímero por ligação covalente.^{13, 14, 15}

Figura 3: Representação esquemática de homopolímeros e copolímeros¹⁵

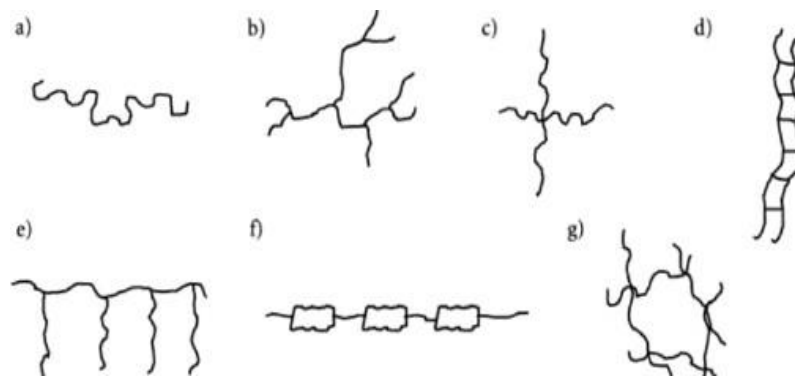


As moléculas de um polímero estão dispostas de forma com que os monômeros se arranjam um após o outro. Suas cadeias podem apresentar variações em relação

a forma com que os monômeros se repetem ao longo de sua cadeia. A cadeia é linear quando os monômeros estão dispostos de forma contínua; se há existência de ramificações laterais, o polímero é chamado de ramificado ou não-linear; os polímeros conhecidos como ramificados em estrela apresentam ramificações em formato de vários braços que partem de um mesmo ponto central; quando aparentam ter estrutura em formato de escada, são denominados como escalar; e existem também os polímeros com cadeias semi-escalar, graftizado ou enxertado e os reticulares que formam uma espécie de rede em sua estrutura como pode-se observar na Figura 4.

13, 14

Figura 4: Variações das cadeias poliméricas. a) linear; b) ramificado ou não-linear; c) ramificados em estrela; d) escalar; e) semi-escalar; f) graftizado ou enxertado; g) reticulares. ¹³



O parâmetro que define o número de monômeros que constituem a macromolécula é o Grau de Polimerização (X_n). Já a massa molar (MM) de um polímero é o produto da massa molar da unidade repetitiva (M_0) pelo grau de polimerização.¹⁴

$$MM = X_n \cdot M_0 \quad \text{Equação 1}$$

Conforme ao método de preparação, os polímeros podem ser classificados como polímeros de adição e polímeros de condensação. Polímeros de adição são aqueles nos quais não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Já os polímeros de condensação são aqueles em que há a eliminação de moléculas de baixo peso molecular. Polímeros naturais como a celulose e amido são

considerados polímeros de condensação uma vez que é possível imaginar sua síntese a partir da eliminação da água. ¹⁴

Analisando a estrutura química dos polímeros, eles podem ser classificados em dois grandes grupos: os polímeros de cadeia carbônica e os polímeros de cadeia heterogênea, que são aqueles que possuem outros átomos constituindo a cadeia principal. ¹³

Quanto ao encadeamento da cadeia polimérica, os monômeros podem ser incorporados à cadeia em crescimento dos seguintes modos: *cabeça-cauda*, *cabeça-cabeça* e *cauda-cauda*, que são adições regulares. Mas pode também ocorrer a adição irregular, envolvendo os dois tipos de modo descontrolado. Vale ressaltar que a regularidade das sequências interfere de forma importante nas propriedades dos polímeros. ¹³

A configuração dos átomos na cadeia polimérica pode apresentar configurações *cis* e *trans* e sua taticidade pode ser do tipo isotático, sindiotático ou atáticos. ^{11, 12}

De acordo com as características de fusibilidade e solubilidade os polímeros são subdivididos em: termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos têm como principal característica a possibilidade de serem fundidos várias vezes, o que os tornam passíveis de reciclagem. Eles constituem a maior parte dos polímeros comerciais. Já os termorrígidos não podem ser fundidos várias vezes. Após estarem prontos, não permitem modificações e apresentam característica rígida e frágil. Já de acordo com a cristalinidade os polímeros podem ser classificados como semicristalinos e amorfos e essa característica influencia nas propriedades ópticas dos polímeros. ^{11, 12}

Avaliando o comportamento mecânico, podem-se classificar os polímeros como plásticos, elastômeros e fibras. Algumas propriedades mecânicas dos polímeros são interessantes para o estudo de novas tecnologias, como: a alta flexibilidade, resistência a impactos, baixas temperaturas que influenciam em um menor custo no processamento e a adição de carga que diminui o custo do material e aumenta sua resistência mecânica. ^{11, 12}

Como os polímeros são divididos em plásticos, fibras e elastômeros,¹¹ logo todos os plásticos são polímeros e não é necessário muito esforço para encontrar algum objeto de plástico ao nosso redor. A verdade é que esse material é versátil, econômico e permite inúmeras inovações em formatos, cores e propriedades, o que o torna acessível à população. Apesar dessas vantagens, seu ciclo de vida é muito longo e alguns materiais nunca se degradam, como as garrafas plásticas de politereftalo de etileno (PET), enquanto os plásticos biodegradáveis levam até 180 dias para que sofram o processo de compostagem, portanto, seu acúmulo em determinados ambientes produz poluentes persistentes, que levarão à complexidade ecológica do sistema. Essas complicações podem afetar organismos terrestres e aquáticos.¹⁶ As tartarugas marinhas, por exemplo, confundem sacolas plásticas com medusas e as engolem. Olhando para os problemas causados pelo manuseio impróprio de plásticos, é necessária uma medida eficiente para evitar tais transtornos. No entanto, a medida mais viável atualmente é a reciclagem, mas a proporção de reciclagem para a quantidade de plástico é muito baixa. Portanto, a produção de plásticos biodegradáveis apresenta grande potencial como forma de minimizar essa problemática.^{16, 17}

Para que a biodegradação ocorra, é necessário olhar, além dos parâmetros biológicos, os parâmetros físicos envolvidos no processo, a composição química da água, do ar e do solo. A biodegradabilidade não é o resultado de uma simples ação de microrganismos, de maneira que as condições nas quais eles atuam devem ser consideradas. No Brasil, estão sendo desenvolvidos plásticos biodegradáveis que se degradam em contato com a água ou a terra e são produzidos com matérias-primas provenientes da cana-de açúcar, milho, trigo e batata. Esses materiais são considerados ecologicamente corretos.^{16, 17}

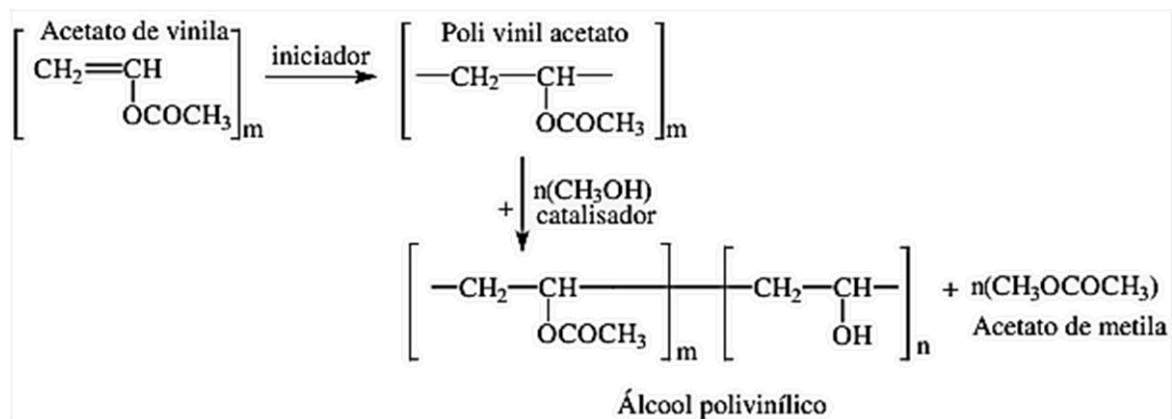
3.1.2 Poli(álcool vinílico), PVA

O uso do PVA é enorme na indústria, isso porque suas propriedades, tais como boa resistência a solventes, caráter adesivo, elevada biocompatibilidade, biodegradabilidade e sua resistência à passagem de oxigênio, o tornam um polímero único e com inúmeras possibilidades de utilizações. É um dos poucos polímeros

semicristalinos solúveis em água e com boas características interfaciais e mecânicas. Atualmente, sua utilização maior é em processamento de papel e fibras, sendo também uma importante matéria-prima para filmes. ^{18,19}

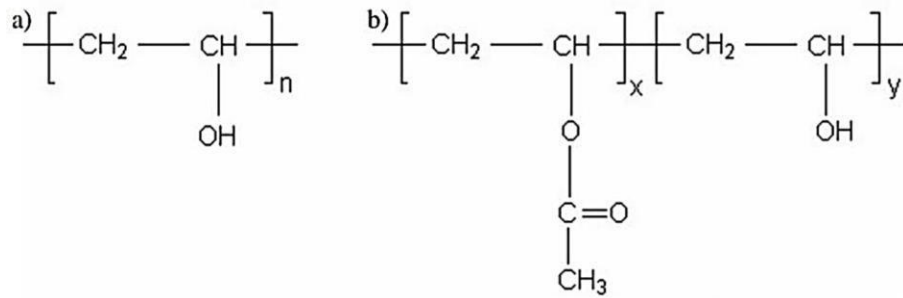
Esse polímero tão versátil foi obtido pela primeira vez em 1924 por Herrman e Haehnel através da hidrólise do poli acetato de vinila (Figura 5) que é a forma de obtenção comercial utilizada até hoje. As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. O seu peso molecular é determinado pelo grau de polimerização que pode ser de baixa polimerização ou alta polimerização. O PVA pode ser produzido com níveis de hidrólise entre 70% e 100%, os quais representam a porcentagem de grupos de acetato convertidos em grupos alcoólicos no polímero. ²⁰

Figura 5: Esquema de síntese do PVA ²³



No PVA completamente hidrolisado, há a formação de fortes ligações, intra e intermoleculares, entre o hidrogênio e os grupos hidroxilas, impedindo assim sua solubilidade em água, razão pela qual o PVA completamente hidrolisado é insolúvel a frio. Já no PVA parcialmente hidrolisado os grupos acetato residuais, que são hidrófobos, enfraquecem as ligações inter e intramoleculares dos grupos hidroxila vizinhos, com isso a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade do PVA em água. Além disso, o efeito da temperatura na solubilidade está associado à quebra das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. O aumento da temperatura diminui as forças das ligações intra e intermoleculares e a solubilidade aumenta. ^{21, 22}

Figura 6: Estrutura do PVA a) totalmente hidrolisado e b) parcialmente hidrolisado ²⁴

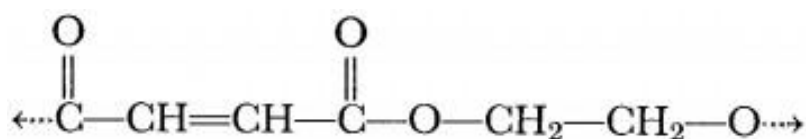


Com todas essas propriedades o PVA é utilizado em diferentes áreas. Savaris²⁰ desenvolveu hidrogéis de quitosana e PVA reticulados com glutaraldeído para adsorção de corantes. Já Oliveira ²¹, desenvolveu um filme polimérico de poli (álcool vinílico) (PVA), carboximetilcelulose sódica (NaCMC) com atividade anti-inflamatória por meio da incorporação do fármaco ibuprofeno (IBU) para aplicação em feridas. Todas essas linhas de pesquisa nos mostram como o PVA pode ser de fato versátil, contemplando vários campos de estudos em diferentes tecnologias. Souza ²² desenvolveu concreto reforçado com fibras de PVA aplicado a pavimentos aeroportuários.

3.2 Compósitos

Compósitos são materiais compostos de duas ou mais fases com diferentes propriedades químicas. Eles estão presentes por toda parte e podem ser encontrados de forma natural, como por exemplo, nos ossos (colágeno), na madeira (fibras de celulose) e nas conchas dos moluscos (cristais de carbonato de cálcio), e também são encontrados de forma sintética, como a resina de poliéster insaturada reforçada com fibras de vidro (Figura 7), que é utilizada como base para produtos náuticos, veículos automotores, aeronaves, painéis de construção e dutos, dentre outras aplicações. ²⁵

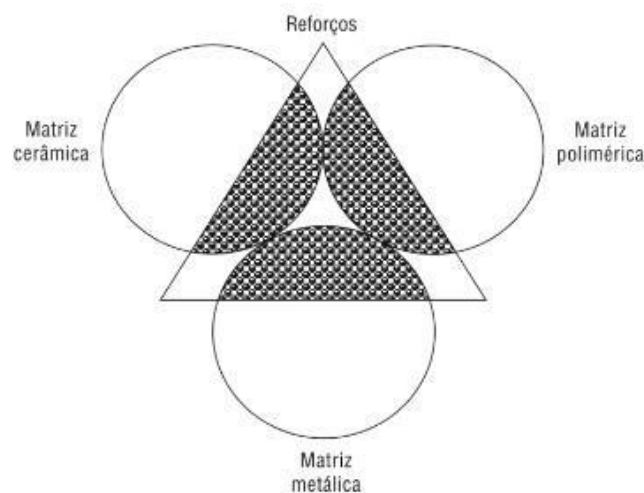
Figura 7 : Resina poliéster insaturada. ²⁵



Os compósitos são constituídos pela fase contínua (matriz), representando características termoplásticas e termofixa e pela fase dispersa (cargas), podendo ser fibrosa ou não fibrosa, orgânica ou inorgânica, ativa ou reforçante, inerte ou de enchimento. Suas propriedades dependem, então, das características individuais e composição de cada componente do compósito; do grau de interação entre as fases; da razão de aspecto e porosidade da carga; e do grau de mistura entre os componentes.^{25, 26}

A matriz de um compósito pode ser cerâmica, polimérica e metálica (Figura 8). O compósito de matriz polimérica é muito versátil e possui grande variedade, sendo subdividido em compósitos termorrígidos, termoplásticos e borrachas. Também podem ser classificados quanto sua forma física em e quanto ao material de reforço, que pode ser particulado e fibroso. Os reforços particulados não alteram tanto a propriedade do material, sendo mais utilizado para redução de custo de produção. Já os reforços fibrosos aumentam a resistência mecânica e a rigidez dos materiais.²⁷

Figura 8: Representação das possíveis combinações em compósitos de matriz cerâmica, metálica e polimérica²⁸



Nos compósitos reforçados com fibras, as fibras são os principais membros de solicitação mecânica, mas apesar de apresentarem uma alta resistência elas não podem ser empregadas isoladamente necessitando de uma matriz contínua suficientemente rígida para manter a forma e prevenir distorções. Com isso, a vizinhança da matriz mantém as fibras na localização e direção desejada, diminuindo danos recorrentes de altas temperaturas e umidade. Dessa forma, a matriz e as fibras

mantêm suas propriedades químicas e físicas individuais e produzem uma combinação de outras propriedades que não seriam possíveis com os materiais agindo separadamente. As fibras mais utilizadas como reforço em compósitos poliméricos, que possuem um reforço ou uma carga envolvida por uma matriz polimérica, são as fibras de carbono, vidro e fibras de aramida. A orientação e o volume das fibras utilizadas como reforço é um fator relevante nas propriedades dos compósitos poliméricos. Estes, por sua vez, apresentam um processamento relativamente simples e de baixo custo, quando comparado com as outras matrizes, pois não envolve necessariamente altas pressões e altas temperaturas. Logo, a matriz de um compósito representa a superfície final que determina a resistência, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. A rigidez, estabilidade, resistência tênsil e impacto do material são definidos pela fase dispersa. Com isso, os compósitos poliméricos logo tomaram lugar no mercado, tendo sua aplicação em diversas áreas como aeroespacial, automotiva, construção civil entre outros. ^{26, 27}

3.3 Fibras Naturais

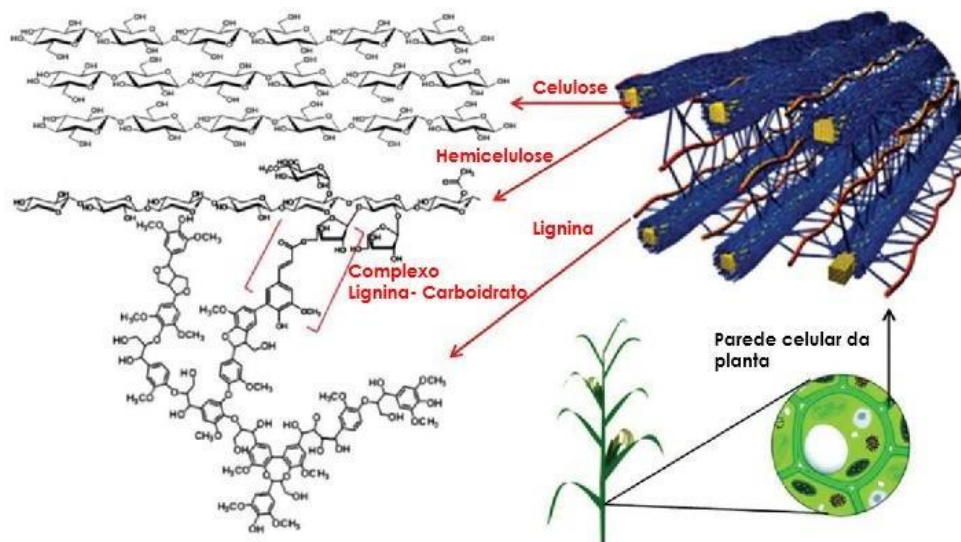
As fibras naturais ou fibras vegetais são constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina e, por essa razão, também são conhecidas como fibras celulósicas, ou ainda, fibras lignocelulósicas, levando em consideração que a maioria das fibras contém lignina, um polímero polifenólico natural. As propriedades das fibras dependem de fatores como: local, extração, idade da planta e condições do solo onde foram cultivadas. Possuem grande importância comercial, uma vez que podem ser aplicadas como reforço em materiais compósitos, na construção civil e como filtro para a retenção de metais pesados. ²⁸

Existe, no Brasil, uma grande variedade de fibras vegetais, com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas que podem ser originadas ou não de resíduos. O uso das fibras naturais é bastante amplo, indo de aplicações clássicas na indústria têxtil até a aplicação como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas, uma utilização mais recente deste material. Como reforço de polímeros termoplásticos, as fibras naturais melhoram as propriedades mecânicas, quando

comparado ao polímero puro, promovendo redução de custo do compósito associado à menor densidade do material. Por outro lado, o seu uso está restrito às matrizes poliméricas que possuem temperatura de processamento inferior à temperatura de degradação das fibras naturais. ^{28, 29, 30}

Mas ainda assim, apresentam inúmeras vantagens frente às fibras sintéticas, tais como: baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, baixa abrasividade e não toxicidade.

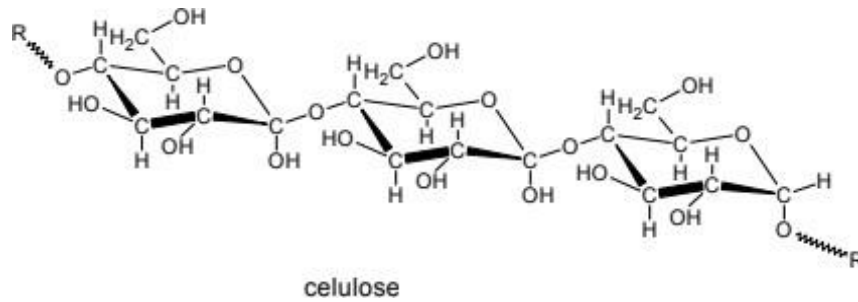
Figura 9: Representação da estrutura de biomassas lignocelulósicas (adaptado) ³¹



As fibras naturais apresentam uma estrutura hidrofílica incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, o que ocasiona aglomerados de fibras que prejudicam as propriedades dos compósitos. Além disso, com temperaturas acima de 160°C e na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo-oxidação levando-as ao escurecimento. Desta forma, as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos podem ser afetadas pelo processamento e pela temperatura na qual foi realizado. ³¹

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Figura 10), é encontrada em todos os vegetais, constituindo a membrana de suas células. É muito utilizada na fabricação de papel, de tecidos e como matéria-prima na fabricação da seda artificial, explosivos, colódio, celulóide, entre outros. ³

Figura 10 : Estrutura da celulose. ³



A hemicelulose é uma macromolécula formada por açúcares de 5 e 6 carbonos, e formam complexos entre seus carboidratos e a estrutura da lignina, ambos envolvendo as microfibras que se formam pelo encadeamento da celulose. Já a lignina contém o arranjo mais complexo dentre as estruturas citadas: seus componentes possuem interligações ramificadas de forma heterogênea de estruturas aromáticas. O alto teor de lignina nas biomassas, leva esse material aos processos de transformações mais elaborados, como os processos termoquímicos com o objetivo de romper a termo-resistência inerente a esse componente utilizando altas temperaturas. ³²

De acordo com Satyanarayana e colaboradores, apenas 12% dos grupos de pesquisa no Brasil realizam trabalhos com fibras lignocelulósicas. Com isso há uma dificuldade para identificar grupos de pesquisa com atuação contínua vinculada às empresas. ³³

3.4 Biomassa

A biomassa compreende os resíduos agroindustriais e a matéria orgânica provenientes de fontes vegetais ou resultantes de seu processamento. No Brasil, são produzidas grandes quantidades de biomassa na forma de resíduos agro-industriais e agro-florestais, como: cascas de café, cascas de arroz e soja entre muitos outros. Essas biomassas lignocelulósicas representam uma grande fonte de matéria-prima para processos de conversão térmica. As biomassas são compostas basicamente de

três componentes: a celulose, a hemicelulose e a lignina, que se encontram aproximadamente nas proporções de 30-50%, 15-35%, 10-20%, respectivamente.

O aproveitamento e reciclagem desses resíduos podem reduzir os problemas ambientais resultantes de sua disposição inadequada na natureza, agregar valor aos subprodutos da agroindústria e valorizar os recursos naturais ou culturais de determinada região. Sabe-se que anualmente são produzidos cerca de 220 bilhões de toneladas de material lignocelulósico no planeta e conseqüentemente associa-se à essa produção uma enorme quantidade de resíduos com elevado potencial energético.^{34, 35, 36}

A escolha por uma biomassa de elevada disponibilidade e baixo custo acarreta redução direta nos custos de processo. Em geral, tais resíduos são destinados à alimentação animal, porém outras aplicações são encontradas em outras áreas, tais como: material adsorvente; matéria-prima para produção de etanol, papel e produtos químicos; conversão termoquímica; e suplemento na alimentação humana.^{37, 38, 39}

3.5 Cerveja

Cerveja é uma bebida proveniente da fermentação de mosto ou extrato de malte contendo levedura e a possível adição de lúpulo. Com isso, os grãos da cevada são os mais utilizados para cervejas, uma vez que possuem grande quantidade de amido e proteínas. Além disso, sua casca é insolúvel, o que permite que se forme uma camada de filtração para separação do mosto cervejeiro, diminuindo custos do processo.^{40, 41, 42}

A indústria da cerveja pode ser considerada uma das mais importantes atividades produtivas do nosso século. Apesar de milenar, o consumo da cerveja e, conseqüentemente, a sua produção, somente se tornaram mais expressivos entre as bebidas alcoólicas nos últimos 150 anos. Atualmente, pode-se dizer que seu consumo é globalizado e a participação do Brasil nesse mercado internacionalizado tem chamado a atenção de grandes empresas que atuam no setor. Atualmente, existem mais de 20 mil tipos de cerveja no mundo, variando-se a coloração, o sabor e o aroma

a partir dos ingredientes adicionados, além da formulação básica de água, malte, levedura e lúpulo, e suas condições de preparo.^{43,44}

3.5.1 O Setor Cervejeiro

Podemos levar em conta que o setor cervejeiro é um dos que mais empregam no Brasil com uma média de 2,7 milhões de postos de trabalho por ano de forma direta ou indireta. Uma estimativa aponta que a cada novo emprego no setor cervejeiro outros 52 são criados na cadeia produtiva e cerca de 3 milhões de postos de trabalho estão relacionados com a produção de bebidas frias. Segundo a Associação Brasileira da Indústria da Cerveja - Cerv Brasil, o setor cervejeiro está diretamente conectado com o desenvolvimento do país, sendo responsável por 1,6% do PIB brasileiro, além de ser o mais importante no mercado sul-americano e um dos maiores do mundo.⁴¹

Outro ponto a ser analisado é o forte aumento do consumo de cervejas artesanais. No Distrito Federal, a primeira microcervejaria a ter permissão legal para vender seu produto nas principais lojas e empórios da cidade foi a Jinbeer Cervejaria Artesanal. Além dela, outras microcervejarias como Stadt Bier, Micro X e Corina, também desbravaram o setor.⁴¹

Uma grande cadeia produtiva acaba gerando uma grande quantidade de resíduos. O setor cervejeiro produz, para cada 100 litros do produto final, uma margem de 14 a 20 Kg de bagaço de malte, sendo esta quantidade bastante considerável no nicho industrial.⁴⁵

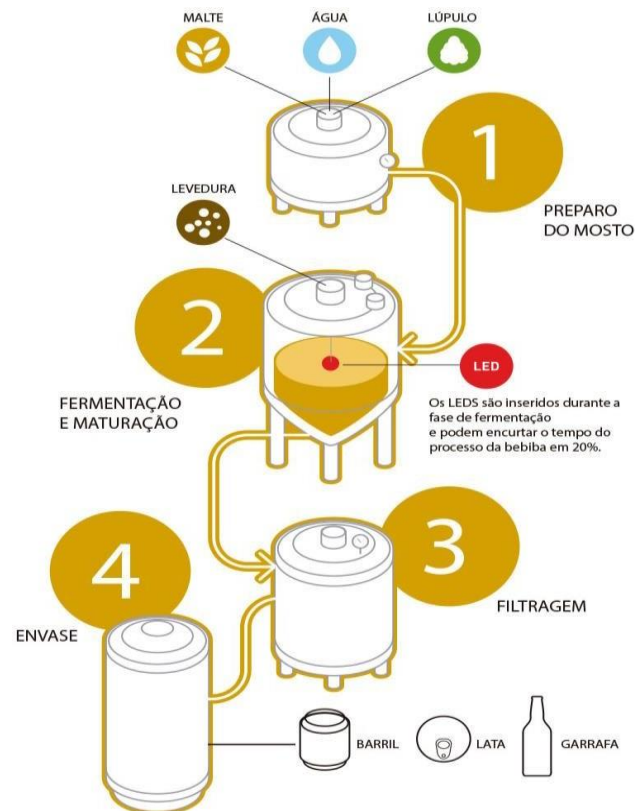
Figura 11 : Dados do setor cervejeiro nacional ⁴¹



3.5.2 Etapas da Fabricação

A produção da cerveja é baseada em etapas, são elas: a obtenção do malte, preparo do mosto, fermentação e maturação, filtração e envase. O processo que vai da mosturação à fervura, passando pela filtração é denominado de brasagem. A primeira etapa é o processo germinativo dos grãos do cereal escolhido, onde ocorre a hidratação do cereal para que as sementes possam germinar. Durante a germinação são produzidas várias enzimas que são características do malte. O malte é separado, por painéis vibratórios, em malte e radículas (formadas durante a germinação). As radículas são usadas na preparação de alimentos de animais e o malte finalizado é finalmente transportado para as indústrias cervejeiras para sua utilização. A mosturação consiste no cozimento do malte com a adição de água ao malte e adjuntos já moídos. A mistura é cozida e, durante o processo, o amido do malte é transformado em açúcar. O resultado é um líquido turvo e grosso, chamado de mosto. O mosto é filtrado e novamente fervido, na filtragem, o objetivo é separar o bagaço da cevada do líquido rico em açúcares. Desta etapa, sai a biomassa utilizada neste trabalho. Após esse processo, é adicionado o lúpulo que é o responsável pelo sabor amargo da cerveja. Logo após, o mosto é resfriado e segue para as etapas de fermentação e maturação, filtragem e envase. ^{46, 47, 48}

Figura 12: Resumo do processo de produção da cerveja ⁴¹



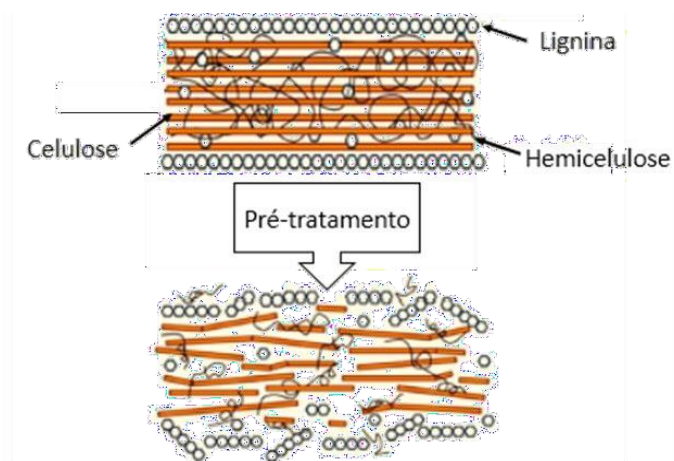
3.5.3 Bagaço de Malte

Estima-se que, a cada ano, são gerados cerca de 1 bilhão e 470 milhões de quilos de bagaço de malte, resíduo da produção de cerveja. Com essa grande geração de resíduos, alternativas devem ser criadas para que se possa dar destino adequado a ele, que apresentem custo-benefício viável para o setor industrial e que não agridam ao meio ambiente. Apesar do alto valor nutricional, a maioria das empresas acabam repassando o bagaço para outros setores, principalmente para a alimentação de animais, entretanto, novas alternativas que possam agregar valor a este resíduo vêm sendo estudadas. Algumas destas envolvem a criação de novos produtos e geração de energia, que poderiam beneficiar o próprio setor de produção de cerveja e, conseqüentemente, o meio ambiente.^{47, 49, 50} Outros trabalhos avaliaram o emprego do bagaço de malte na produção de carvão ativado e como bioissorvente para a remoção de corantes têxteis de soluções aquosas.^{51, 52}

3.6 Pré-tratamento do Bagaço de Malte

A etapa de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica tem por finalidades quebrar a estrutura cristalina da lignocelulose, alterar ou remover a hemicelulose e a lignina e aumentar a área superficial (Figura 13). Essas finalidades são atingidas com tratamentos físicos, como: secagem, moagem, peneiragem e tratamentos químicos como polpação e branqueamento.⁵³

Figura 13: Pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (adaptado)⁵³



Dessa forma, o pré-tratamento facilita a difusão e impregnação dos agentes químicos utilizados nas etapas seguintes do processamento uma vez que expõem as moléculas de celulose e hemicelulose, resultando em maior remoção de constituintes não celulósicos.⁵³

Existem diversos tipos de pré-tratamento, indo de pré-tratamento químico, incluindo pré-tratamentos ácidos, alcalinos ou oxidativos, e o pré-tratamento físico. Somente o pré-tratamento mecânico não pode ser usado como uma opção de pré-tratamento eficiente para o processamento de biomassa devido ao alto consumo específico de energia. É mais usado como uma etapa adicional antes dos pré-tratamentos físico-químicos. O pré-tratamento com NaOH é ideal em altas temperaturas e longo tempo de reação.^{54, 55}

3.6.1. Secagem

O teor de umidade do bagaço de malte pode variar de 70% a 90%. Um teor de umidade tão significativo como esse pode trazer problemas para o processamento desta biomassa, tais como dificuldade de transporte, sendo viável a destinação apenas para locais próximos ao qual a biomassa foi produzida; e probabilidade acelerada de degradação e proliferação microbiana, dificultando sua utilização e estudo. Com isso, a secagem é uma alternativa para assegurar as propriedades da biomassa e possibilitar sua utilização e armazenagem para demais aplicações.

No processo, o calor é transferido do ar para a biomassa por diferença de temperatura. A velocidade de secagem depende da temperatura, da umidade relativa e do fluxo de ar, do tempo de exposição a estas condições, do teor de água inicial e final e das características do material a secar. Logo a secagem de determinados alimentos tem como objetivo fornecer uma maior durabilidade ao produto, concentração de alguns nutrientes, considerando a possível perda de outros nutrientes, redução do volume do produto facilitando o transporte e economia do processo. ^{56, 57, 58}

3.6.2 Moagem

A moagem tem como finalidades diminuir o tamanho das partículas aumentando sua superfície de contato; obter partículas uniformes; e até mesmo melhorar a disponibilidade de nutrientes, podendo ser feita manualmente ou por equipamentos apropriados, como: moinho de discos, de rolos, de facas e martelos, de bolas e trituradores de mandíbulas, os quais se baseiam em forças de abrasão, compressão e impacto. ^{59, 60, 61}

3.6.3 Polpação

A polpação é uma das técnicas mais importantes para a conversão dos materiais lignocelulósicos e consiste em separar componentes (celulose, hemicelulose, lignina) da matéria-prima (biomassa lenhosa e resíduos agrícolas) para

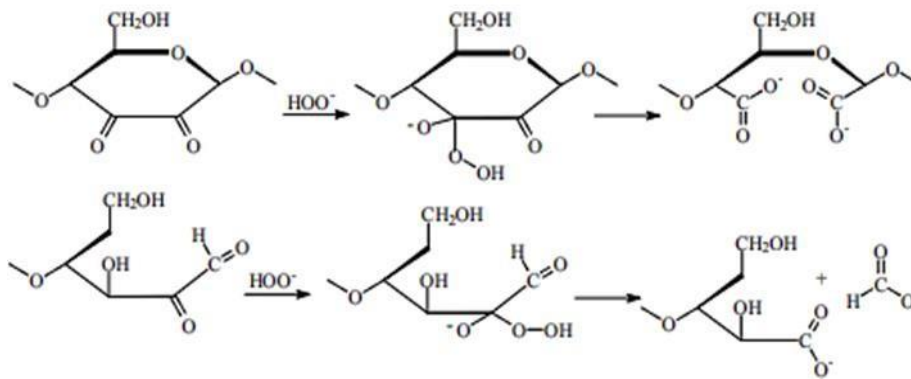
a obtenção principalmente da polpa celulósica. A produção de polpa celulósica tem como primeira etapa o cozimento. Nessa etapa, ocorrem as reações de degradação da lignina pela ação da solução empregada, a alta temperatura e pressão elevada. A dissolução da lignina permite a separação das fibras, assim, forma-se uma polpa de coloração marrom, constituída por celulose, uma fração de hemiceluloses e lignina residual. Em polpação alcalina, a estrutura das hemiceluloses é modificada, dentro de outras reações, pela degradação parcial dos seus grupos laterais. Estruturas contendo ácidos carboxílicos são encontradas em hemiceluloses e lignina. Para remover a lignina residual outro pré-tratamento é proposto, o branqueamento.^{62, 63}

3.6.4 Branqueamento

O branqueamento tem como principal objetivo melhorar as propriedades da polpa, causando uma remoção ou modificação das substâncias químicas responsáveis por proporcionar cor à polpa. O uso do branqueamento causa impacto importante no processo da utilização das polpas, tais como: minimizar a danificação das fibras, reduzir a perda de rendimento, abaixar o custo do processo e minimizar o impacto ambiental. Com isso o processo de branqueamento é dividido em diferentes estágios para maximizar a eficiência do processo.^{64, 65}

No branqueamento, a reação de deslignificação é mais rápida do que as reações de degradação dos polissacarídeos, assim, o processo de branqueamento é seletivo para a lignina, desde que esta esteja presente em quantidade mínima. Uma prática comum no estágio final do branqueamento é a utilização do peróxido de hidrogênio, uma vez que o peróxido de hidrogênio é um reagente nucleofílico que não tem efeito direto na degradação dos carboidratos da polpa. No entanto, em meio alcalino, o peróxido se decompõe gerando radicais livres que atuam no processo de deslignificação e degradação da polpa. No branqueamento com peróxido de hidrogênio, o íon hidroperóxido (HOO^-) é a espécie principal, que reage através de reação de adição nucleofílica às estruturas de quinonas e de enonas (Figura 14), produzindo hidroperóxido e, subsequentemente, intermediários instáveis de oxirano, que podem sofrer degradação, para produzir ácidos carboxílicos.^{64, 65}

Figura 14: Reação química do branqueamento com peróxido de hidrogênio.⁶⁴



Os reagentes que irão atuar no branqueamento da polpa são escolhidos levando em consideração a capacidade de branqueamento ou eficácia, custo e impacto ambiental. Com isso, um processo de branqueamento permite produzir polpas de boa qualidade e com uma agressão mínima ao meio ambiente.⁶⁵

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A seguir, são listados separadamente os materiais e os equipamentos utilizados nesta pesquisa.

4.1.1. Reagentes

- Hidróxido de sódio, marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda;
- Ácido fórmico, Marca Neon;
- Ácido acético, marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda;
- Peróxido de hidrogênio, marca Neon;
- PVA, marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda;
- Bagaço de Malte fornecido pelo Laboratório de Bioprocessos Cervejeiros e Catálise em Energias Renováveis - LaBCCERva no Instituto de Química da Universidade de Brasília IQ/UnB, oriundo de produção do tipo Pilsen 100% malte nacional, sem a adição de adjuntos de grãos de cevada cultivados no Paraná.

4.1.2. Equipamentos

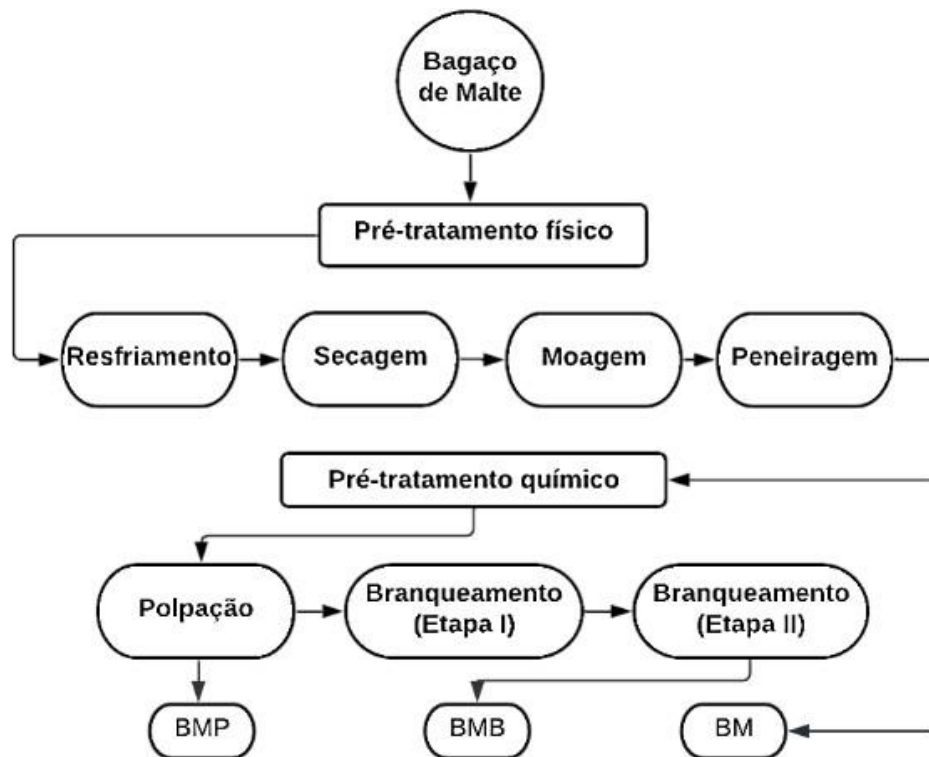
- Agitador magnético, marca Geral modelo SL-92;
- Analizador termogravimétrico, marca Shimadzu modelo DTG-60H;
- Banho maria, marca SOLAB modelo SL- 701;
- Centrífuga, marca Solab modelo SL-701;
- Determinador de umidade, Moisture Tester MT-C da marca Brabender;
- Estufa, marca Olidef modelo CF;
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier Spectrum Two, marca PerkinElmer;
- Microscópio óptico, marca SP Labor;
- Moedor de disco, marca Arbel;
- Mufla, marca Quimis;
- Peneira granulométrica, marca Cole-Parmer.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1. Pré-Tratamento do Bagaço de Malte

O bagaço de malte foi submetido a pré-tratamento físico e químico. O pré-tratamento físico foi realizado no LaBCCERva- IQ/UnB e consistiu na secagem, moagem e peneiragem do bagaço. Feito isso, o bagaço tratado fisicamente seguiu para o pré-tratamento químico, onde foi polpado e branqueado em duas etapas, como podemos observar no Fluxograma 1.

Fluxograma 1: Procedimento experimental do pré-tratamento físico-químico do BM.



Fonte: A autora

4.2.1.1 Pré-Tratamento Físico

4.2.1.1.1. Secagem

Após a coleta, logo após a retirada do mosto cervejeiro, o bagaço foi armazenado em ambiente refrigerado (-4°C) para sua conservação e posterior

tratamento. O processo de secagem desse bagaço, após armazenamento, foi realizado em estufa da marca Olidef modelo CF, à 100 °C por 24h.

Figura 15: Estufa.



Fonte: A autora

4.2.1.1.2. Moagem

As amostras secas foram trituradas em moedor de disco, marca Arbel no IQ/UnB. O produto foi moído várias vezes, até o bagaço atingir granulometria mínima em que o equipamento é capaz de moer, com objetivo de obter um reduzir o tamanho das fibras.

Figura 16: Moedor de disco.



Fonte: A autora.

4.2.1.1.3. Granulometria

Para obtenção de partículas homogêneas, realizou-se a peneiração do bagaço de malte. Para isso, foi utilizada a peneira granulométrica 710 *mesh*, com

abertura nas malhas de 0,0278 mm, da marca COLE-PARMER no IQ/UnB. O material obtido nessa etapa foi denominado de BM.

Figura 17: Peneira granulométrica.



Fonte: A autora

4.2.1.2 Pré-Tratamento Químico

4.2.1.2.1. Polpação (Etapa I)

O BM foi seco, moído, peneirado e submetido a tratamento alcalino empregando solução de hidróxido de sódio 2%, mantendo a relação líquido/sólido de 20/1 (v/m), durante 2 h a 90 °C sob agitação magnética. A mistura obtida foi resfriada em banho de gelo. Para separar o precipitado do sobrenadante, utilizou-se uma centrífuga da marca Solab, modelo SL-701. O resíduo sólido (polpa celulósica) foi lavado com água até pH neutro e o sobrenadante foi descartado. A polpa precipitada foi seca em estufa da marca GERAL, a 50 ± 5 °C por 48 h. O rendimento do processo de polpação foi determinado pela razão entre as massas, em base seca, antes e após o tratamento alcalino. O material obtido nessa etapa recebeu a denominação de BMP.

66, 67

4.2.1.2.2. Branqueamento do BMP (Etapa II)

A polpa submetida ao processo de polpação foi tratada com uma mistura de 20% de ácido fórmico, 20% de ácido acético e 7,5% de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (2:1:2) em banho-maria da marca SOLAB modelo SL- 701 a 90 °C por 1 hora e 30

minutos, em proporção de 1:10 (p/v). Posteriormente, a polpa foi filtrada em sistema de filtração a vácuo e lavada com água quente à 40 °C.^{68, 69}

4.2.1.2.3. Branqueamento (Etapa III)

A polpa obtida da etapa anterior foi tratada com 7,5% de H₂O₂ em solução de NaOH 4% na proporção de 1:10 (p/v), primeiro à temperatura ambiente por 30 minutos e depois, em banho-maria a 70 °C por 30 minutos. Posteriormente, a polpa foi lavada repetidamente com água destilada a quente para remover a lignina residual e seca em estufa a 50 ± 5 °C por 48 h. O material obtido nessa etapa recebeu a denominação de BMB.^{68, 69}

4.2.2. Preparação dos Compósitos

Os compósitos de PVA com BM, BMB e BMP foram obtidos por *casting* nas proporções de 0/100, 25/75, 50/50 e 75/25 (% em massa), conforme as tabelas 1, 2 e 3, após 2 h sob agitação magnética a 90 °C. O procedimento foi executado de acordo com o mostrado no Fluxograma 2. Os produtos obtidos foram depositados em uma panela com revestimento de teflon e levados para estufa a 50 ± 5 °C por 48 h ou até todo o filme se apresentar seco.⁷⁰

Tabela 1: Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BM.

AMOSTRAS	PVA	BM
PVA	100%	0%
PVA/BM25	75%	25%
PVA/BM50	50%	50%
PVA/BM75	25%	75%

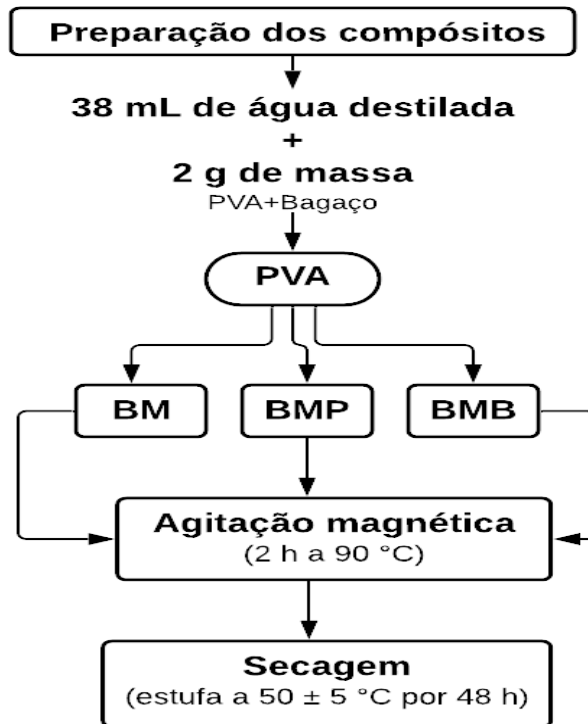
Tabela 2: Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BMP.

AMOSTRAS	PVA	BMP
PVA/BMP25	75%	25%
PVA/BMP50	50%	50%
PVA/BMP75	25%	75%
PVA/BMP5	95%	5%
PVA/BMP10	90%	10%

Tabela 3: Composição dos compósitos poliméricos de PVA e BMB.

AMOSTRAS	PVA	BMB
PVA/BMB5	95%	5%
PVA/BMB10	90%	10%
PVA/BMB25	75%	25%
PVA/BMB50	50%	50%

Fluxograma 2: Preparação dos compósitos poliméricos PVA/BM, PVA/BMP e PVA/BMB.



Fonte: A autora.

4.2.3. Caracterizações Físico-Químicas do Bagaço de Malte

Os bagaços de malte foram caracterizados por análises de umidade e cinzas, conforme descrito nos itens 4.2.3.1 e 4.2.3.2.

4.2.3.1. Umidade

A determinação de umidade foi realizada em triplicata no equipamento Moisture Tester MT-C da marca Brabender, onde a umidade é expressa em porcentagem de acordo com a perda de peso original da amostra, utilizando-se de 9 a 11 g de amostra por análise, durante 60 min a $130 \pm 1^\circ\text{C}$, condições específicas do equipamento. A diferença entre os resultados das três determinações realizadas simultaneamente não deve ultrapassar 0,2% em valor absoluto.

4.2.3.2. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado conforme procedimentos da Norma ABNT NBR 8112/8670, com adaptações, substituindo os cadinhos de platina por de porcelana.⁷¹

O ensaio consistiu em colocar 1 g de amostra seca em cadinhos de porcelana de massa conhecida. Em seguida, os mesmos foram colocados em mufla da marca Quimis, previamente aquecida a 700°C. Os cadinhos permaneceram no interior da mufla por 5 horas. Após calcinação, os cadinhos foram colocados em um dessecador até o total resfriamento. Ao final, os cadinhos com as respectivas cinzas foram pesados e os valores correspondentes foram anotados para os devidos cálculos conforme equação 2.

$$CZ = \left(\frac{m^1 - m^0}{m} \right) 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

CZ = Teor de Cinzas, em %;

m^0 = massa do cadinho, em g;

m^1 = massa do cadinho + amostra, em g;

m = massa da amostra, em g.

4.2.4. Caracterização do Filme de PVA e dos Compósitos Obtidos

Os materiais obtidos foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Microscopia Óptica, e suas análises estão descritas nos itens 4.2.4.1, 4.2.4.2 e 4.2.4.3.

4.2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros IV foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier Spectrum Two da PerkinElmer, operando entre 4000 e 400 cm^{-1} , com precisão de 4 cm^{-1} e 4 varreduras. As amostras foram analisadas em forma de pó (BM, BMB e BMP) e filmes (PVA puro e compósitos obtidos).

4.2.4.2. Termogravimetria (TG)

A análise de termogravimetria (TGA) foi realizada no equipamento analisador termogravimétrico da marca Shimadzu modelo DTG-60H em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min e com rampa de aquecimento de 20°C/min até 700 °C, utilizando uma massa de 5 a 10 miligramas para cada amostra, aproximadamente. O experimento foi realizado no LaBCCERva no IQ/UnB.

4.2.4.3. Microscopia Óptica

As imagens tiradas com o auxílio do Microscópio Óptico da marca Labor modelo SL. As imagens não possuem um zoom definido pois eles foram alterados entre as amostras, com o intuito de se obter a melhor imagem para aquele determinado material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Pré-tratamento e Caracterização do bagaço de malte

Neste trabalho, explorou-se a utilização do bagaço de malte proveniente da produção de cerveja com a finalidade de desenvolver compósitos biodegradáveis com o PVA. Para a observação da composição do bagaço de malte e das possíveis mudanças significativas após os tratamentos, foi realizada a caracterização desta biomassa, tendo em vista que conhecer as propriedades das biomassas é ideal para poupar recursos e apontar a rota tecnológica que apresenta maior rendimento e eficiência.⁷²

A composição química deste resíduo é atribuída à forma do grão e ao processo de fabricação da cerveja. Neste trabalho, o bagaço utilizado foi oriundo do grão de cevada cultivado no Paraná, tendo uma produção do tipo Pilsen 100% malte nacional, sem a adição de adjuntos. Os dados das análises de caracterização do bagaço de malte por umidade e cinzas estão expostos na Tabela 4. Não foram realizadas outras caracterizações (exceto FTIR e TG), devido à falta de oportunidade por causa da pandemia de COVID-19.⁷²

Tabela 4: Dados das análises de caracterização do BM, BMB e BMP.

Composição (%M/M)	BM	BMP	BMB
Cinzas	2,45	4,90	3,74
Umidade	6,21	n.d.	n.d.

n.d. = não determinado.

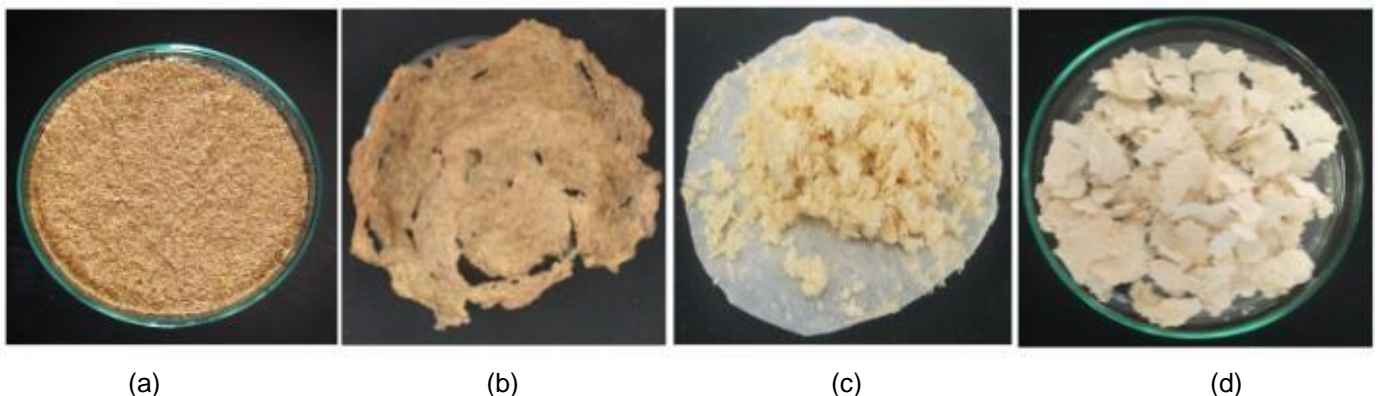
O teor de umidade do bagaço utilizado foi de aproximadamente 80%. Sabendo que o teor de umidade do bagaço de malte pode variar de 70% a 90% após sair do processo de produção da cerveja, e que esse percentual pode dificultar a sua utilização e estudo devido à acelerada degradação e proliferação microbiana, a umidade foi determinada após o processo de secagem. Essa análise foi realizada para assegurar as propriedades da biomassa e garantir que ela estivesse em condições ideais para o estudo e armazenagem, uma vez que a faixa ideal de umidade para o

armazenamento do grão de cevada, previstos na legislação, é de 12,0% - 13,0%. Não há teor de umidade específico para o bagaço de malte, com isso, esse trabalho se baseou nos teores permitidos para o grão de cevada, de onde advém o bagaço de malte.⁷³ O teor de umidade encontrado neste trabalho após secagem foi de 6,21% ± 0,01, menor do que o estabelecido pela legislação. Ou seja, a umidade foi reduzida em, aproximadamente, 74%, o que representa uma grande perda de umidade após secagem e possibilita, assim, a sua utilização para o desenvolvimento de compósitos. Santos⁶⁷ encontrou o teor de umidade após secagem de 5%.^{47, 59, 67}

O teor de cinzas refere-se ao resíduo inorgânico, ou resíduo mineral fixo (sódio, potássio, magnésio, cálcio, ferro, fósforo, cobre, cloreto, alumínio, zinco, manganês e outros compostos minerais) remanescente da queima da matéria orgânica em mufla a altas temperaturas (500-600°C).⁷⁵ O valor encontrado para o bagaço de malte, BM, neste trabalho foi de 2,45%, nos trabalhos de Pires⁷⁷, Santos⁶⁷ e Evaristo⁷², o teor de cinzas foi 2,21%, 2,91% e 3,00%, respectivamente. Dessa forma, o valor encontrado situa-se dentro da faixa encontrada por outros autores. Os valores encontrados para o BMP e o BMB foram 4,90 % e 3,74 %, respectivamente. Esse aumento pode ser atribuído à presença de sódio, proveniente do NaOH utilizado tanto na polpação, quanto no branqueamento.

A polpação foi empregada segundo tratamento alcalino de solução de NaOH 2%, com o objetivo de remover a hemicelulose, lignina, sais solúveis e cinzas, enquanto a etapa final consistiu no branqueamento, que foi realizado para remover a lignina residual. A figura 18 aponta as mudanças ocorridas no bagaço após todos os tratamentos físicos e químicos aqui empregados.

Figura 18: Fotografia de: BM (a); BMP (b); BMB (Etapa I) (c); BMB (Etapa II) (d).



O rendimento da polpação foi de 33,24%, enquanto Santos⁶⁷ obteve rendimento de 22,96% de polpa usando metodologia semelhante. É importante mencionar a dificuldade encontrada neste trabalho para manter a temperatura e agitação constantes durante o processo, devido à capacidade dos equipamentos disponíveis para isso. Além disso, não foi possível realizar a filtração da mistura após o término da polpação, devido à sua elevada viscosidade, de modo que utilizou-se a centrifugação para esse fim. Assim, é possível que algumas partículas que passariam pelo papel de filtro no processo de filtração, tenham se mantido no precipitado após a centrifugação, levando a um aumento de rendimento. Já o rendimento de Santos⁶⁷ na etapa de branqueamento variou entre 66,96 e 78,95%, enquanto neste trabalho, o rendimento da polpa obtido após processo de branqueamento foi de 44,26%. No processo de branqueamento, após a adição do peróxido de hidrogênio, houve perda de material, o que justifica o baixo rendimento obtido. Além de tudo o que foi mencionado, podem-se atribuir as diferenças nos rendimentos da polpação e branqueamento em relação aos obtidos na literatura à variedade de cevada e se houve a adição de algum adjunto no processo de fabricação. O bagaço utilizado neste trabalho, como foi exposto anteriormente, não possui nenhum adjunto.

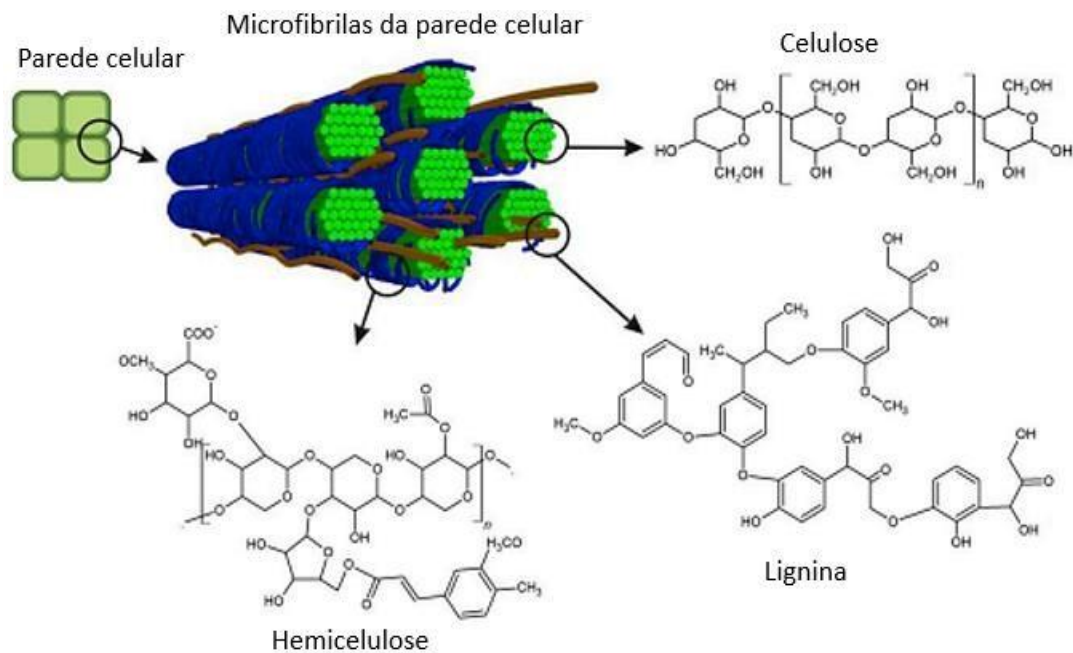
Os espectros obtidos por FTIR destas amostras corroboram que houve mudanças após esses tratamentos. A técnica analítica de espectroscopia no infravermelho é capaz de identificar, através das vibrações moleculares, as ligações químicas de uma molécula. A análise fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de uma substância, podendo ser utilizada na identificação de um composto ou para a investigar sua composição química. O infravermelho mede as radiações além do espectro visível e quando se trata das frequências nas regiões do infravermelho usualmente utilizamos o número de ondas, dado em cm^{-1} .⁷⁸ O princípio desta espectroscopia baseia-se na passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso, cristal, para um meio menos denso, a amostra, ocorrendo a reflexão. Em polímeros, a técnica é principalmente utilizada para a análise de superfície, sendo as amostras filmes ou pós.⁷⁹

Cada banda do espectro de absorção pode ser analisada de forma individual em detrimento da sua posição, largura e área. A área pode ser analisada para determinar a concentração ou o composto ao qual a banda se refere.⁷⁸ Apesar da sua precisão, o infravermelho não é capaz de elucidar com clareza a composição

específica dos compostos presentes, mas mediante as funções orgânicas é possível identificar a presença de alguns componentes. Outras técnicas podem ser aplicadas para complementar a caracterização. ⁷⁶

Na Figura 19, pode-se observar a estrutura química da biomassa lignocelulósica, que é composta principalmente de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o principal polímero das plantas, responsável pelo suporte de carga estrutural, que funciona fornecendo rigidez à parede celular. A hemicelulose é composta de várias unidades de açúcar possuindo cadeia moleculares mais curtas e ramificações, já a lignina é um polímero aromático, amorfo, constituído de unidades de fenil-propano que se ligam formando uma matriz altamente complexa. ^{80, 81, 82}

Figura 19: Estrutura da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) (adaptado) ⁷⁵



Os espectros dos bagaços utilizados, BM, BMP e BMB, podem ser observados na Figura 20 e as bandas associadas, na Tabela 5. É possível notar um comportamento semelhante nas três amostras apesar dos tratamentos nelas empregadas, isso indica que os tratamentos físicos e químicos não foram suficientes para mudar a composição desses materiais, havendo ainda há presença de estruturas como, hemicelulose e lignina que podem ser observadas no pico 1500 cm^{-1} , associado as vibrações dos anéis aromáticos da lignina. Também é observada nas amostras de

BM, BMP e BMB, o duplete na região de 2851 cm^{-1} e 2918 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento CH e OH, presentes na hemicelulose. A remoção das estruturas de hemicelulose e lignina são fundamentais para diminuir as barreiras na interação entre a matriz e o reforço. Os espectros apontam a presença dessas estruturas nas amostras, mas não aponta a quantidade em que elas se encontram, por isso outras análises devem ser efetuadas para concluir a eficiência dos tratamentos físicos e químicos e como as fibras do bagaço interagem com a matriz polimérica após o processo de polpação e branqueamento.

Figura 20: Espectros do BM, BMP e BMB.

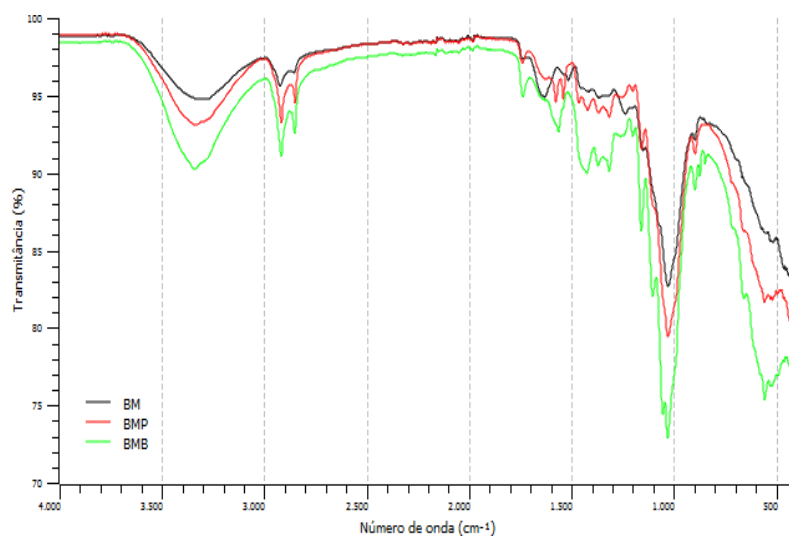


Tabela 5: Principais bandas de FTIR dos espectros de BM, BMP e BMB.

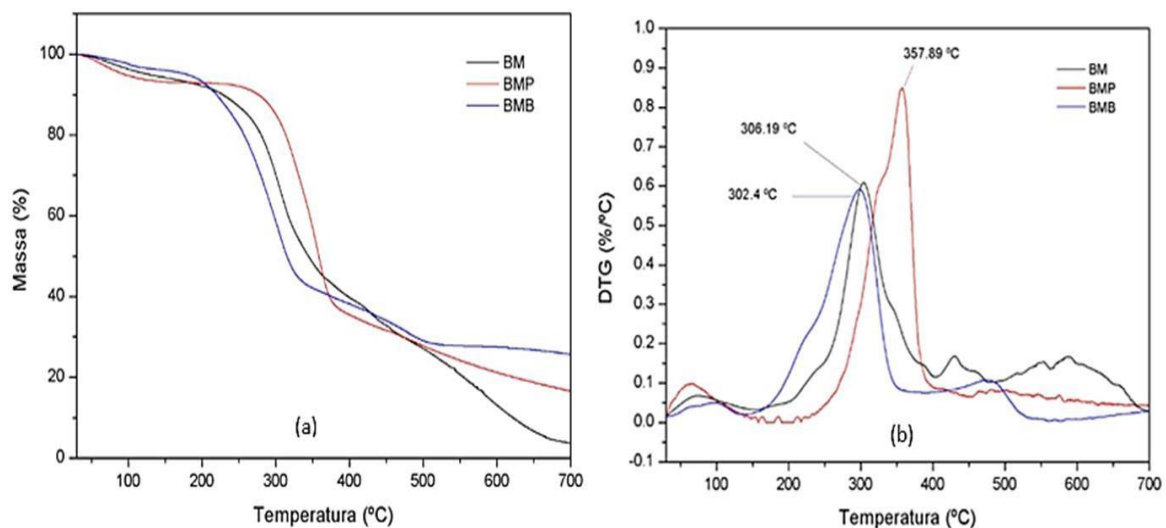
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Atribuição
3343	Estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH
2918-2851	Estiramento CH e OH
1733	Grupo acetato
1638	C=O
1500	Vibração do anel aromático da lignina
1100	C-O (cristalinidade)

Estudos prévios da análise térmica de materiais lignocelulósicos revelaram que a degradação apresenta a seguinte tendência: umidade, hemicelulose, celulose e por fim, a degradação da lignina.⁸³ É de suma importância conhecer o comportamento térmico desses materiais, que se torna fundamental para monitoramento das

condições de processamento. Para isso, utiliza-se a análise termogravimétrica, TGA, que consiste na determinação da mudança de peso das amostras em função da mudança de temperatura. Os parâmetros essenciais para a análise são o tempo, peso e temperatura. Apesar dessas determinações, a TG analisada individualmente não é suficiente para interpretar a perda de peso da amostra. Com isso, a termogravimétrica derivada (DTG) é utilizada, a fim de aplicar as operações de derivação aos termogramas brutos, assim as informações contidas são geralmente acentuadas, representando bandas mais estreitas e, com isso, se tem uma aparente melhora na resolução do termograma.^{85, 86}

A Figura 21 mostra as curvas TG e DTG das amostras BM, BMP e BMB. De acordo com a literatura, a primeira etapa de degradação do bagaço de malte se dá por volta dos 100°C pela perda de umidade residual presente nas fibras. A segunda etapa, ocorre em torno dos 300 °C e indica o processo de perda mássica da hemicelulose e da celulose. A terceira etapa está associada à degradação da lignina, uma vez que sua decomposição térmica é atribuída por reações complexas que só ocorrem acima dos 400 °C.^{76, 84}

Figura 21: Curvas TG (a) e DTG (b) do BM, BMP e BMB.



Na tabela 6, podem-se observar melhor os dados referentes as temperaturas de degradação máxima (T_d) do BM, BMP e BMB. É possível notar, pelas curvas DTG que apenas o BM possui uma terceira etapa bem definida, em torno de 557°C, com perda de massa de 34,57%, que pode ser associada à degradação da lignina,

indicando que, ainda que parcialmente, ela ocorreu nos processos de pré-tratamento. Outra evidência disso é a diferença de temperatura máxima entre os picos de degradação do BM e do BMB, juntamente com uma menor porcentagem de perda de massa. Com isso, infere-se que o pré-tratamento de algum modo que ainda precisa ser estudado, alterou a lignina presente no bagaço, uma vez que as T_{ds} diminuem ao passo que os tratamentos são aplicados e as perdas também são diminuídas, identificando menos materiais a serem degradados entre um bagaço e outro. ^{81, 82}

Tabela 6: Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BMP, BMP e BMB

Amostra	T_d (°C)	PM (%)	T_d (°C)	PM (%)	T_d (°C)	PM (%)	Resíduo (%)
BM	70,54	5,867	306,19	55,04	557	34,57	3,596
BMP	66,50	7,074	357,89	59,18	n.i	n.i	16,44
BMB	101,21	3,34	302,40	56,92	486,69	11,15	25,57

. n.i.= não identificado.

5.2. Síntese e Caracterização do Filme de PVA e dos compósitos

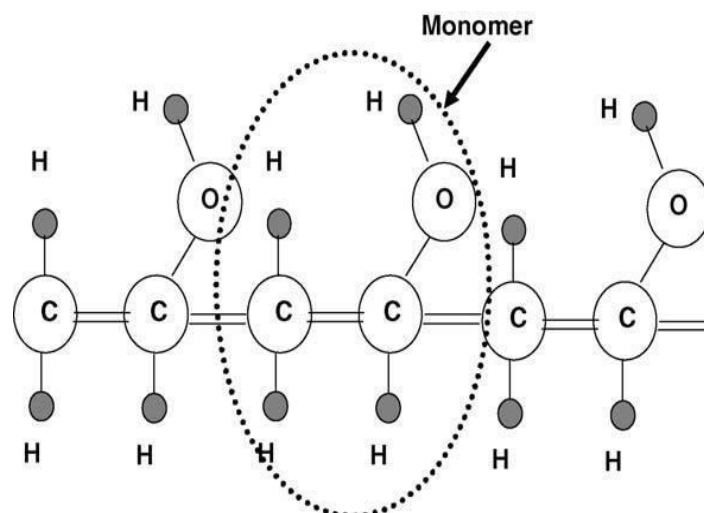
Após tratamento e caracterização do bagaço de malte, os compósitos foram sintetizados com a variação de PVA e bagaço (BM, BMP e BMB). As fibras naturais apresentam uma estrutura hidrofílica incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, o que pode ocasionar uma baixa interação entre as fases, gerando aglomerados de fibras que prejudicam as propriedades dos compósitos. Desta forma, a escolha pelo PVA como matriz polimérica visou, além da obtenção de um compósito biodegradável, facilitar a interação entre a matriz polimérica e as fibras naturais do bagaço de malte. ^{5,19, 41}

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito podem ser de cinco tipos, segundo Rabello ²⁶:

- a) Adsorção e molhamento: Que corresponde a remoção do ar incluso da carga pelo polímero e cobre todas as protuberâncias.
- b) Interdifusão: Que se dá pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos antes das fibras serem incorporadas pela matriz elas são pré-cobertas com um polímero.
- c) Atração eletrostática: Ocorre quando há diferenciação entre as cargas elétricas do polímero e do reforço.
- d) Ligação química: Quando há aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, servindo de ponte entre o polímero e o reforço.
- e) Adesão mecânica: É o preenchimento dos entalhes das cargas pelos polímeros.

Observando-se a figura 22, que mostra a estrutura do PVA, e a figura 19, é possível supor que as interações entre matriz e carga podem ocorrer por meio de ligações de hidrogênio, que se enquadraria no mecanismo de ligação química, que se trata de um excelente mecanismo de adesão. Contudo trata-se de uma suposição baseada apenas nas estruturas, de modo que muitas análises devem ser feitas para confirmá-la. A região de contato entre matriz e carga é chamada de interface.

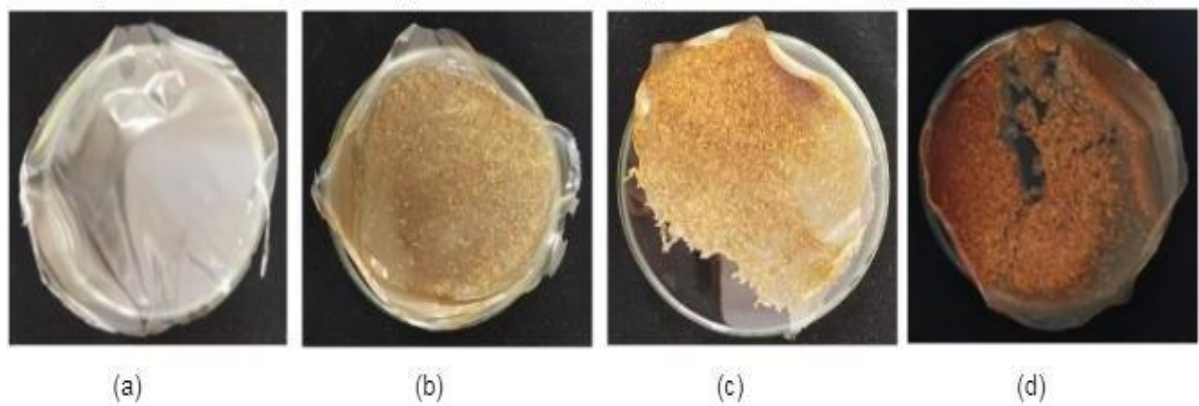
Figura 22: Estrutura do poli (álcool vinílico), PVA. ⁸⁷



5.2.1. Compósitos PVA/BM

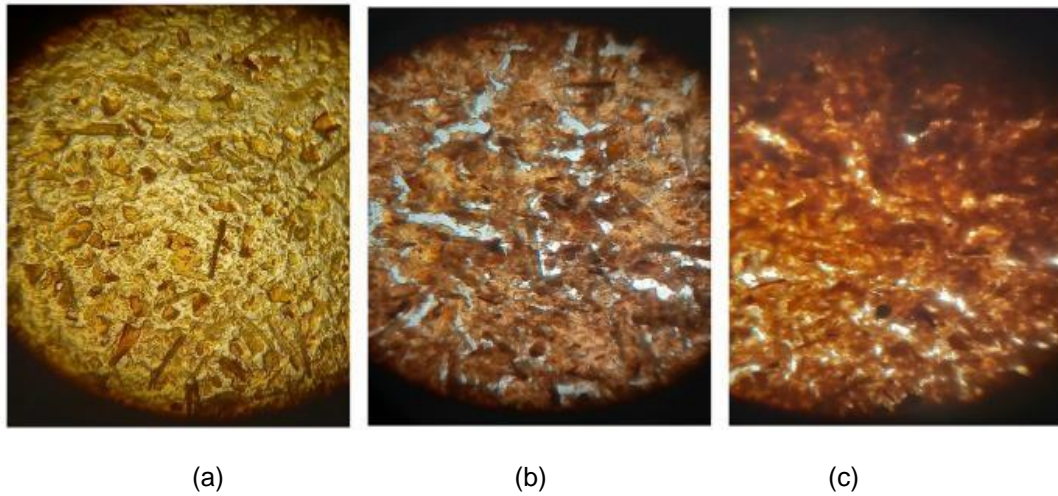
A Figura 23 a seguir mostra os filmes obtidos a partir do BM apenas com os tratamentos físicos (secagem, moagem e peneiragem).

Figura 23: Filme de PVA (a); compósitos de PVA/BM25 (b); PVA/BM50 (c); PVA/BM75 (d).



Nessas imagens, é notória a presença das fibras.^{5, 19, 41} Ampliando as imagens (Figura 24), podem-se notar fraturas nos compósitos PVA/BM50 e PVA/BM75. Isso pode ser explicado pelo excesso de fibra adicionada a estes materiais, que provavelmente os fragilizou. Essa falha de um compósito pode ser originada da quebra da interface ou da quebra de um dos componentes. Uma tendência natural das cargas é a formação de agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz. Para evitar a concentração de tensões e conseqüentemente a redução nas propriedades mecânicas do material, é importante obter uma boa dispersão das partículas na matriz, uma vez que essas condições são necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto. Assim, no caso desses compósitos, essas falhas podem ser atribuídas ao excesso de carga que saturou a matriz, formando agregados, o que impossibilitou uma boa interação entre matriz e fibras. É importante observar que a partir de 50 % de carga nos compósitos, eles estão em maior percentual do que o PVA, o que descaracterizaria as fibras como aditivos já que elas se encontram em maior percentual que a matriz. Os aditivos eficientes são adicionados em pequenas quantidades para produzirem efeitos satisfatórios.

Figura 24: Filmes ampliados em microscópio: PVA/BM25 (a); PVA/BM50 (b); PVA/BM75 (c)



Os espectros no infravermelho dos compósitos obtidos com BM (Figura 25) mostram um pico na região próxima a 3269 cm^{-1} , que é referente às interações intermoleculares e os estiramentos de hidroxilas. Também é observada nas amostras de PVA e dos compósitos o duplete na região de 2908 cm^{-1} e 2942 cm^{-1} , que é atribuído ao estiramento CH e OH. O pico na região 1636 cm^{-1} está relacionado com o estiramento C-O. ^{5, 19, 41, 74, 88} É importante notar que os espectros dos compósitos não apresentam deslocamento das bandas, o que poderia indicar a existência de alguma interação química entre as fibras e a matriz. A tabela 7 mostra as principais bandas de absorção apresentadas pelo PVA e pelos compósitos.

Figura 25: Espectros do BM, PVA, PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75.

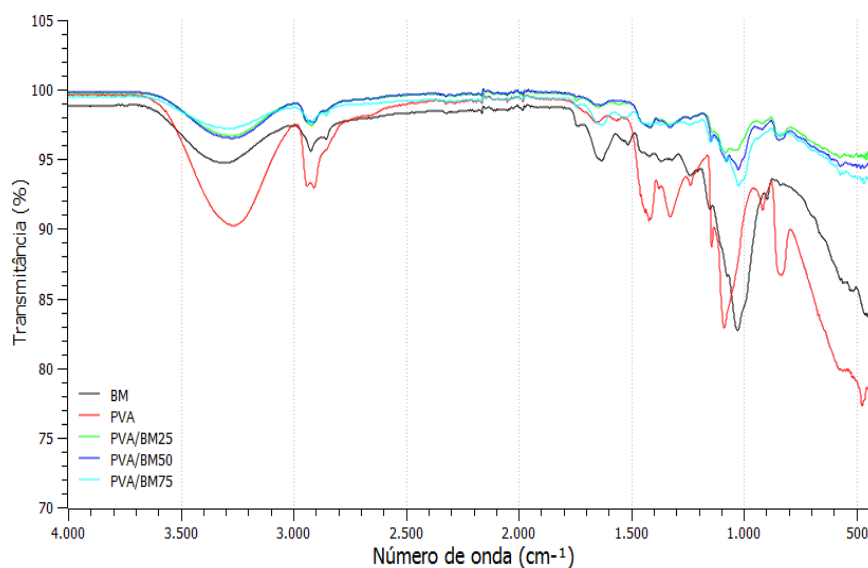
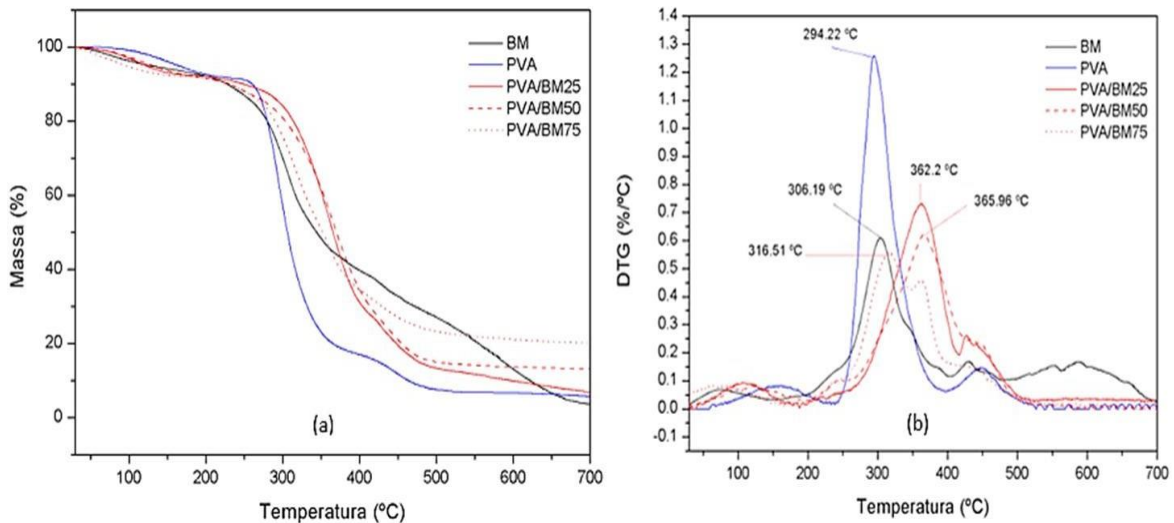


Tabela 7: Principais bandas dos espectros de BM, PVA e dos compósitos PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
3269	Estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH
2942-2908	Estiramento CH e OH
1636	Estiramento C-O

As curvas TG e DTG (Figura 26) mostram que a segunda etapa de degradação do BM (excluindo-se a perda de massa referente à umidade residual) ocorre por volta de 300 °C, o que indica a temperatura máxima de processamento dos compósitos, uma vez que temperaturas mais elevadas causariam a degradação da fibra. Contudo, o PVA tem uma temperatura máxima de decomposição equiparada com a do BM, em torno de 294° C, com isso, a temperatura de degradação da fibra não implicaria em uma diminuição na temperatura de processamento do PVA.

Figura 26: Curvas TG (a) e DTG (b) BM, PVA, PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75



Os picos T_d nas curvas DTG (b) expressos na Tabela 8 se mostram mais deslocados para a direita nas amostras de PVA/BM25, PVA/BM50 e PVA/BM75, o que indica que a adição de fibras a matriz aumentou a temperatura máxima de degradação desses compósitos. No entanto, no compósito com a porcentagem

máxima de BM (PVA/BM75) esse aumento foi inferior as outras amostras uma vez que com essa quantidade de fibras, a matriz se apresenta saturada, isso pode ser observado analisando as imagens da microscopia ótica (Figura 24) onde os compósitos apresentam falhas e rupturas na interfase, representando uma má adesão entre o PVA e o BM em grandes quantidades. Vale ressaltar que em todas as amostras com a porcentagem de bagaço em 75%, as fibras estarão em maior quantidade do que o polímero, e quando se utilizam as fibras como cargas de reforço na matriz polimérica, essas cargas devem ser um aditivo, a fim de melhorar as propriedades do polímero. Logo, se viu a necessidade de diminuir a quantidade de fibras empregada no processamento e as quantidades de 5 e 10% de fibras foram aplicadas nos compósitos seguintes. Já as amostras com 75% de BM não foram mais estudadas a partir do bagaço branqueado.

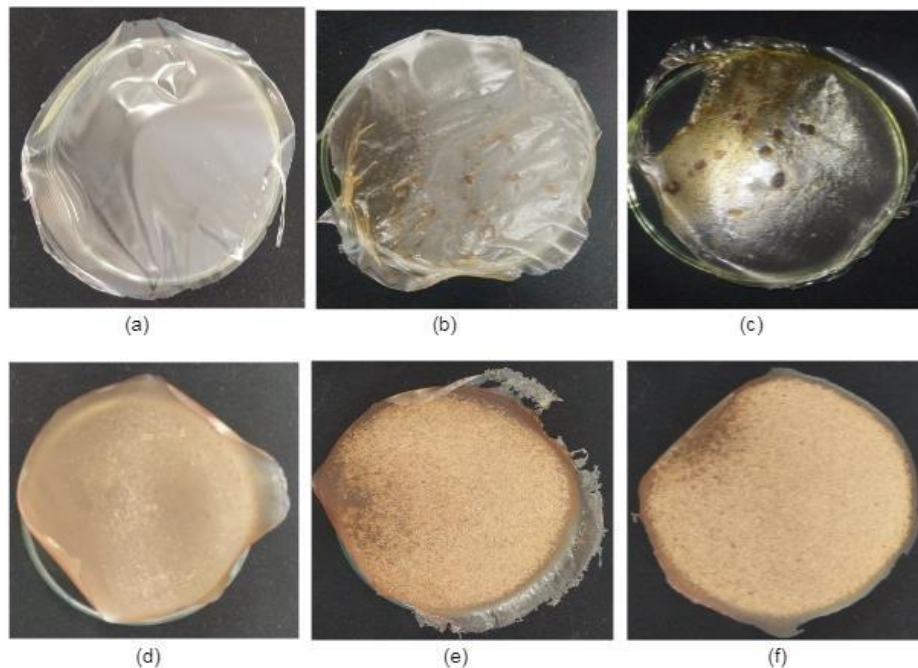
Tabela 8: Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BM, filme de PVA e dos compósitos PVA/BM25; PVA/BM50 e PVA/BM75

Amostra	T_d (°C)	PM (%)	T_d (°C)	PM (%)	T_d (°C)	PM (%)	Resíduo (%)
BM	70,54	5,867	306,19	55,04	557	34,57	3,596
PVA	161,03	8,286	294,22	74,47	448,87	10,05	5,475
PVA/BM25	105,42	7,452	362,20	64,90	427,28	14,19	6,735
PVA/BM50	118,54	8,320	365,96	64,32	451,45	11,86	13,09
PVA/BM75	83,99	7,770	316,51	37,75	365,19	22,01	19,94

5.2.2. Compósitos PVA/BMP

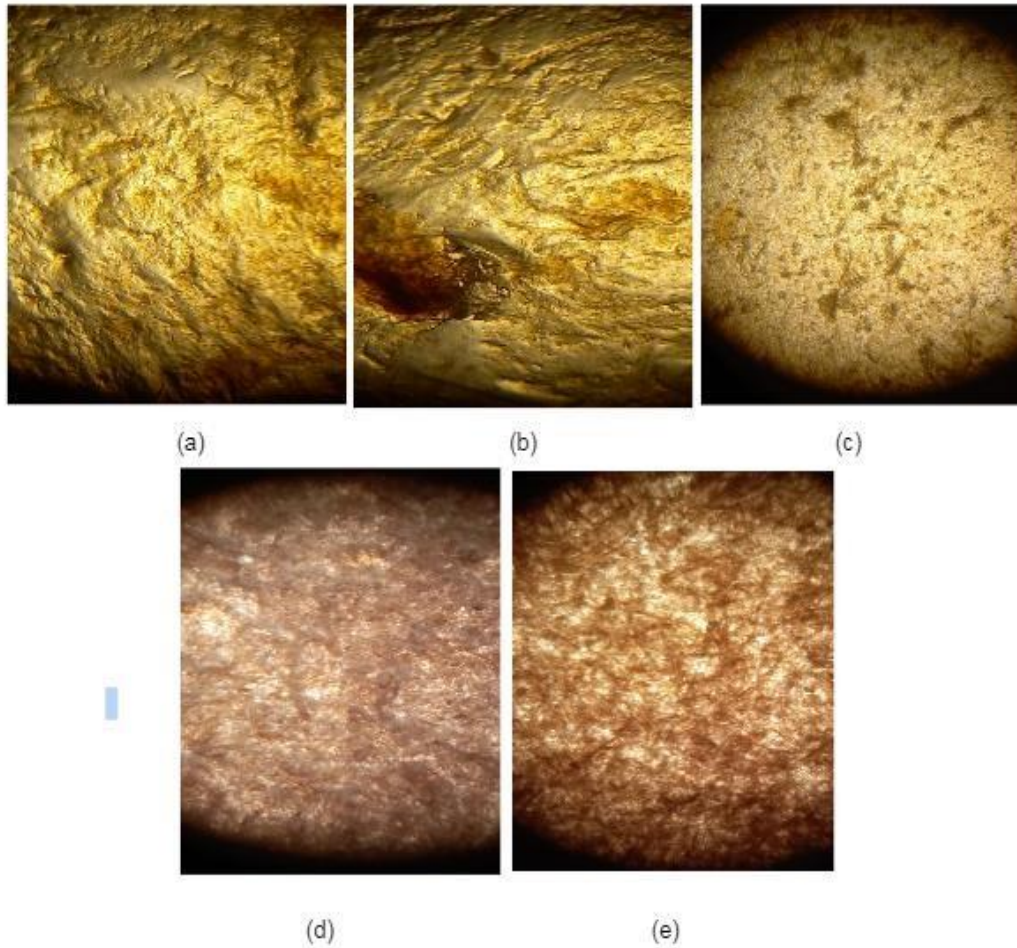
Após os tratamentos físicos, o BM foi submetido também a tratamento químico. O primeiro tratamento químico empregado foi a polpação, com objetivo de remover a hemicelulose, lignina, sais solúveis e cinzas. Nos compósitos obtidos com o BMP (Figura 27), podem-se visualizar as fibras mais dispersas e homogêneas, mas ainda assim nota-se uma má distribuição, visualizando-se grandes aglomerados de fibras. Com isso, tem-se uma interfase ruim uma vez que partes dessas fibras não interagem com a matriz polimérica e um dos fatores que garante boas propriedades dos compósitos é a boa dispersão das fibras, trazendo uma melhor interação e adesão, conforme abordado na seção 5.2. Além disso, nas imagens (b) e (c) é possível observar pedaços de bagaço que não se dispersaram durante o processo, podendo ser ocasionado pela variação de temperatura do equipamento utilizado e também, pelo BMP que após passar pelo tratamento químico apresentou um aspecto resistente e flexível, e mesmo sob aquecimento e agitação não foi possível desagregar as fibras. Isso pode ter colaborado para a forma com que as fibras se distribuem ao longo dos compósitos.

Figura 27: Filme de PVA (a); compósitos de PVA/BMP5 (b); PVA/BMP10 (c); PVA/BMP25 (d); PVA/BMP50 (e) e PVA/BMP75 (f)



Observando as imagens ampliadas em microscópio óptico (Figura 28), nota-se que a existência desses aglomerados.

Figura 28: Filmes ampliados em microscópio óptico: PVA/BMP5 (a); PVA/BMP10 (b); PVA/BMP25 (c); PVA/BMP50 (d); PVA/BMP75 (e)



Os espectros no infravermelho dos compósitos obtidos com BMP (Figura 29), de modo semelhante aos espectros dos compósitos PVA/BM, mostram que os compósitos apresentam os mesmos picos da carga e da matriz, sem deslocamentos. O que varia é a intensidade dos picos, conforme se aumenta a proporção de carga nos compósitos.

Figura 29: Espectro no Infravermelho do: BMP; PVA; PVA/BMP5; PVA/BMP10; PVA/BMP25; PVA/BMP50; PVA/BMP75.

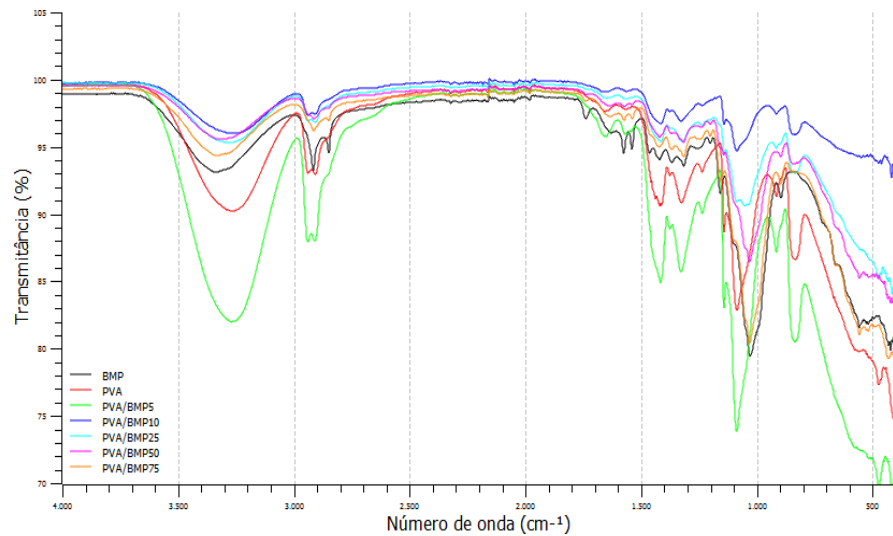


Tabela 9: Principais picos dos espectros de BM, filme de PVA e dos compostos PVA/BMP5; PVA/BMP10; PVA/BMP25; PVA/BMP50 e PVA/BMP75.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
3269	Estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH
2940-2912	Estiramento CH e OH
1086	Vibração do anel aromático da lignina

Nas curvas de TG e DTG (Figura 30) dos compostos PVA/BMP, pode-se observar que os compostos PVA/BMP10 e PVA/BMP25 apresentam uma T_d da segunda etapa de degradação com maiores valores de temperatura, indicando que nessas proporções, pode ter ocorrido alguma interação entre matriz e carga levando a esse efeito. Além disso, é interessante notar que em relação aos compostos com 50 e 75 % de carga, as T_d da segunda etapa de degradação dos compostos com o bagaço polpado foram menores. Uma vez que a estrutura da lignina é composta por vários anéis aromáticos, infere-se que isso pode ser atribuído a remoção de parte dela, levando a uma degradação em temperaturas menores.

Figura 30: Curvas TG (a) e DTG (b) BMP; PVA; PVA/BMP5; PVA/BMP10; PVA/BMP25; PVA/BMP50; PVA/BMP75

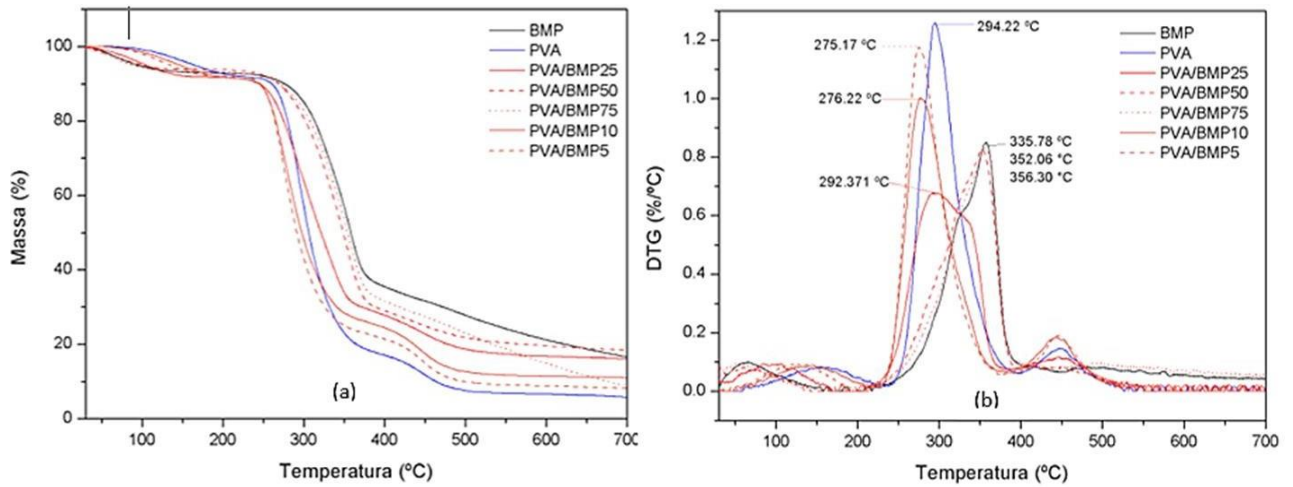


Tabela 10: Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BMP, filme de PVA e dos compósitos PVA/BMP5, PVA/BMP10; PVA/BMP25; PVA/BMP50 e PVA/BMP75.

Amostra	T _d (°C)	PM (%)	T _d (°C)	PM (%)	T _d (°C)	PM (%)	Resíduo (%)
BMP	66,50	7,074	357,89	59,18	n.i	n.i	16,44
PVA	161,03	8,286	294,22	74,47	448,87	10,05	5,475
PVA/BMP5	107,43	8,156	292,37	62,53	456,81	11,02	15,88
PVA/BMP10	88,55	5,932	352,06	64,18	453,26	7,605	18,10
PVA/BMP25	57,26	6,647	356,30	62,57	n.i	n.i	8,526
PVA/BMP50	144,03	8,689	276,22	65,28	443,37	14,21	10,92
PVA/BMP75	124,49	8,101	275,17	68,86	447,06	13,57	8,101

n.i- não identificado

5.2.3. Compósitos PVA/BMB

O último tratamento químico empregado no BM foi o branqueamento. Este foi dividido em duas etapas a fim de remover a lignina residual da polpa e também, porque cargas claras tornam a pigmentação facilitada, não comprometendo a transparência do compósito. Diferente dos outros grupos de amostra, esse grupo não contém o compósito na proporção de BMB 75%, isso se deu pela observação dos compósitos obtidos anteriormente e chegou-se à conclusão de que os compósitos feitos com a proporção de 75% saturavam a matriz.

Pode-se observar, pela Figura 31, que a presença das fibras está de forma agregada e perceptível na coloração branca. O aspecto das amostras PVA/BMP 35 e PVA/BMP50 pode estar associado ao desnível em que a estufa se encontrava no dia da secagem, deixando as fibras aglomeradas em um canto do filme.

Figura 31: Filme de PVA (a); compósitos de PVA/BMB5 (b); PVA/BMB10 (c); PVA/BMB25 (d); PVA/BMB50 (e).

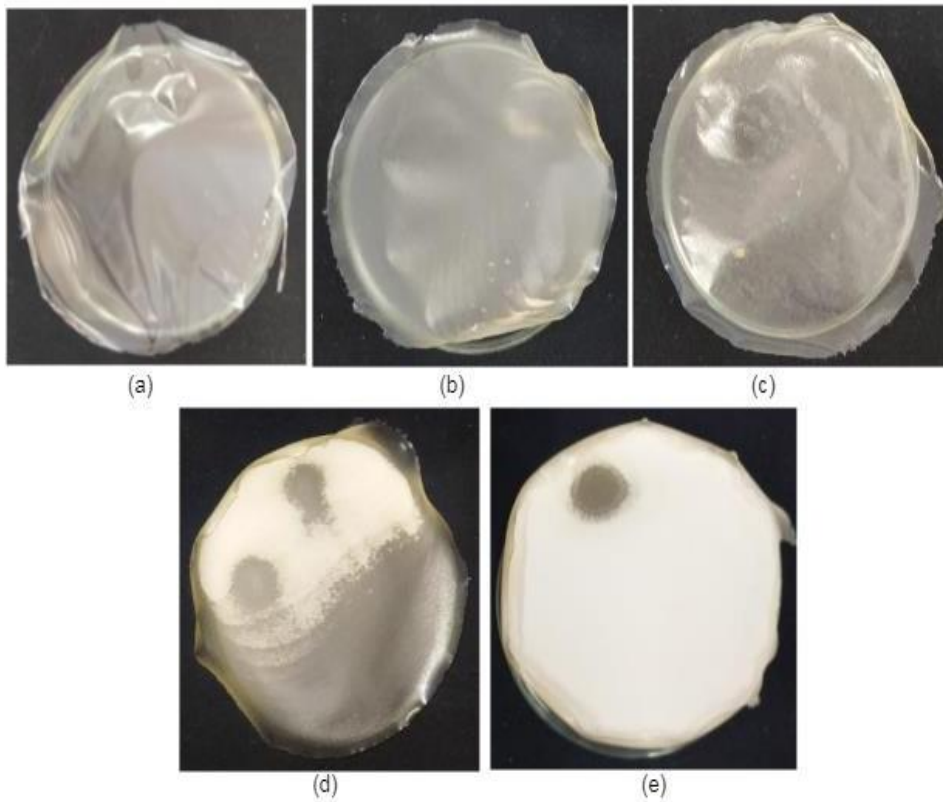
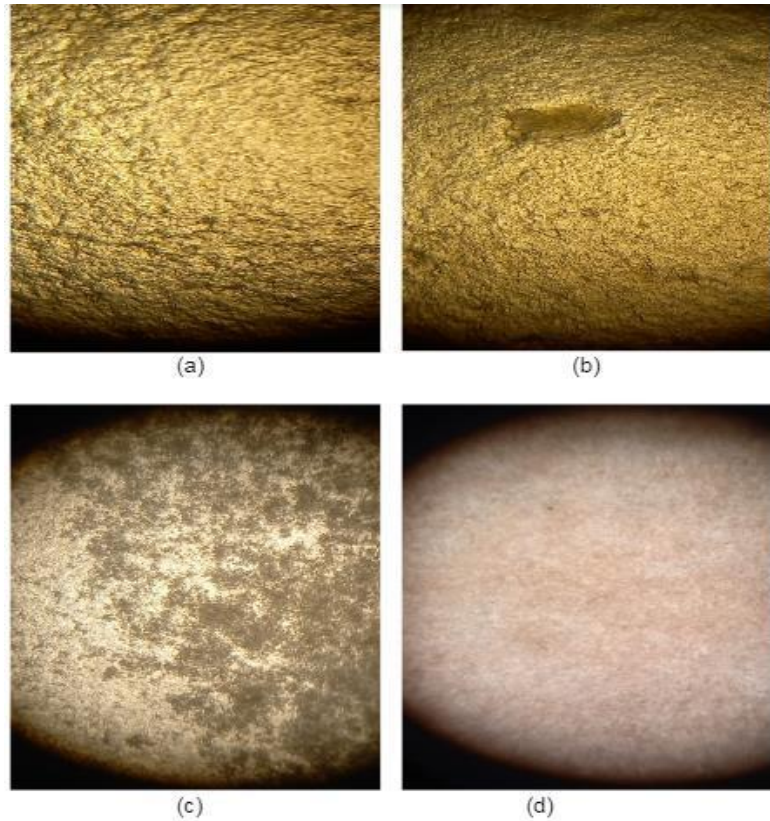


Figura 32: Filmes ampliados em microscópio óptico: PVA/BMB5 (a); PVA/BMB10 (b); PVA/BMB25 (c); PVA/BMB50 (d)



No espectro no infravermelho (Figura 33) dos compósitos feitos com BMB observar-se, assim como nos compósitos PVA/BM e PVA/BMP que não houve deslocamentos das bandas.

Figura 33: Espectros infravermelho do: BMB; PVA; PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25; PVA/BMB50.

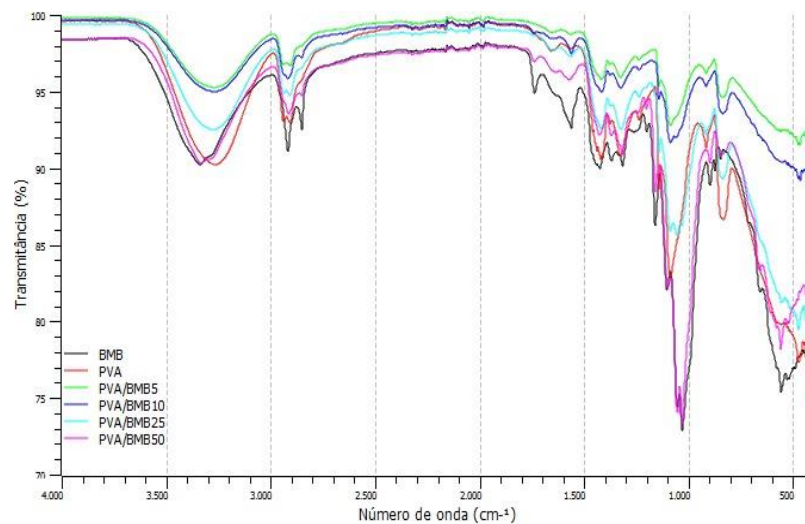


Tabela 11: Principais picos apresentados nos espectros de BMB, filme de PVA e dos compósitos PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25; PVA/BMB50.

$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
3331	Estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH
2919-2855	Estiramento CH e OH

As curvas TG e DTG (Figura 34) dos compósitos feitos com o BMB mostram que o PVA/BMB5 e o PVA/BMB 10 apresentaram uma T_d da segunda etapa de degradação maior do que o PVA puro, indicando que houve algum tipo de interação entre matriz que carga que gerou esse efeito. A diferença dessa temperatura entre os filmes de BMB e os filmes de BMP não foi significativa, o que pode indicar que no processo de branqueamento não houve remoção de substâncias que interfiram nesse processo.

Figura 34: Curvas TG (a) e DTG (b) BMB; PVA; PVA/BMB5; PVA/BMB10; PVA/BMB25; PVA/BMB50.

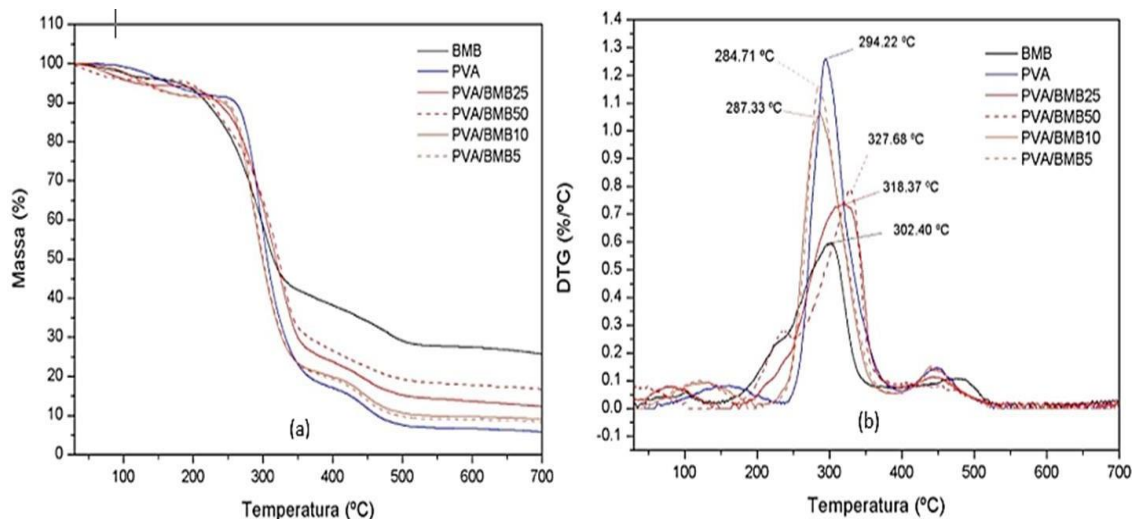


Tabela 12: Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) do BMB, filme de PVA e dos compósitos PVA/BMB5, PVA/BMB10; PVA/BMB25; PVA/BMB 50.

Amostra	T _d (°C)	PM (%)	T _d (°C)	PM (%)	T _d (°C)	PM (%)	Resíduo (%)
BMB	101,21	3,934	302,40	56,92	486,69	11,15	25,57
PVA	161,03	8,286	294,22	74,47	448,87	10,05	5,475
PVA/BMB5	82,61	5,608	318,37	69,03	451,02	9,881	12,15
PVA/BMB10	50,73	3,885	327,68	68,07	n.i	n.i	16,32
PVA/BMB25	132,89	8,491	287,33	70,68	437,56	10,40	9,089
PVA/BMB50	120,12	8,065	284,71	71,91	439,35	10,48	8,333

n.i= não identificado.

5.2.4. Avaliação da influência do pré-tratamento químico do bagaço nas propriedades dos compósitos

Para entender melhor a influência do pré-tratamento químico do bagaço nas propriedades dos compósitos, foi realizada uma análise comparativa dos resultados obtidos para o PVA/BM50, PVA/BMP50 e PVA/BMB50.

Figura 35: Espectro infravermelho do: PVA/BM50; PVA/BMP50; PVA/BMB50.

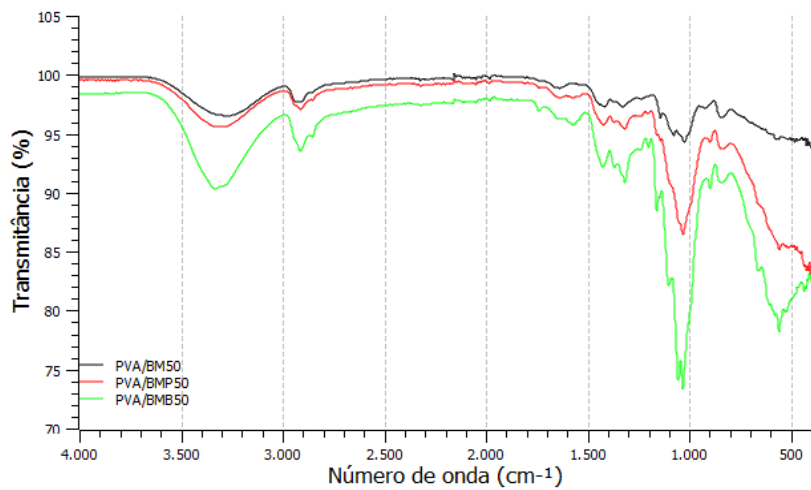
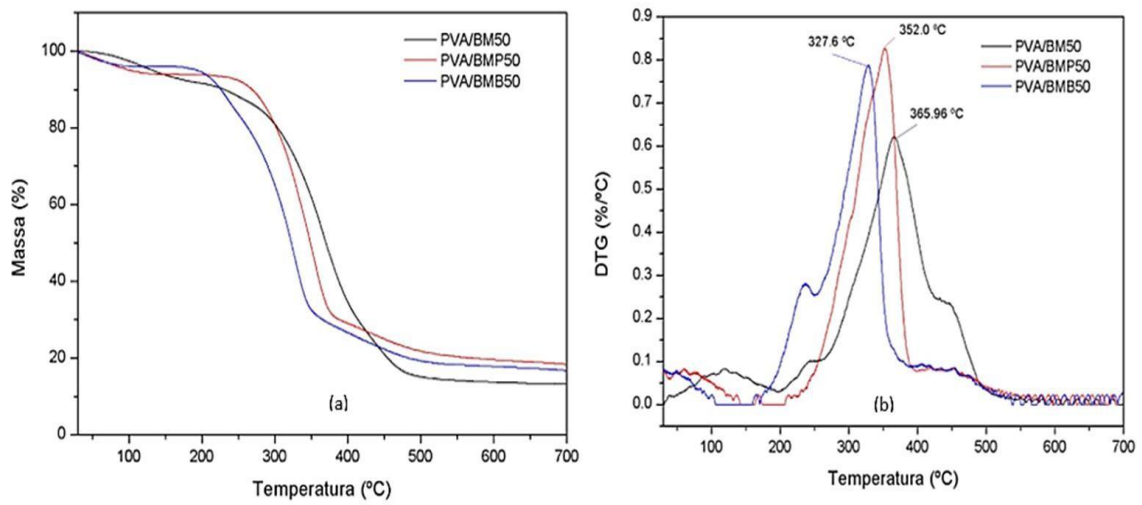


Tabela 13: Principais picos apresentados nos espectros de PVA/BM50, PVA/BMP50 e PVA/BMB50.

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuição
3339	Estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos OH
2909-2852	Estiramento CH e OH

Analisando as curvas TG e DTG (Figura 36) é possível observar que o compósito PVA/BM apresenta a maior T_d da segunda etapa de degradação, enquanto o PVA/BMB apresenta menor temperatura. Disso, pode-se concluir que devido à estrutura química da lignina com anéis aromáticos ligados por grupos não-parafínicos, a sua degradação ocorre em temperaturas mais elevadas. Ao se tratar quimicamente o bagaço visando a sua remoção a fim de ter uma boa interação entre matriz e compósito, removemos parte dela, como pode-se inferir dos resultados. Isso provavelmente, ocasionou uma diminuição dessa temperatura frente aos compósitos PVA/BM e foi mais pronunciado nos compósitos de BMB que passaram por mais uma etapa de remoção (branqueamento). Contudo, vale ressaltar também que apesar disso, todos eles apresentaram maior T_d do que o PVA puro, indicando que o bagaço de malte aumenta a temperatura de degradação máxima dessa etapa de degradação.

Figura 36: Curvas TG (a) e DTG (b) PVA/BM50; PVA/BMP50; PVA/BMB50.**Tabela 14:** Tabela comparativa das temperaturas de degradação máxima (DTG) de PVA/BM50, PVA/BMP50 e PVA/BMB50.

Amostra	Pico DTG (°C)	Perda de Massa (%)	Pico Máximo (°C) - DTG	Perda de Massa (%)	Pico Máximo (°C) - DTG	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
PVA/BM50	118,54	8,320	365,96	64,32	451,45	11,86	13,09
PVA/BMP50	88,55	5,932	352,06	64,18	453,26	7,605	18,10
PVA/BMB50	50,73	3,885	327,68	68,07	n.i	n.i	16,32

n.i= não identificado.

6. ABORDAGEM DA CIÊNCIA DOS POLÍMEROS NO ENSINO DE QUÍMICA

Como já abordado neste trabalho, os polímeros são materiais presentes em diversos setores e estão ao nosso redor a todo momento. Os alunos, por exemplo, podem conhecer algumas nomenclaturas, símbolos e aplicações sobre o que seja um plástico, ou conheçam os principais polímeros, no entanto, ainda podem surgir limitações enquanto conceitos, importância, estrutura, composição e classificação dos materiais poliméricos. De acordo com a teoria da aprendizagem significativa, quando o aprendiz consegue fazer relações da teoria que lhe está sendo apresentada com seus conhecimentos prévios, relacionando os diferentes assuntos, haverá assim a construção de um significado, e isso caracteriza um ganho de sentido. Com isso, trazer para o aluno o significado quanto aos conceitos químicos de polímeros e suas aplicações é de suma importância, uma vez que vivemos na era dos plásticos, e se faz notória a aplicabilidade desses materiais e entender as reações, interações, propriedades e mecanismo dos polímeros e dos compósitos agrega no conhecimento prático e teórico do aluno.³

Na escola, de acordo com Currículo Básico Comum CBC, no que diz respeito ao ensino de Química, os alunos do Ensino Médio devem ser capazes de identificar os materiais mais abundantes no planeta, como é o caso dos polímeros, já que esses estão presentes por toda parte com diferentes propriedades, formas, cores e utilidades. Devem também, relacionar a constituição dos seres vivos com os materiais existentes no ambiente. Entender as propriedades dos materiais como plásticos, metais, papel e vidro aos seus usos, degradação e reaproveitamento. Bem como apontar a diversidade de usos dos materiais e suas consequências ambientais, principalmente relacionadas ao aquecimento global. Para tanto o estudo dos polímeros possibilita que o aluno desenvolva todas essas habilidades, agregando conhecimento teórico e prático de estruturas e mecanismos que o rodeia. Permite também trabalhar aspectos ambientais, uma vez que alguns polímeros, como o PVA, são biodegradáveis e fornecem a possibilidade de desenvolvimento de novos materiais, a fim de minimizar os impactos ambientais causados pela má gestão do uso dos plásticos não biodegradáveis.⁸⁸

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho se deu em desenvolver compósitos de matriz polimérica reforçados com a fibra natural do bagaço de malte. Para atingir esse objetivo alguns passos foram cruciais para esse desenvolvimento, como pré-tratamento físico-químico do bagaço utilizado como reforço. Dos tratamentos físicos empregados (secagem, moagem e peneiragem) foi observado o decaimento no teor de umidade do BM. Uma vez que a umidade interfere principalmente na decomposição desse material, a sua diminuição em aproximadamente 74% foi fundamental para os demais processamentos a que o BM foi submetido.

Já os tratamentos químicos (polpação e branqueamento) foram empregados a fim de aumentar a interação entre a matriz polimérica de PVA e as fibras do BM. O objetivo desse tratamento químico foi remover a hemicelulose e a lignina com o intuito de aumentar a interação entre a matriz e carga, uma vez que ambas são hidrofílicas. Enquanto os espectros no IR apontam que não houve interação química entre as fases, já que não foi possível notar deslocamento das bandas, as curvas de TG e DTG mostraram que, provavelmente ocorreu remoção ou modificação da lignina, em especial.

Além disso, as curvas TG e DTG mostraram que a adição de bagaço aumenta a temperatura de degradação máxima da segunda etapa de degradação, a principal, desses compósitos frente ao PVA, indicando que houve algum tipo de interação que levou a esse efeito. Por outro lado, os tratamentos químicos do bagaço levaram, em geral, a uma diminuição dessa temperatura em relação ao compósito sem tratamento. Disso, infere-se que as estruturas removidas e/ou modificadas provavelmente estariam associadas à lignina que tem elevada estabilidade térmica.

Dessa forma, trata-se de um trabalho preliminar que mostrou que o bagaço de malte é promissor para a aplicação em novas tecnologias como reforço de compósitos poliméricos. Isso é muito interessante levando em consideração que esse resíduo da indústria cervejeira é descartado, em sua grande maioria.

REFERÊNCIAS

- 1- MEDEIROS, João Augusto Salviano de. **FILME BIODEGRADÁVEL INCORPORADO DE ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO ENCAPSULADO**. 2017. 1 v. TCC - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Londrina, 2017.
- 2- NETO, Flaminio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. **COMPÓSITOS ESTRUTURAIS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA** - 1ªED.(2006).
- 3- FECHINE, G. J. M. **Polímeros Biodegradáveis: Tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. São Paulo: Mackenzie, 2013
- 4- ALLAN, Simon *et al.* **SOLUCIONAR A POLUIÇÃO PLÁSTICA: TRANSPARÊNCIA E RESPONSABILIZAÇÃO**. World Wildlife Fund, 2019.
- 5- CROCKER, J. (2008) **“Natural materials innovative natural composites”**. Materials Technology, v. 2-3, p. 174-178.
- 6- MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: E. Blücher, 1999.
- 7- SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e Refrigerantes**. São Paulo, CETESB, 2005.
- 8- CORDEIRO, L. G. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. Universidade Federal da Paraíba, 2011
- 9- PEREIRA, A. G.; SANTOS, D. M. **Caracterização química do bagaço de cevada como matéria-prima em compósitos de amido**. 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014.
- 10- MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Journal of Cereal Science** 2006, 43, 1.
- 11- MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2.ed. São Paulo: E. Blücher, 1999.

- 12- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros** – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª edição., São Paulo: Artliber, 2002.
- 13- AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Manole Ltda, 1969. p. 1-308.
- 14- GORNI, Antonio Augusto. **INTRODUÇÃO AOS PLÁSTICOS**. Editor Técnico, Revista Plástico Industrial. Universidade Federal da Bahia (UFBA).15- Disponível em : (<https://www.tudosobreplasticos.com/polimerizacao/plastpol.asp>). Acesso: 04 de Janeiro 2022.
- 16- SANTOS, Isaac Rodrigues. **Plástico Na Dieta Da Vida Marinha**. 2006. Disponível em:
< http://www.globalgarbage.org/plasticos_na_dieta_da_vida_marinha.pdf>.
- 17- KAZA, Silpa, 2018. **What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050**. Disponível em: . Acesso em: 14 setembro 2021.
- 18- MARTEN, F. L. – “**Vinyl alcohol polymers**”, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 17, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger & G. Menges (eds.), John-Wiley, New York (1985).
- 19- OLIVEIRA, Ariadne H. P. de, MOURA, José Américo S. e OLIVEIRA, Helinando P. **Preparação e caracterização de microfibras de poli (álcool vinílico)/dióxido de titânio**. Polímeros [online]. 2013, v. 23, n. 2
[Acessado 20 dezembro 2021], pp. 196-200. Disponível em:
<<https://doi.org/10.4322/S0104-14282013005000013>>. Epub 06 Fev 2013.
- 20- SAVARIS, Daniela Langaro. **Hidrogéis de quitosana/PVA reticulados com glutaraldeído para adsorção de corantes**. 2021. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2021.
- 21- OLIVEIRA, Alessandra Moreira de. **Estudo de desenvolvimento de filmes poliméricos de poli(álcool vinílico)/carboximetilcelulose sódica/ibuprofeno para utilização em feridas**. 2018. 187 f. Tese (Doutorado em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

- 22- SOUZA, Felipe Rodrigues. **Concreto reforçado com fibras de PVA aplicado a pavimentos aeroportuários: propriedades mecânicas e dimensionamento**– 2021. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, 2021.
- 23- Mowiol & Kuraray Poval Product catalog, Kuraray Specialties Europe Frankfurt, Alemanha, p.3.
- 24- RODRIGUES, Elton. **Investigação da influência da morfologia de nanopartículas em sistemas de liberação controlada de fármacos**. Instituto de Macromolécula- IMA, 2011.
- 25- CASTRO, Alessandro Justino. **Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- 26- RABELLO, Marcelo Silveira. **ADITIVOS DE POLÍMEROS**. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- 27- NETO, Flaminio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. **COMPÓSITOS ESTRUTURAIS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA - 1ªED.**(2006).
- 28- MATTOSO, L. H. C.; Pereira, N. C. ; Souza, M. L. & Agnelli, J. A. M. - Brasília: **EMBRAPA** Produção e Informação, in: Odilon R R F da Silva; Napoleão E D M Beltrão. (Org.). O Agro Negócio do Sisal no Brasil. 1. ed. , p.161, 1999.
- 29- CARASHI, J. C; LEO, A. L. - Congresso Brasileiro de Polímeros, in: Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2001, Gramado, RS., p.566, 2001.
- 30- BENINI, Kelly Cristina Coelho de Carvalho. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS / fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar**. 2011. 125 f. Dissertação(mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
- 31- VOLYNETS, B.; EIN-MOZAFFARI, F.; DAHMAN, Y. **Green Processing and Synthesis** 2017, 6, 1.

- 32- EVARISTO, Rafael Benjamin Werneburg. **Síntese de catalisadores a partir de biomassas residuais e sua aplicação na produção de biocombustíveis**. 2018. xvi, 91 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- 33- SATYANARAYANA, K.G. GUIMARÃES, J.L. WYPYCH, F. (2007) **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications**. Composites: Part A, v. 38, p. 1694-1709.
- 34- YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W. **Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges**. *Computers and Chemical Engineering*, p. 21, Novembro 2014.
- 35- BHOWMICK, G. D.; SARMAH, A. K.; SEN, R. **Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products**. *Bioresource Technology*, p. 11, Setembro 2017.
- 36- RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. **Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities**. *Talanta*, v. 144, p. 696-703, Junho 2015.
- 37- CARDONA C.A., QUINTERO J.A. and PAZ I.C.: **Production of bioethanol from sugarcane bagasse: status and perspectives**. *Bioresource technology*, 101(13), 4754-66 (2010).
- 38- ALIYU, S.; BALA, M. **Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications**. *African Journal of Biotechnology*, v. 10, p. 324-331, Janeiro 2011.
- 39- MUSSATTO, S. I. **Brewer's spent grain: a valuable feedstock for industrial applications**. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 94, p. 1264–1275, Janeiro 2014.
- 40- FREITAS, A.G. **Relevância do mercado cervejeiro brasileiro: avaliação e perspectivas e a busca de uma Agenda de Regulação**. *Revista Pensamento e Realidade*, v. 30, n.2, p.22-33, 2015.
- 41- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA CERVEJA - CERVBRAZIL.
http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/o-setor-cervejeiro-mais-emprega-no-brasil/

- 42- LUFT L.; TOREDO I.; CONFORTIN T. C.; SOARES J. F.; BRUN. T.; MAZUTTI M. A.; **Enzymatic Hydrolysis of Malt Bagasse to Obtain Fermentable Sugars**, 2017.
- 43- MEGA, Jéssica Francieli; NEVES, Etney; ANDRADE, Cristiano José de. **A produção de cerveja no Brasil**. Revista Citino, v. 1, n. 1, p. 34-42, 2011.
- 44- FERREIRA, M.S.B. **Elaboração de biscoito integral empregando resíduo da indústria cervejeira na formulação**. 2017. Dissertação (Graduação em Engenharia de Alimentos)- Bacharel em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- 45- SANTOS, Vinicius Cassar Kfuri. **Uma análise empírica sobre as preferências do consumidor brasileiro de cervejas artesanais**. Dissertação (Mestrado em Finanças e Economia Empresarial) - Escola de Pós-Graduação em Economia, Fundação Getúlio Vargas - FGV, Rio de Janeiro, 2014.
- 46- MALTEUROP. **Do malte à cerveja**. França, 2008. Disponível em:<pt.malteurop.com/os-nossos-dominios/maltes/do-malte-a-cerveja>
- 47- CARVALHO, L.G. **Dossiê Técnico: Produção de Cerveja**. Rio de Janeiro, REDETEC Rede Tecnológica do RJ- Rio de Janeiro, 2007.
- 48 - HUGHES, G. **Cerveja Feita em Casa**: Tudo sobre os ingredientes, os equipamentos e as técnicas para produzir a bebida em vários estilos. Publifolha. 1 ed. São Paulo, 2014.
- 49- CORDEIRO, Luana Gomes. **Characterization and economic viability of bagasse coming from malt beer for energy purposes**. 2011. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química e Bioquímica de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- 50- PEREIRA, A. G.; SANTOS, D. M. **Caracterização química do bagaço de cevada como matéria-prima em compósitos de amido**. 54o Congresso Brasileiro de Química, 2014.
- 51- LOREDO-CANCINO, M. et al. **Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization**. Journal of Environmental Management, v. 125, p. 117–125, 2013.

- 52- CONTRERAS, E.; SEPÚLVEDA, L.; PALMA, C. **Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions.** International Journal of Chemical Engineering, 2012.
- 53- HAGHIGHI MOOD, S. et al. **Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 27, n. 0, p. 77– 93, nov. 2013.
- 54- OGEDA, Thais Lucy e PETRI, Denise F. **S.Hidrólise Enzimática de Biomassa.** Química Nova [online]. 2010, v. 33, n. 7 [Acessado 30 Dezembro 2021] , pp. 1549-1558.
- 55- VOLYNETS, Bohdan; EIN-MOZAFFARI, Farhad and DAHMAN, Yaser. **“Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing.”** Green Processing and Synthesis 6 (2016): 1 - 22.
- 56- MALLEEN, E.; NAJDANOVIC-VISAK, V. **Bioresource Technology Reports** 2018,1, 16.
- 57- CHIPARA, A. C.; CHIPARA, D. M.; CHIPARA, M. **Spectroscopy** 2011, 26, 42.
- 58- RENDEIRO, Gonçalo et al. Pré-tratamento da biomassa. **Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia**, 2008.
- 59- ECCHI, H.M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos.** 2 ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2003.
- 60- Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. Portugal (Viana do Castelo): Cerâmica Industrial, 6 (2) Março/Abril, 2001.
- 61- CELESTINO, S.M.C. **Princípios de secagem de alimentos.** Planaltina-DF: Embrapa Cerrados, 2010.
- 62- DENCE, C.; e REEVE, D. **Pulp Bleaching: principles and practice.** Atlanta: Tappi Press, 1996, p. 27-57.
- 63- VUORINEN, T., TELEMAN, A., FAGERSTROM, P., BUCHERT, J., e TENKANEN, M., **Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF**

and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta. Proceedings... Atlanta: Tappi Press, p.43-51,1996).

64- GIERER, J. **The chemistry of delignification.** Part II: A general concept. *Holzforschung*, v. 36, p. 55-64, 1982.

65- AZEVEDO, Marco Antonio Bandeira; **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**, Universidade Federal de Minas Gerais, Abr-2011.

66- MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. **Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications.** *Journal of Cereal Science*, v. 43, n. 1, p1–14, jan. 2006.

67-SANTOS, Danilo Martins. **Aproveitamento Do Bagaço De Malte Na Produção De Polpa Celulósica E Carboximetilcelulose.** Universidade Estadual De Goiás Unidade Universitária De Ciências Exatas E Tecnológicas Programa De Pós-Graduação Stricto Sensu Em Ciências Moleculares. Anápolis, 2014.

68- GABRIEL, Tesfaye; BELETE, Anteneh; SYROWATKA, Frank; NEUBERT, Reinhard H.h.; GEBRE-MARIAM, Tsige. **Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts.** *International Journal Of Biological Macromolecules*, [s.l.], 40 p. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.264>.

69- OLIVEIRA, J.C. **Desenvolvimento De Material De Embalagem A Partir De Resíduo Cervejeiro.** Universidade Tecnológica Federal Do Paraná Departamento Acadêmico De Ciências Agrárias Curso De Engenharia De Alimentos, 2021.

70- ZANON, Livea Grande. **FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ZEÍNA E POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) UTILIZANDO ÁCIDO CÍTRICO COMO COMPATIBILIZANTE.** 2016. 62 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais Curso de Engenharia de Materiais, Londrina, 2016.

71- **ABNT**; Associação Brasileira de Normas Técnicas: 1986; Vol. NBR 8112/86.

- 72- EVARISTO, Rafael Benjamin Werneburg. **Síntese de catalisadores a partir de biomassas residuais e sua aplicação na produção de biocombustíveis**. 2018. xvi, 91 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)—Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- 73- Sistema de Operações Subsistema de Rede Armazenadora Própria – Ambiente Natural- **ARMAZENAGEM** 30.101. Conab. Disponível em:https://www.conab.gov.br/images/arquivos/normativos/30000_sistema_de_operacoes/30.101_armazenagem-27-01-2020.pdf.
- 74- SALDARRIAGA, J, F.; Aguado, R.; Pablos, A.; Amutio, M.; Olazar, M.; Bilbao, J. **Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA)**. Fuel, 2015; 140: 744–75.
- 75- ZAMBIAZI, R.C. **Análise Físico Química de Alimentos**. Pelotas: Editora Universitária/UFPEL, 202p. 2010. SAS Institute. System for Information, versão 8.0. Cary, 2007. 1 CD Rw
- 76- CHEN,Z.et al. **Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermo gravimetric analysis**. Bioresour. Technol. 2015; doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062>.
- 77- PIRES, E. J. et al. **A new approach on brewer’s spent grains treatment and potential use as lignocellulosic yeast cells carriers**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 60, n. 23,p. 5994–5999, 2012.
- 78- BATISTUTI, Marina Ribeiro. **Classificação de fungos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2012. doi:10.11606/D.59.2012.tde-31012013-094052. Acesso em: 2022-02-02.
- 79- Espectroscopia de Infravermelho – IV, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário- Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Compósitos.
Disponível em: <https://policom.ufsc.br/espectroscopia-de-infravermelho/> Acesso: 30 de Janeiro de 2022.
- 80- CUNHA, Izabel Figueiredo. **Análise térmica e pirólise analítica de sabugo de milho**. 2020. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- 81- VICTOR. Priscila; Fabricio Machado Silva; Sílvia Belém Gonçalves. **Extração e Caracterização de Lignina Visando à Síntese de Compósitos Poliméricos**, In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros ? 12º CBPol, Florianópolis, 2013.

- 82- SEVERGNINI, Vanderlei Luis Sitta. **Estudo da degradação térmica do poli(cloreto de viníla-co-acetato de viníla-co-2-hidróxipropil acrilato) e seus homopolímeros.**2002.
- 83- JEGUIRIM, M.; Bikaia, J.; Elmaya, Y.; Limousya,L.; Njeugna,E. **Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery.** Energy Sustain. Dev. 2014;23:188 –193.
- 84- CHEN,Z.et al. **Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermo gravimetric analysis.** Bioresour. Technol. 2015; doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortch.2015.05.062.
- 85- SALDARRIAGA, J, F.; Aguado, R.; Pablos, A.; Amutio, M.; Olazar, M.; Bilbao, J. **Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA).** Fuel, 2015; 140: 744–75.
- 86- TOMCZAK, F.; Sydenstricker, T.H.D.; Satyanarayana, K.G. **Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers.** Composites: Part A. 2007 ;38: 1710 -1721.
- 87- VEDALA, Harindra & Huang, Jun & Zhou, Xiang & Kim, Gene & Roy, Somenath & Choi, Won. (2006). **Effect of PVA functionalization on hydrophilicity of Y-junction single wall carbon nanotubes.** Applied Surface Science. 252. 7987-7992. 10.1016/j.apsusc.2005.10.021.
- 88- Ministério da Educação e desportos. **CBC – Currículo Básico Comum.** Brasília, DF, 2018. <http://portal.mec.gov.br/arquivos/pdf/ldb.pdf> Acesso: 21/01/2022.