

FORNAZARO; Gabriel ¹, BULLA; Raphael Leonardo ², SANTOS; Andressa dos ³, AGUIAR; Laís Webber ⁴, CARVALHO; Fabíola Azanha de ⁵, FÁVARO; Silvia Luciana ⁶

RESUMO

1. RESUMO

Os compósitos utilizam fibras como carga de reforço em matrizes termoplásticas para melhorar as propriedades mecânicas do material, que são, normalmente, fibras sintéticas como as de carbono e vidro. Visando oferecer opções biodegradáveis e de baixo custo, a substituição dessas fibras sintéticas por naturais está sendo estudada. Esse trabalho teve como proposta a produção de compósitos utilizando FBM, proveniente de resíduos da indústria cervejeira, em matriz de polipropileno reciclado. Primeiramente, as fibras foram tratadas hidrotermicamente para aumentar a interação e a estabilidade com a matriz, devido à baixa compatibilidade de fibras lignocelulósicas com o polímero. O tratamento hidrotérmico se mostrou eficaz na modificação da superfície das fibras, possibilitando a substituição das fibras sintéticas. Posteriormente, os compósitos foram produzidos pelos processos de extrusão e injeção, seguindo o planejamento fatorial completo 2³, variando a granulometria, tempo de reação e porcentagem de FBMT. Foram analisadas estatisticamente as respostas dos ensaios de tração. Os compósitos de fibras de malte tratadas apresentaram diminuição no limite de resistência à tração convergindo para um menor valor próximo ao ponto central.

2. ABSTRACT

Composites use fibers as a reinforcement filler in thermoplastic matrices to improve the mechanical properties of the material, which are normally synthetic fibers such as carbon and glass. In order to offer biodegradable and low-cost options, the replacement of these synthetic fibers by natural ones is being studied. This work had as proposal the production of composites using malt bagasse fibers, coming from residues of the brewing industry, in recycled polypropylene matrix. First, the fibers were hydrothermally treated to increase the interaction and stability with the matrix, due to the low compatibility of lignocellulosic fibers with the polymer. The hydrothermal treatment proved to be effective in modifying the surface of the fibers, enabling the replacement of synthetic fibers. Subsequently, the composites were produced by the extrusion and injection processes, following the complete factorial design 2³, varying the granulometry, reaction time and percentage of TMBF. The responses of the tensile tests were statistically analyzed. The treated malt fiber composites showed a decrease in the limit of tensile strength converging to a lower value close to the central point.

3. INTRODUÇÃO

A necessidade de se preservar o meio ambiente tem chamado atenção no meio acadêmico e industrial para a valorização de processos que reutilizem resíduos,

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_formazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullrapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlaís@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarao@hotmail.com

trazendo vantagens ecológicas e econômicas às empresas, beneficiando mutuamente a ciência, sociedade e tecnologia [1]. O aproveitamento de resíduos poluentes colabora para a proteção ambiental e, consequentemente, para o desenvolvimento sustentável [2].

O polipropileno (PP), termoplástico semicristalino versátil de uso geral, está entre os materiais poliméricos mais consumidos mundialmente, caracterizado por alta resistência a rupturas por flexão, alta resistência química e a solventes, conter propriedades isolantes excelentes, boa estabilidade térmica, baixo peso específico e baixo custo [3].

Os materiais poliméricos estão entre os mais utilizados com matrizes para materiais compósitos devido a sua facilidade de processamento, podendo ser conformado a baixas temperaturas e pressões. Entretanto, possuem resistência mecânica inferior a materiais metálicos e cerâmicos [4]. Isso justifica o interesse da melhoraria dessa propriedade desses materiais, através da adição de reforços, como fibras sintéticas, fibras de vidro [5], fibras naturais como sisal [6], casca de arroz [7], bagaço de cana-de-açúcar [8], fibras de madeira [9], entre outras [10].

A cerveja é a quinta bebida mais consumida mundialmente, sendo o Brasil o terceiro maior consumidor, que em 2019 consumiu 12,401 milhões de litros, perdendo para a China e Estados Unidos [11]. Uma grande quantidade de resíduos e subprodutos são gerados na produção deste crescente setor [12]. O maior resíduo, bagaço de malte (BM), aproximadamente 20kg/100L, é gerado após o processo de preparação do mosto e sua destinação é o descarte ou venda a baixo custo, para a complementação alimentar de suínos e gados [13].

Os subprodutos cervejeiro têm sido aplicados em diversas áreas, como na produção de energia, produtos em interesse industrial e no desenvolvimento de processos biotecnológicos [14]. Entretanto, na medida em que são enfatizadas as vantagens da aplicação desses resíduos, observa-se proporções desbalanceadas presentes nos nutrientes e baixo rendimento. Revert et al (2017) aplicou o bagaço de malte como enchimento funcional em matriz de polipropileno no intuito de fornecer novos materiais compostos ecologicamente corretos, que apresentaram boa estabilidade térmica, porém baixa propriedade mecânica devido à alta absorção de água por parte das fibras contidas na biomassa [15].

Muitas vezes esses resíduos, como fibras lignocelulósicas, não apresentam características morfológicas e de composição química favorável para a utilização em materiais poliméricos [16]. Requerem tratamentos superficiais como remoção de outros insumos dos processos produtivos e isolamento da celulose. Dentre os vários tipos de tratamento da superfície das fibras existentes, o tratamento hidrotérmico destaca-se por não alterar a composição química das fibras. No tratamento hidrotérmico tem-se diferentes reações (extração, hidrólise, carbonização, liquefação, entre outras) em diferentes temperaturas, de 100 °C a 374 °C [16]. O tratamento hidrotérmico não requer o uso de ácidos, consequentemente, não necessita trabalhar com reatores altamente resistentes à corrosão, reduzindo o custo deste processo [17].

Neste trabalho, o principal objetivo foi submeter as fibras de bagaço de malte ao tratamento hidrotérmico e caracterizá-las físico-quimicamente. Assim, confeccionar compósitos com fibra de bagaço de malte tratadas hidrotermicamente, utilizando resíduos da indústria cervejeira como carga de reforço disperso em matriz de polipropileno reciclado.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho utilizaram-se fibras de bagaço de malte (FBM), proveniente da indústria cervejeira Eden Beer localizada em Maringá, Paraná – Brasil e o polipropileno reciclado (PPR) na forma de grânulos, fornecida pela PlasPET

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_fomazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullar.rapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlais@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarro@hotmail.com

Reciclagem Maringá LTDA ME de Maringá, Paraná – Brasil.

O polipropileno reciclado foi caracterizado por difração de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), resultados não apresentados neste texto.

As FBM foram secas por 72 horas a 60°C em estufa e em seguida trituradas em um liquidificador. As fibras foram classificadas pelo método granulométrico.

As FBM foram tratadas hidrotérmicamente (FBMT) a uma temperatura constante de 180°C utilizando uma autoclave de aço inoxidável, com núcleo de Teflon® com capacidade de 100 mL. As amostras foram nomeadas conforme o tempo de reação: Controle: fibra não tratada; FBMT30: 30 minutos; FBMT60: 60 minutos; FBMT120: 120 minutos; FBMT180: 180 minutos; e FBMT240: 240 minutos.

As FBM, antes e após o tratamento hidrotérmico, foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR), Absorção de Água.

As condições de preparo dos compósitos foram otimizadas realizando um planejamento fatorial completo 2³ com ponto central, variando os níveis de distribuição do tamanho granulométrico das FBM, tempo de reação hidrotérmica e a porcentagem de FBMT. Para os dados estatísticos foram usados como resposta às propriedades mecânicas, obtidas a partir dos ensaios de tração, usando o programa de computador Rstudio®.

Os compósitos de FMT/PPR foram processados em uma Extrusora de parafuso duplo da Thermo Scientific, modelo Mini Lab II HAAKE Rhemex CTM 5 a 190 °C, sob uma velocidade de 60 rpm por 5 minutos de recirculação interna no movimento co-rotante. Os corpos de prova os ensaios de tração foram injetados e ensaiados de acordo com a norma ASTM D638.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das fibras de bagaço de malte

Após o processo de moagem, a porcentagem da distribuição granulométrica das FBM está apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Porcentagem de distribuição granulométrica das fibras de bagaço de malte.

Fonte: O autor.

As imagens de MEV das FBM não-tratada e tratadas hidrotérmicamente, apresentadas na Figura 2, demonstra que a Controle (Figura 2a) apresenta uma superfície rugosa e ligeiramente irregular, com camadas ordenadas, que representa a natureza fibrosa do material [18]. Os poros são observados apenas na secção transversal da biomassa, possibilitando observar canais regulares e estreitos, mesmo após o tratamento hidrotérmico [19]. Com o passar do tempo de reação, após 120 minutos, a forma rugosa se torna menos evidente, tornando visível grandes cavidades ou fendas de orifícios na superfície. Esta formação de espaços intercelulares pode ser atribuída a degradação de ceras e outras substâncias incrustantes, como hemicelulose, lignina e pectina, que fazem parte do estado nativo das FBM [20].

Figura 2 - Imagens de MEV das fibras de bagaço de malte (a) Controle, (b) FBMT30, (c) FBMT60, (d) FBMT120, (e) FBMT180 e (f) FBMT240.

Fonte: O autor.

Os espectros no infravermelho das FBM, não-tratadas e as tratadas

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_fomazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullrapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlais@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarro@hotmail.com

hidrotermicamente, apresentaram sinais de absorção característica às estruturas de celulose, hemicelulose e lignina, mostradas na Figura 3.

Figura 3 - Espectros no Infravermelho das FBM não tratada e tratada hidrotermicamente.

Fonte: O autor.

Uma abordagem importante na análise de ATR-FTIR é a relação das bandas de absorção estáveis e as bandas modificadas pela ação do tratamento hidrotérmico. Os grupos hidroxilas livre foram determinados pela razão da intensidade das bandas em 3276 cm⁻¹ e 1029 cm⁻¹[21] e a disponibilidade de lignina foi analisada usando a razão da intensidade das bandas em 1743 cm⁻¹ e 1029 cm⁻¹ [22], observadas na Tabela 1. Após o tratamento hidrotérmico, a razão I3276/1029 tende a diminuir, confirmando a redução de grupos hidroxilas livres (-OH livre) na superfície das FBMT. Em geral, as amostras com maior tempo de reação, acima de 30 minutos, induziram a diminuição do caráter hidrofílico nas fibras de malte. O aumento da razão I1743/1029 aumentou a disposição dos grupos cetonas da estrutura da lignina. Podendo estar relacionado com a exposição da lignina em tempos de reação acima de 120 minutos, devido a degradação da cera e de outras substâncias que não possuem estabilidade térmica. A estabilidade da estrutura química da lignina no processo hidrotérmico é mais forte que a celulose e hemicelulose presente nas FBM [22]. Resultados das razões mostraram o aumento no caráter hidrofóbico e a exposição da lignina com o aumento do tempo de reação, possibilitando um estudo mais abrangente em relação à afinidade entre as FBM e o PPR.

Tabela 1 - Razão das bandas de absorção do espectro infravermelho das fibras de bagaço de malte.

Fonte: O autor.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas análises de absorção de água das FBM e o intumescimento tangencial, antes e após o tratamento hidrotérmico, que apresentaram uma absorção de água máxima após 120 horas. Observou-se a diminuição da porcentagem na absorção de água com o aumento do tempo de reação, resultados esses que corroboram com a diminuição da razão da intensidade dos grupos hidroxilas livres na superfície das fibras de malte. Nos primeiros 60 minutos de tratamento hidrotérmico não houve diferença estatística entre as amostras, e houve uma queda nos valores de AA, estatisticamente significativo, a partir de 180 minutos de tratamento. A qual pode estar relacionada com o aumento significativo da exposição da lignina na superfície das amostras. A mesma tendência também foi observada nos resultados de intumescimento tangencial, cuja menor absorção de água, menor será o intumescimento da espessura das amostras. O aumento da hidrofobicidade das FBM é devido a degradação parcial das moléculas de celulose e hemicelulose [21].

Tabela 2 - Porcentagem da Absorção de Água e do Intumescimento Tangencial das fibras de bagaço de malte.

Letras iguais na coluna não tem diferença significativa ($p > 0.05$).

Fonte: O autor.

5.2. Compósitos

Com os resultados apresentados, definiu-se os níveis do fator tempo de reação para o planejamento fatorial. Foram avaliadas as questões morfológicas, químicas e físicas das amostras que apresentaram características distintas, sem perder a estrutura e a particularidade do malte, além do consumo energético do processo. Com isso, os níveis para o tempo de reação foram FBMT30 (-1), FBMT105 (0) e FBMT180 (+1).

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_fomazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullarapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlais@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarro@hotmail.com

Na Tabela 3 apresenta-se o planejamento fatorial 23, com ponto central, completo e as variáveis, que foi seguido para confecção dos corpos de prova. Após os ensaios de tração, foi possível traçar as retas de tensão por deformação das amostras e estimar as propriedades mecânicas. Entretanto, somente a resposta do limite de resistência à tração foi considerada significante, que é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Planejamento fatorial completo 23 com resposta coletada.

Fonte: O autor.

A Tabela 4 apresenta a análise de variância (ANOVA). O valor (p) inferior a 0,05 é considerado significante e indica que existe uma probabilidade menor do que 5% de que a hipótese seja nula. Os valores de R-quadrado próximos de 1,0 indicam que o modelo consegue se ajustar bem a uma curva. O alto valor de desvio padrão pode ser explicado pelo processo de fabricação do compósito, que se deu por um processo manual de preparação das amostras, não garantindo a homogeneidade das amostras. Além disso, as FBM foram dispostas na matriz polimérica em orientação aleatória, o que pode ter influenciado nos resultados.

Tabela 4 – Análise de variância do limite de resistência à tração.

Multiple R-squared: 0,8319

p-value: 0,04464

Fonte: O autor.

O limite de resistência à tração teve uma diminuição com a adição das FBM mesmo com a modificação da superfície, o que foi inesperado. Porém, assim como no trabalho de Revert et al (2017), a adição de malte proveniente da indústria cervejeira também diminuiu as propriedades mecânicas do compósito, não apresentando comportamento de reforço, agindo como carga. Portanto, a resistência à tração de materiais compósitos constituídos por reforços fibrosos depende de fatores como resistência mecânica, orientação, teor e comprimento das fibras, além da estabilidade química da matriz e da interface fibra e matriz [24].

6. CONCLUSÕES

O trabalho apresentou características químicas, físicas e morfológicas das fibras de bagaço de malte, em que as não-tratadas e tratadas foram caracterizadas. Houve uma degradação nos espaços intercelulares ao longo das camadas ordenadas com o aumento do tempo de reação, promovendo menor rugosidade e uma alta porosidade das FBMT. Tiveram como consequência, nos maiores tempos de reação, o aumento da hidrofobicidade da superfície das fibras e a degradação da celulose e hemicelulose acima de 180 minutos de reação, mais evidentes. Apesar da modificação da superfície das fibras indicar que haveria uma maior estabilidade entre a fibra e a matriz, os compósitos apresentaram uma resistência menor de limite de à tração, quando comparados ao PP puro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.C. Caraschi, A.L. Leão, Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos, *Acta Sci. Technol.* 24 (2008) 1599–1602.
- [2] E.M.S. Oliveira, J.N.F. Holanda, Influência da adição de resíduo (Iodo) de

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_fomazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullarapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlais@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarro@hotmail.com

estação de tratamento de águas nas propriedades e microestrutura de cerâmica vermelha, Cerâmica. 54 (2008) 167–173.

[3] E.B. Mano, Polímeros como Materiais de Engenharia, 1a Edição, São Paulo, 1991.

[4] W.N. Ota, Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional, Universidade Federal do Paraná, 2004.

[5] I.M. Factori, Processamento E Propriedades De Compósitos de Poliamida 6.6 Reforçada com Partículas de Vidro Reciclado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

[6] A. Orue, A. Jauregi, C. Peña-Rodriguez, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaitz, The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal/poly (lactic acid) interface adhesion, Compos. Part B Eng. 73 (2015) 132–138.

[7] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen, L. Tomppo, Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review, Waste Manag. 54 (2016) 62–73.

[8] A.A. El-Fattah, A.G.M. EL Demerdash, W.A. Alim Sadik, A. Bedir, The effect of sugarcane bagasse fiber on the properties of recycled high density polyethylene, J. Compos. Mater. 49 (2015) 3251–3262.

[9] L.C.S.H. Rezende, C.A. da Silva, G.P. Otto, M.P. Moisés, R. Bergamasco, S.L. Fávaro, Analysis of physical, chemical e mechanical properties of wood-particle boards containing biaxially oriented polypropylene, Acta Sci. Technol. 39 (2017) 193.

[10] G. da C. Gonçalves, P.K. Nakamura, D.F. Furtado, M.T. Veit, Utilization of brewery residues to produces granular activated carbon and bio-oil, J. Clean. Prod. 168 (2017) 908–916.

[11] H. Kirin, Global Beer Production by Country in 2019, n.d. https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2020/1229_01.pdf

[12] I.M.P.L.V.O. Ferreira, O. Pinho, E. Vieira, J.G. Tavarela, Brewer's Saccharomyces yeast biomass: characteristics and potential applications, Trends Food Sci. Technol. 21 (2010) 77–84.

[13] R. dos S.M. Thiago, P.M. de M. Pedro, F.C.S. Eliana, Solid wastes in brewing process: A review, J. Brew. Distill. 5 (2014) 1–9.

[14] S.I. Mussatto, G. Dragone, I.C. Roberto, Brewers' spent grain: Generation, characteristics and potential applications, J. Cereal Sci. 43 (2006) 1–14.

[15] A. Revert, M. Reig, V.J. Seguí, T. Boronat, V. Fombuena, R. Balart, Upgrading brewer's spent grain as functional filler in polypropylene matrix, Polym. Compos. 38 (2017) 40–47.

[16] A. da R. Almeida, M.R.F. Geraldo, L.F. Ribeiro, M.V. Silva, M.V. de O.B. Maciel, C.W.I. Haminiuk, Compostos bioativos do bagaço de malte: Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante in vitro, Acta Sci. - Technol. 39 (2017) 269–277.

[17] S. Yokoyama, Y. Matsumura, The Asian Biomass Handbook - A Guide for Biomass Production and Utilization, Japan Inst. Energy. (2008) 338.

[18] H.A. Ruiz, D.S. Ruzene, D.P. Silva, M.A.C. Quintas, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Evaluation of a hydrothermal process for pretreatment of wheat straw-effect of particle size and process conditions, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86 (2011) 88–94.

[19] B.C. da Silva, A. Zanutto, J.M.T.A. Pietrobelli, Biosorption of reactive yellow dye by malt bagasse, Adsorpt. Sci. Technol. 37 (2019) 236–259.

[20] M. Radosavljević, J. Pejin, M. Pribić, S. Kocić-Tanackov, R. Romanić, D. Mladenović, A. Djukić-Vuković, L. Mojović, Utilization of brewing and malting by-products as carrier and raw materials in L-(+)-lactic acid production and feed application, Appl. Microbiol. Biotechnol. 103 (2019) 3001–3013.

[21] G.A. Jacometti, L.R.P.F. Mello, P.H.A. Nascimento, A.C. Sueiro, F. Yamashita, S. Mali, The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry, LWT - Food Sci. Technol. 62 (2015) 138–143.

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_formazaro@hotmail.com

² Universidade Estadual de Maringá, bullarapha@gmail.com

³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com

⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberlais@gmail.com

⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com

⁶ Universidade Estadual de Maringá, slfavarro@hotmail.com

[22] A. Liñán-Montes, S.M. De La Parra-Arciniega, M.T. Garza-González, R.B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, F.J. Cerino-Córdova, Characterization and thermal analysis of agave bagasse and malt spent grain, *J. Therm. Anal. Calorim.* 115 (2014) 751–758.

[23] I.B. Fontana, M. Peterson, M.A.P. Cechinel, Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 660–670.

[24] CARVALHO, L. H. de.; CAVALCANTI, W. S. Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro. *Polímeros*, v. 16, n. 1, p. 33 – 37, 2006.

PALAVRAS-CHAVE: Fibras de bagaço de malte, polipropileno reciclado, compósito

¹ Universidade Estadual de Maringá, gabriel_formazaro@hotmail.com
² Universidade Estadual de Maringá, bullarapha@gmail.com
³ Universidade Estadual de Maringá, andy_stos@hotmail.com
⁴ Universidade Estadual de Maringá, weberfais@gmail.com
⁵ Universidade Estadual de Londrina, fabiazanha@gmail.com
⁶ Universidade Estadual de Maringá, sifavarro@hotmail.com