



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Alexandre Filipe Vaz Simões

**DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DE
COMPÓSITOS REFORÇADOS COM RESÍDUO DE
CERVEJA**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor Filipe João Cotovio Eufrásio Antunes e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Outubro de 2021



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Alexandre Filipe Vaz Simões

**DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DE
COMPÓSITOS REFORÇADOS COM RESÍDUO DE
CERVEJA**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Controlo da Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor Filipe João Cotovio Eufrásio Antunes e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

outubro de 2021

Agradecimentos

O desenvolvimento desta tese não teria sido possível sem o apoio de diversas pessoas que estiveram presentes e contribuíram para a sua conclusão. A todas elas um muito obrigado!

Ao Professor Doutor Filipe Antunes, orientador da minha tese de mestrado, agradeço toda a disponibilidade manifestada ao orientar-me neste projeto. Obrigado por me ter dado a oportunidade de estar inserido numa verdadeira equipa de investigação, e assim aprofundar os meus conhecimentos científicos.

À Elodie Melro, responsável pela orientação ao longo de todo o ano, um obrigado gigante! Agradeço toda a disponibilidade manifestada ao orientar-me neste projeto. Obrigado pelo apoio prestado, pela exigência, correções e sugestões, por tudo! Mostrou-se sempre 100% disponível pra ajudar e transmitiu-me confiança ao longo de todo o ano, sempre com críticas objetivas e fundamentadas que me ajudaram muito.

À investigadora Gabriela Martins, um muito obrigado pelo conhecimento transmitido.

À Inês Escobar um muito obrigado por me apoiares e ajudares sempre que precisei.

Aos meus amigos um obrigado por me aturarem. Um especial obrigado à Rafaela e ao Vígia porque foram os primeiros grandes amigos que conheci na Universidade.

Aos investigadores do Grupo Colling um muito obrigado pelos dias passados no laboratório a ouvir a rádio Comercial ou RFM. Qual a melhor?

Um agradecimento à Praxis e outro à SuperBock por me terem cedido os resíduos de cerveja.

Índice

Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas	xi
Abreviaturas.....	xiii
Resumo.....	xvi
Abstract.....	xix
Capítulo 1 - Introdução.....	2
1.1. Problema Ambiental.....	2
1.2. Valorização do resíduo da produção de cerveja	3
1.3. Fibra Lignocelulósica	5
1.3.1. Resíduo de Cerveja, uma fibra lignocelulósica	5
1.3.2. Celulose	7
1.3.3. Hemicelulose	8
1.3.4. Lignina.....	9
1.3.5. Extrativos e Cinzas	10
1.3.6. Aplicações das fibras lignocelulósicas	11
1.4. Compósitos	12
1.4.1 Matriz.....	13
1.4.2 Reforço.....	15
1.4.3 Interface Matriz-Reforço	17
1.4.4 Agentes de Acoplamento.....	18
Capítulo 2 – Caracterização dos resíduos de cerveja.....	25
2.1. Densidade	26
2.2 Humidade	26
2.3 Análise dos extrativos	27
2.3.1 Análise FTIR.....	30
2.3 Quantificação de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas	32
2.4 Degradação térmica.....	33

Capítulo 3 – Compósitos poliméricos reforçados com resíduo de cerveja	36
3.1 Compósitos com matriz de PEBDR.....	37
3.1.1 Análise térmica da matriz PEBDR.....	37
3.1.2 Análise de reometria de torque.....	37
3.1.3 Propriedades mecânicas de tração.....	39
3.1.4 Absorção e solubilidade em água.....	42
3.2 Compósitos com matriz de PBAT/TPS	44
3.2.1 Análise térmica da matriz PBAT/TPS	44
3.2.2 Análise de reometria de torque	44
3.1.3 Propriedades mecânicas de tração.....	45
3.2.4 Absorção e solubilidade em água	46
3.3 Compósitos com matriz de PLA	48
3.3.1 Análise térmica da matriz PLA.....	48
3.3.2 Análise de reometria do torque	48
3.3.3 Compósitos produzidos por dissolução e evaporação do solvente.....	50
3.3.4 Propriedades mecânicas de tração	52
3.3.5 Absorção e solubilidade em água	55
3.4 Compósitos com Matriz de Bio-PBS	57
3.4.1 Análise térmica da matriz Bio-PBS.....	57
3.4.2 Análise de reometria de torque	58
3.4.3. Análise morfológica dos compósitos	61
3.4.4 Propriedades mecânicas de tração	62
3.4.5 Absorção e solubilidade em água	66
Capítulo 4 - Conclusão	68
Capítulo 5 – Materiais e Métodos.....	71
5.1. Matéria-prima e reagentes.....	71
5.2. Métodos	72
5.2.1 Determinação do teor de humidade do RC.....	72
5.2.2 Remoção dos extrativos do RC	72
5.2.3 Quantificação dos componentes poliméricos do RC	73
5.2.3.1 Celulose e Hemicelulose	73
5.2.3.2 Quantificação da lignina	74

5.2.3.2 Quantificação de cinzas	75
5.2.4 Preparação dos agentes de acoplamento	75
5.2.4.1 Agente de acoplamento verde	75
5.2.4.2 PBS enxertado com anidrido maleico	75
5.2.5 Determinação das propriedades mecânicas	76
5.2.6 Determinação da absorção e solubilidade em água.....	77
5.3 Instrumentação	77
5.3.1 Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	77
5.3.2 Espetroscopia de Ultravioleta -Visível (UV-Vis)	77
5.3.3 Análise Térmicas: TGA e DSC	78
5.3.4 Misturadora Reómetro de Torque.....	78
5.3.5 Ensaio mecânicos de tração.....	79
5.3.6 Microscopia Eletrónica por Varrimento - SEM.....	79

Índice de Figuras

Figura 1.1. Representação de um grão de cevada, adaptada de [9].....	4
Figura 1.2. Representação de uma fibra lignocelulósica, adaptada de [33]......	5
Figura 1.3. Estrutura química da celulose.....	7
Figura 1.4. Estrutura química do arabinoglucuronoxilano (1) e galactoglucomanano (2). ..	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 1.5. Estrutura química dos monolignols da lignina e respectivas unidades.	10
Figura 1.6. Ilustração dos componentes de um compósito.	12
Figura 1.7. Representação de um compósito com os seus três constituintes (a), e com a existência da interface (b) - adaptado de [116]......	17
Figura 1.8. Reação entre ácidos gordos extraídos do óleo usado e etileno diamina, para a formação do agente de acoplamento verde.	21
Figura 2.1. Teor de humidade do RCP e RCSB com três tamanhos: pequeno (P) <0.7mm, médio (M) 0,7-1,4mm, grande (G) 1,4 - 2.8mm, durante 90 dias.	27
Figura 2.2. Extrativos removidos com diferentes solventes em função do tempo: água acetona, diclorometano (DCM), tolueno, clorofórmio (CF) e etanol, durante 10 h.	28
Figura 2.3. Extrativos removidos com solução de tolueno:etanol (T:E) (400:1), tolueno:etanol:água (T:E:A) (1:1:1) e tolueno:etanol (T:E) (2:1).	29
Figura 2.4. Espectros FTIR dos extrativos do RCP removidos com diferentes solventes.....	31
Figura 2.5. Degradação térmica do RCP, obtido por análise termogravimétrica.	33
Figura 3.1. Curva de DSC do PEBDR.	37
Figura 3.2. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP sem AAV (a) e com AAV (b).	38
Figura 3.3. Relação entre a força do torque versus o teor de RCSB sem AAV (a) e com AAV (b).	39
Figura 3.4. Resistência à tração dos compósitos de PEBDR reforçados com RCP(a) e RCSB (b).	40
Figura 3.5. Deformação na rutura dos compósitos de PEBDR reforçados com RCP(a) e RCSB(b).....	41
Figura 3.6. Módulo de Young dos compósitos de PEBDR reforçados com RCP (a) e RCSB (b).	41
Figura 3.7. Absorção de água dos compósitos reforçados com RCSB sem (a) e com AAV (b).	42
Figura 3.8. Solubilidade em água dos compósitos de PEBDR reforçados com RCSB.....	43
Figura 3.9. Curva de DSC do PBAT/TPS.....	44

Figura 3.10. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP, a temperaturas diferentes.	45
Figura 3.11. Resistência à tração, módulo de Young e deformação na rutura dos compósitos de PBAT/TPS reforçados com RCP sem AAV.....	46
Figura 3.12. Absorção de água dos compósitos de PBAT/TPS reforçados com 0, 10 , 20 (a), e 30, 40 e 50 (b) phr de RCP sem AAV.....	47
Figura 3.13. Solubilidade dos compósitos de PBAT/TPS reforçados com RCP sem AAV. ...	47
Figura 3.14. Curva DSC de PLA.....	48
Figura 3.15. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP e RCSB.....	49
Figura 3.16. Relação entre a força do torque versus o teor de RCSB com AAV.....	49
Figura 3.17. Fotografia do polímero PLA dissolvido em DCM:MeOH (esquerda) e CF (direita).....	51
Figura 3.18. Fotografia de compósitos PLA dissolvidos em DCM:MeOH (7:3) (esquerda) e DCM:MeOH (7:3) CF (direita).	52
Figura 3.19. Resistência à tração (a) , deformação na rutura (b), módulo de Young (c), dos compósitos de PLA reforçados com vários tipos de RC.	53
Figura 3.20. Resistência à tração (a), e deformação na rutura (a), módulo de Young (c) dos compósitos de PLA reforçados com vários tipos de RC, produzidos por dissolução em solvente.....	54
Figura 3.21. Absorção de água dos compósitos reforçados com RCP.	56
Figura 3.22. Solubilidade dos compósitos de PLA.....	57
Figura 3.23. Curva DSC do PBS.....	57
Figura 3.24. Relação entre a força do torque com o teor de RCP sem tratamento (a), sem extrativo (b), com PBS-AM e SDS (c), e com AAV (d), inserido na câmara da misturadora..	58
Figura 3.25. Relação entre a força do torque com o teor de RCSB sem tratamento (a), sem extrativo (b), com PBS-AM e SDS (c), e com AAV (d), inserido na câmara da misturadora..	60
Figura 3.26. Imagens SEM do compósito PBS reforçado com RCP sem tratamento ampliado 500x (a), 1000x (b) e 2500x (c); e compósito PBS reforçado com RCP + PBS-AM ampliado 500x (d), 1000x (e) e 2500x (f).	61
Figura 3.27. A resistência à tração do PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP	62
Figura 3.28. Módulo de Young do PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP.	63
Figura 3.29. Deformação na rutura do PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP.	64
Figura 3.30. Propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com RCSB com AAV e sem tratamento.	65
Figura 3.31. Absorção de água de compósitos de PBS reforçados com diferentes quantidades de RCP (a) e RCSB (b), ambas sem tratamento e com AAV.	66
Figura 3.32. Solubilidade em água dos compósitos de PBS reforçados com diferentes quantidades de RCP e RCSB, ambas sem tratamento e com AAV.....	67

Figura 5.1. Ilustração de uma extração Soxhlet, adaptado de [184]. 73

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Composição química do resíduo de cerveja (RC).	6
Tabela 2.1. Densidade média aparente dos RCP e RCSB com três tamanhos diferentes.....	26
Tabela 2.2. Remoção sequencial dos extrativos do RCP e RCP.....	30
Tabela 2.3. Quantificação dos principais componentes de RCP e RCSB.	32
Tabela 3.1. Solventes utilizados na dissolução do PLA.....	50

Abreviaturas

A	Água
AAV	Agente de acoplamento verde
AGU	Anidroglucopiranosose
AM	Anidrido maleico
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
ASTM	do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
CF	Clorofórmio
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DSC	do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
E	Etanol
EDD	Etileno diamina dilaurico
FTIR	do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
G	Tamanho grande
h	Horas
Me	Metil
MDI	Difenilmetano diisocianato
NREL	do inglês <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
OR	Grupos hidrolisáveis
P	Tamanho pequeno
PA	Poliamida
PBAT	Poli (butileno Adipato Tereftalato)
Bio-PBS	Bio-Poli (butileno de succinato)

PBS-g-AM	Polibutileno de succinato funcionalizado com anidrido maleico
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEADR	Polietileno de alta densidade reciclado
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDR	Polietileno de baixa densidade reciclado
PET	poli (tereftalato de etileno)
phr	do inglês <i>per hunder rubber</i>
PLA	Poli (ácido láctico)
PLA-g-AM	Poli (ácido láctico) funcionalizado com anidrido maleico
PP	Polipropileno
PP-g-AM	Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
PVC	Poli (cloreto de vinilo)
RC	Resíduo de cerveja
RCP	Resíduo de cerveja da Praxis
RCSP	Resíduo de cerveja da Super Bock
SDS	Docedil sulfato de sódio
SEM	do inglês <i>Scanning Electron Miscroscopy</i>
T	Tolueno
Tf	Temperatura de fusão
TGA	do inglês <i>Thermogravimetric Analysis</i>
THF	Tetrahidrofurano
TPS	Amido Termoplástico
UV – vis	Espectroscopia Ultravioleta – Visível
X	Grupo organo-funcional

Resumo

Ao longo dos anos têm aumentado os esforços para tornar o mundo mais sustentável devido à crescente preocupação ambiental e escassez de fontes não renováveis, através do reaproveitamento de subprodutos industriais e produção de materiais ecológicos. As fibras lignocelulósicas devido à sua abundância e elevado potencial como fonte renovável têm gerado interesse para a produção de novos materiais sustentáveis. Assim, surge o interesse do aproveitamento do principal subproduto da indústria cervejeira, o resíduo de cerveja, como fibras lignocelulósicas, para a produção de compósitos.

Neste trabalho, numa primeira fase procedeu-se à caracterização de dois tipos de resíduos de cerveja com diferentes origens: resíduo cerveja Práxis e resíduo de cerveja Super Bock. Verificou-se que dependendo da origem de cerveja produzida, existe uma variação quantitativa na composição do resíduo de cerveja.

As fibras lignocelulósicas podem reforçar compósitos, e por isso foram estudados compósitos com várias matrizes poliméricas e biopoliméricas reforçados com resíduo de cerveja. As matrizes utilizadas nos compósitos foram o polietileno de baixa densidade reciclado, poli (butileno adipato co-tereftalato) com amido termoplástico, poli (ácido láctico) e bio-poli (butileno succinato), e foi estudada a influência da adição de várias proporções do resíduo de cerveja nas propriedades físico-químicas do compósito. A matriz e o reforço são os componentes principais dos compósitos, sendo que o desempenho do compósito é influenciado pela interação matriz-reforço. Para garantir uma boa adesão e assegurar a compatibilidade entre matriz e reforço avaliou-se o uso de um agente de acoplamento verde à base de óleo alimentar usado, um surfactante (o dodecil sulfato de sódio) e um polímero funcionalizado (o bio-poli (butileno succinato) enxertado com anidrido maleico). Para estudar as propriedades dos compósitos realizaram-se análises de reometria de torque, ensaios mecânicos de tração onde se obteve a resistência à tração, deformação na rutura e módulo de Young, e testes de absorção e solubilidade em água. Os resultados revelam que compósitos com diferentes matrizes, têm diferentes interações com as fibras e mostram diferentes propriedades. A adição do agente de acoplamento verde aos compósitos melhora a interação

matriz-fibra nos compósitos de polietileno de baixa densidade reciclado, poli (ácido lático) e bio-poli (butileno succinato) .

Palavras-chave: Fibras lignocelulósica, resíduo de cerveja, compósitos termoplásticos, agente de acoplamento verde

Abstract

Over the last years, efforts have increased to make the world more sustainable due to the growing environmental concern and scarcity of non-renewable sources, through the reuse of industrial by-products and production of ecological materials. Due to their abundance and high potential as a renewable source, lignocellulosic fibers have generated interest in the production of new sustainable materials. Thus, there is an interest in using the industry's main by-product for beer industry, beer residue, such as lignocellulosic fibers, for the production of composites.

In the first phase of this work, two types of beer residues with different origins were characterized: Praxis beer residue and Super Bock beer residue. It was found that depending on the origin of the beer produced, there is a quantitative variation in the composition of the beer residue.

Lignocellulosic fibers can provide reinforcement to reinforce composites, and therefore composites with various polymeric and biopolymeric matrices reinforced with beer residue have been studied. The matrices used in the composites are recycled low-density polyethylene, poly (butylene adipate co-terephthalate) with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and bio-poly (butylene succinate) , and the influence of the addition of various proportions of beer residue on the physicochemical properties of the composite is was studied. The matrix and the reinforcement are main components of the composites, and the performance of the composite depends on the interaction between them, and to ensure good adhesion and ensure compatibility, the addition of a green coupling agent based on used cooking oil, sodium dodecil sulfate and maleic anhydride-grafted bio-poly (butylene succinate) were evaluated. To study the properties of the composites, analyzes of torque rheometry, mechanical tensile tests were carried out, where the tensile strength, deformation at break and Young's modulus were obtained, as well as absorption and solubility water tests. The results reveal that composites with different matrices have different interactions with fibers. The improvement by adding the green coupling agent was observed in the composites with recycled low density polyethylene, poly (lactic acid) and bio-poly (butylene succinate).

Palavras-chave: Lignocellulosic fibers, beer residue, thermoplastic composites, green coupling agent

Capítulo 1

Introdução

1.1. Problema Ambiental

A crescente preocupação ambiental e escassez de fontes não renováveis tem gerado interesse na pesquisa de novos materiais produzidos a partir de biomassa lignocelulósica ^[1]. Atualmente, na indústria de produtos químicos e plásticos são utilizados, aproximadamente, 3 milhões de barris de petróleo por dia, e prevê-se que este valor aumente para 4 milhões/dia até 2030 ^[2]. Uma alternativa a estes produtos fósseis são os materiais lignocelulósicos. Estes têm vindo a ser estudados como substitutos dos recursos fósseis na produção de biocombustíveis, biopolímeros e compósitos ^[3]. Os materiais lignocelulósicos são interessantes porque são baratos, provenientes de fontes renováveis, e até podem ser encontrados em resíduos e assim fornecendo uma alternativa sustentável de gestão de resíduos ^[4]. Além disso, o aproveitamento de resíduos é uma das metas dos objetivos de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU). Esta meta pressupõe a diminuição da produção de resíduos através da sua eliminação, reciclagem e/ou reutilização, até 2030, e para que esta meta seja alcançada é necessário valorizar resíduos provenientes das mais diversas indústrias. Um exemplo, é o resíduo proveniente da indústria cervejeira, que será estudado nesta tese.

1.2. Valorização do resíduo da produção de cerveja

A fabricação de cerveja é constituída por várias etapas. A primeira etapa é a seleção do tipo de cereal (cevada, malte, trigo ou milho). Posteriormente segue-se a moagem, que consiste na colocação num moinho, e a brassagem, onde o cereal moído é colocado numa cuba, a uma temperatura de 50-70 °C, e pela adição de água, a maioria dos açúcares presentes no cereal ficam dissolvidos na água. Segue-se a filtração para separar a componente solúvel (mosto) da componente insolúvel, a casca do cereal processada, denominada de resíduo de cerveja (RC). O mosto segue para uma caldeira de ebulição onde é adicionado o lúpulo, e nesta fase apesar de existir a produção de outros resíduos, estes são quantitativamente insignificantes para serem reaproveitados. Posteriormente existe a etapa de arrefecimento, fermentação (adição de leveduras), maturação e, por último, a etapa de enchimento (colocação da cerveja em garrafas e/ou barris) ^[5].

Em Portugal existe uma grande indústria cervejeira que responde à necessidade do mercado interno, visto que 74% da cerveja produzida em Portugal é consumida no próprio país. Em 2019, de acordo com os Cervejeiros de Portugal, foram produzidos 739 milhões de litros de cerveja, sendo que o consumo per capita/ano foi de 53 litros. Apesar de Portugal ser o 24º país europeu em consumo per capita, lidera o ranking a nível europeu no consumo de cerveja fora de casa ^[6]. Por todo o mundo existe um consumo de cerveja relevante, nos Estados Unidos e na China, num só ano, produziu-se 23 e 18 biliões de toneladas de cerveja, respetivamente. A cerveja é uma das bebidas mais consumidas do mundo ^[7], e conseqüentemente, o principal subproduto da produção de cerveja, o Resíduo de Cerveja (RC), ganha uma importância significativa, pois representa 85% dos subprodutos totais ^[8], sendo que por cada 100 litros de cerveja são gerados 20 kg de RC ^[5].

O ingrediente base da produção de cerveja é a cevada que é muito rica em amido e proteínas, e a sua estrutura divide-se em 3 partes: germe, endosperma e revestimento ^[9], como representado na Figura 1.1. Na parte interna do revestimento da cevada existe o pericarpo que atua como uma membrana semipermeável e a parte externa do revestimento, a casca, que confere proteção ao grão e é a forma nativa do RC ^[10].

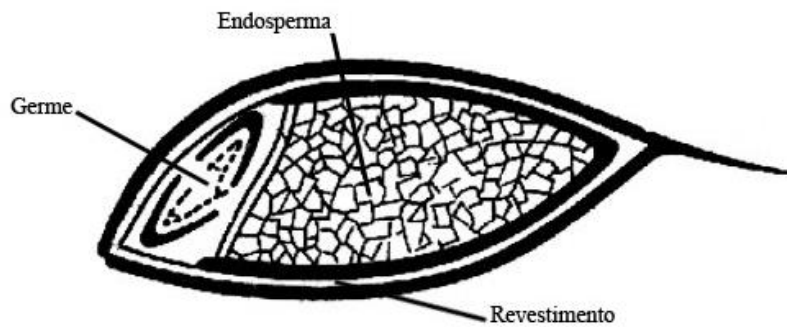


Figura 1.1. Representação de um grão de cevada, adaptada de [9].

A composição química do RC depende do tipo de cereal utilizado para a produção de cerveja ^[11, 12]. Em geral, o RC é maioritariamente constituído por celulose, hemicelulose e lignina, e por isso é considerada um material lignocelulósico ^[13].

O RC é um subproduto que por existir em grande quantidade na indústria cervejeira e por ter um baixo ou nenhum custo associado, transforma-se numa matéria-prima que tem um valioso potencial para a sua exploração industrial ^[14]. Seria de grande interesse conseguir recuperar e valorizar o RC para utilizá-lo na sua própria indústria, e assim promover um modelo de economia circular, mas, atualmente, os principais destinos deste subproduto são outras indústrias ^[15]. A principal dificuldade da utilização do RC como matéria-prima industrial deve-se ao seu alto teor de água (cerca de 70 %) que para além de ser suscetível a ataques microbianos, também aumenta o grau de complexidade do seu transporte ^[16, 17].

Atualmente, a grande maioria do RC é utilizado como aditivo na produção de ração animal ^[18] ou como alimento cru para animais ^[19]. Desde há muitos anos, existe a utilização de RC na dieta bovina, visto que é possível um aumento da produção e gordura do leite ^[20]. Atualmente, a subprodução de leite não é um problema, pelo contrário, visto que existe um problema ambiental associado à sua sobreprodução, por isso a suplementação bovina não é uma prioridade. A utilização do maior subproduto da produção de cerveja na dieta animal apenas substitui ração animal com iguais propriedades e impactos ambientais ^[21]. Uma outra aplicação do RC é nas padarias, na adição em pães, bolachas ou bolos, mas de forma limitada devido à cor e sabor que conferem a esses produtos alimentares ^[22]. Um outro destino do RC é a fertilização de solos ^[23].

Numa outra perspetiva, o RC é uma fibra lignocelulósica que pode ter as mesmas aplicações de outras fibras lignocelulósicas, sendo estas referidas no Capítulo 1.3.6.

1.3. Fibra Lignocelulósica

As fibras sintéticas foram massivamente usadas, durante muitos anos, porque o seu comportamento físico-químico é mais estável num maior período do que as fibras naturais ^[24]. No entanto, as fibras sintéticas provêm do petróleo, que é uma não renovável, contribuindo para o aquecimento global. Por isto, e também devido ao aumento da população, massiva utilização de fibras sintéticas e conseqüente escassez destes produtos é imperativo reduzir a sua utilização. Ao invés de fibras sintéticas, o uso de fibras naturais são uma alternativa ecológica ^[25]. Existem fibras naturais de origem mineral, animal e vegetal. As fibras vegetais ou lignocelulósicas podem ser extraídas do linho ^[26], juta ^[27], sisal ^[28], madeira ^[29], abacaxi ^[30], cereal ^[9], e são opções para substituir as fibras sintéticas em determinados materiais, como por exemplo no reforço de compósitos.

1.3.1. Resíduo de Cerveja, uma fibra lignocelulósica

As fibras lignocelulósicas (Figura 1.2) são maioritariamente constituídas por uma mistura de três biopolímeros: celulose, hemicelulose e lignina^[31]. Além destes biopolímeros estruturais, os materiais lignocelulósicos têm outros constituintes em menor quantidade, como por exemplo pigmentos, resinas e proteínas, habitualmente denominados de extrativos^[32].

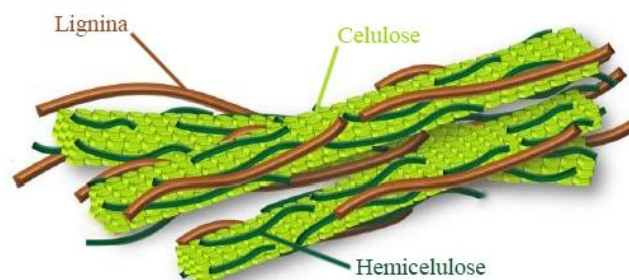


Figura 1.2. Representação de uma fibra lignocelulósica, adaptada de [33].

O RC é uma fibra lignocelulósica que por conter muita água não pode ser armazenado na mesma condição de quando é obtida, porque é um material sensível à humidade e deteriora-se muito rapidamente devido à atividade microbiana. Por exemplo, num artigo publicado em 2010, ao armazenar o RC em sacos durante 30 dias, foi encontrada a presença de oito fungos diferentes ^[34]. Assim, a investigação sobre qual o melhor método para armazenar de forma eficiente este subproduto é relevante e existem diferentes métodos. O RC pode ser armazenado húmido se lhe for adicionado ácido láctico, ácido fórmico ou sorbato de

potássio ^[9], ou proceder à secagem do RC, sendo este o método mais vantajoso uma vez que o seu volume e peso diminuem, e consequentemente os custos associados ao transporte também diminuem ^[35]. A principal desvantagem da secagem do RC é o consumo de energia necessária para extrair a água, e por isso encontrar diferentes soluções para otimizar o processo de secagem é um desafio ^[36].

Em virtude do RC poder ser um subproduto de diferentes cereais, e dentro do mesmo tipo de cereal existir subtipos de cereais, a sua composição varia e depende do processo^[37] e materiais utilizados na fabricação de cerveja. Por exemplo, em Portugal são comercializadas cervejas do tipo *Pilsner* e *Stout* ^[38], malte branco e torrado, respetivamente, e um pouco por todo o mundo existe diversidade quanto ao tipo de cereal utilizado. O RC obtido da produção da cerveja Carlsberg ^[39] é constituída por 40% de holocelulose (celulose e hemicelulose), 50% de lignina e 6% de proteína, e ao comparar estas percentagens com a restante literatura, conclui-se que são valores que não se encontram dentro da média dos valores apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Composição química do resíduo de cerveja (RC).

Celulose (%)	Hemicelulose(%)	Lignina(%)	Proteínas(%)	Extrativos(%)	Ref.
43	36	20	24	10	[40]
17	28	28	15	6	[41]
16	28	28		22	[42]
11	19	16	21	-	[43]
30	30	20	15	2	[44]
21	27	16	10	1	[12]
17	28	27	15	-	[45]
12	40	12	14	2	[46]
22	29	22	24	-	[47]
22	18	20	24	-	[48]
22	27	14	-	-	[49]

Para além da celulose, hemicelulose e lignina, RC também tem um valor de proteínas significativo entre 10 e 24 (% massa). A lignina está presente no RC em quantidades que variam de 14 a 28 (% massa), sendo esta um polímero que está ligado à celulose, outro constituinte principal, entre 11 e 43 (% massa). A hemicelulose é um dos polissacarídeos presentes no RC, e é responsável por 19 a 40 % em peso de material lignocelulósico. Por

último, os extrativos encontram-se entre 1 e 10 (% massa). Todos estas percentagens são baseadas no estado da arte que está resumido na Tabela 1.1

Quantitativamente as fibras lignocelulósicas são diferentes. Na literatura, a quantidade de proteínas presente em materiais lignocelulósicos raramente é mencionada, à exceção nos estudos relativos ao RC, visto que está presente em pequenas quantidades ^[50, 51]. Quanto à variação quantitativa dos restantes constituintes principais do RC, em comparação com outras fibras lignocelulósicas observa-se que a celulose está presente em menores quantidades, a lignina existe em quantidades semelhantes e a hemicelulose representa uma percentagem maior ^[51].

Assim, antes de qualquer aplicação do RC é fundamental conhecer ao detalhe a sua composição.

1.3.2. Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante na Terra, a principal componente das paredes celulares das plantas e, no geral, responsável por cerca de 30-50% da massa dos materiais lignocelulósicos ^[52, 53].

Em relação à estrutura, a celulose, é um homopolímero linear composto por unidades D-anidroglicopiranoses unidos por ligações $\beta(1-4)$ -glicosídicas (Figura 1.3) ^[54].

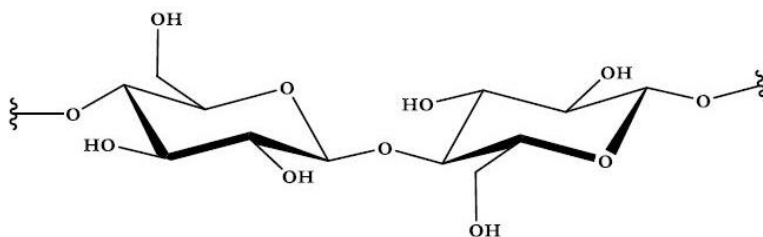


Figura 1.3. Estrutura química da celulose.

O tamanho das moléculas de celulose variam de acordo com o seu grau de polimerização, e o seu peso molecular médio é estimado através do produto do grau de polimerização e a massa molecular de uma única unidade de anidroglicopiranosose (AGU) ^[55]. Na natureza, a celulose é muito organizada, desde uma AGU até às microfibrilas, devido há rede intra e intermolecular de muitas ligações de hidrogénio ^[56] (3 grupos hidroxil numa AGU), que são responsáveis pela coesão entre as moléculas de celulose, e as ligações de Van

der Waals unem as várias cadeias de celulose. Atribuí-se um carácter anfílico à celulose por consequência da sua estrutura: hidrofílica nos anéis anidroglucopiranoses que têm todos os grupos hidroxilo em posições equatoriais, e hidrofóbica por causa dos átomos de hidrogénio em posições axiais (ligações C-H) [57]. Ao longo de uma cadeia de celulose é possível identificar zonas amorfas e cristalinas, sendo que as segundas, estão presentes na celulose entre 30-70% mas depende muito da origem e do método de extração da celulose. A existência de um grau de polimerização maior e mais zonas cristalinas do que zonas amorfas promove cadeias de celulose com melhor resistência mecânica. A celulose cristalina nativa é do tipo celulose I, mas existem outras estruturas cristalinas, polimorfismos, que são obtidos a partir da modificação da celulose I : celulose II, celulose III e celulose IV. Um facto interessante é que a celulose encontrada na natureza (celulose I) não é a forma cristalina mais estável. O polimorfismo com a estrutura cristalina mais estável é a Celulose II [58].

A celulose é maioritariamente utilizada para a produção de papel mas actualmente existem diversos esforços para a sua utilização em materiais compósitos [59].

1.3.3. Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante que existe no interior de materiais lingnocelulósicos que contém aproximadamente 20-50% deste polímero. Ao contrário da celulose, a hemicelulose tem uma estrutura amorfa, heterogénia e composta por ramificações com cadeias laterais curtas constituídas por diferentes unidades de açúcar, como por exemplo: pentoses (xilose, arabinose e ramnose) e hexoses (glucose, galactose e manose) (Figura 1.4).

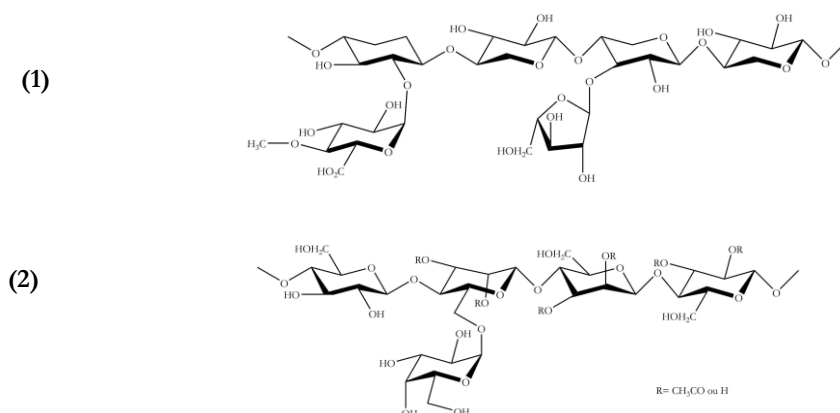


Figura 1.4. Estrutura química do arabinoglucuronoxilano (1) e galactoglucomanano (2).

Nos materiais lignocelulósicos de origem agrícola, palha e gramíneas, as hemiceluloses são maioritariamente constituídas por xilano, enquanto as hemiceluloses da madeira macia têm glucomanano na sua composição.

A hemicelulose devido à variabilidade da sua composição pode ser um homopolímero ou heteropolímero com ramificações curtas unidas entre si por ligações $\beta - 1,4 -$ glicosídicas e $\beta - 1,3 -$ glicosídicas. Este polissacarídeo está associado à lignina por ligações covalentes (ligações éter α -benzílico) e à celulose por ligações de hidrogénio e quando comparado com a celulose, a hemicelulose tem um peso molecular mais baixo e cadeias laterais curtas que são facilmente hidrolizadas^[60].

1.3.4. Lignina

A lignina encontra-se em materiais lignocelulósicos, e de todas as substâncias aromáticas existentes na natureza, a lignina é aquela que é a mais abundante. A quantidade de lignina presente num determinado material lignocelulósico não é sempre igual, por exemplo, em fibras de madeiras macias existe 30 % de lignina, enquanto em fibras de madeiras duras existe 20 % de lignina, em relação à massa total das fibras ^[61]. No que diz respeito aos polímeros presentes em materiais lignocelulósicos a lignina é único polímero estrutural que não é um polissacarídeo. A lignina é um polifenol aromático com ramificações e uma estrutura criada a partir de três monómeros (monolignóis): álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico. Estes monómeros sofrem polimerização por desidratação e existe, assim, formação de uma estrutura constituída por uma, duas e/ou três unidades unidas entre si por ligações éter e C-C: p-hidroxifenil, guaiacil e siringil (Figura 1.5).

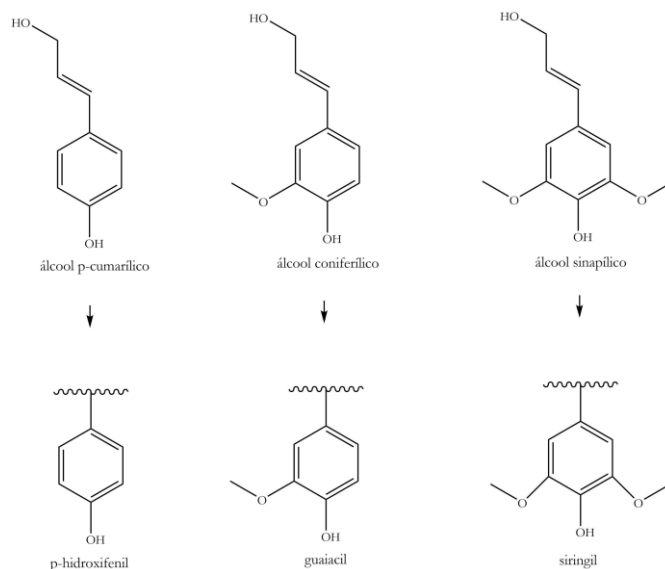


Figura 1.5. Estrutura química dos monolignóis da lignina e respectivas unidades.

A lignina pode ter diferentes constituintes, conforme a presença ou ausência dos diferentes monolignóis, e por isso considera-se que a lignina não é um composto único mas sim uma classe de polímeros fenólicos naturais ^[62].

A lignina por conter vários grupos aromáticos é mais hidrofóbica do que os restantes polímeros presentes em matérias lignocelulósicas, e fornece-lhes rigidez e proteção ^[63].

Atualmente a lignina pode ser utilizada em diferentes áreas como por exemplo na indústria alimentar, usada como antioxidante natural ^[64], ou na indústria de polímeros na produção de biopolímeros baseados em lignina ^[65].

1.3.5. Extrativos e Cinzas

Os extrativos são componentes não estruturais e orgânicos presentes em materiais lignocelulósicos, que de acordo com a literatura representam menos que 10% da massa total do material ^[66]. Existem vários tipos de extrativos e estes podem ser classificados de acordo com o solvente utilizado na sua extração, por exemplo, extrativos solúveis em água ou extrativos solúveis em tolueno-etanol ^[66], sendo que diferentes tipos de extrativos têm funções diferentes no material lignocelulósico: extrativos alifáticos armazenam energia (gorduras) e controlam a quantidade de água (ceras), os terpenóides são o principal componente da resina que, no caso das plantas, protegem-na e atuam como “adesivo”, os açúcares que estão

presentes na biossíntese de plantas, e os extrativos fenólicos que protegem a planta contra ataques microbianos. O tipo e a quantidade de extrativos presente em materiais lignocelulósicos depende da origem desse mesmo material ^[67, 68].

Apesar da presença de extrativos em materiais lignocelulósicos ser importante para a vida do material lignocelulósico nativo, os extrativos afetam negativamente a utilização de matérias lignocelulósicos em diferentes aplicações. Na produção de papel, se estes extrativos estiverem presentes na matéria-prima e não forem removidos podem depositar-se na maquinaria e danificá-la ^[69]. Na indústria da madeira os extrativos inibem determinados processos no seu tratamento. Na construção civil os materiais lignocelulósicos que contenham extrativos, por exemplo açúcares, ao entrar em contacto com o cimento inibem o seu endurecimento ^[70]. Na produção de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, as propriedades mecânicas do compósito podem ser afetadas devido à presença ou ausência de extrativos, e por isso conhecer as quantidades de extrativos presente nas fibras é relevante ^[71, 72].

Como referido anteriormente, na generalidade das fibras lignocelulósicas, a quantidade de proteína contida na sua composição é omissa. No caso do RC devido à sua forma nativa ser rica em proteína, existe um maior interesse em conhecer a sua quantidade de proteína (o RC contém 10-24% de proteína)^[73]. As proteínas mais abundantes na dreche são as prolaminas (45% do teor proteico) e as glutelinas (21,5% do teor proteico)^[74].

A cinza é uma componente de análise do RC, constituído por substâncias inorgânicas, que consiste em sílica, metais alcalinos como cálcio, potássio e sódio. A sua distribuição nas fibras lignocelulósicas não é uniforme e existe em baixas quantidades. As fibras lignocelulósicas que têm um teor de cinzas elevado originam problemas na utilização dessas fibras para conversão bioquímica e termoquímica ^[67].

1.3.6. Aplicações das fibras lignocelulósicas

As fibras lignocelulósicas têm diversas aplicações devido à sua alta disponibilidade e renovabilidade.

Pode-se considerar que as fibras lignocelulósicas são biomassa, porque podem ser convertidas em biocombustíveis através de processos específicos de conversão química (pirólise e carbonização), ou conversão bioquímica (digestão anaeróbica e fermentação). Os biocombustíveis produzidos a partir de biomassa lignocelulósica são alternativas aos recursos

convencionais à base de petróleo e existem no estado líquido (bio-óleo, bio-etanol, biobutanol) ou no estado gasoso (biogás e biometano) [75-77, 46].

Existe, também, a possibilidade de utilizar fibras lignocelulósicas como substrato para a produção de produtos bioquímicos, que depois são utilizados na síntese de outros produtos, por exemplo, através dos componentes principais das fibras lignocelulósicas é possível produzir xilitol e ácido láctico que depois são usados na produção de biopolímeros [78].

A produção de carvão ativado através de fibras lignocelulósicas é uma outra abordagem. O carvão ativado pode ser utilizado na adsorção de contaminantes existentes em gases de combustão e águas residuais [79, 80].

Outro tipo de utilização compreende o fracionamento das fibras lignocelulósicas que possibilita a utilização dos seus componentes estruturais de forma isolada para diversas aplicações específicas [81], como por exemplo a produção de ácido láctico a partir da celulose [82].

Os compósitos de biopolímeros reforçados por fibra naturais (lignocelulósicas) são um outro destino das fibras lignocelulósicas com um grande potencial devido à sua compatibilidade ambiental [83].

1.4. Compósitos

Um compósito é constituído por dois ou mais materiais com características físicas e/ou químicas diferentes. A sua estrutura é organizada por duas fases, a matriz (fase contínua) e o reforço (fase dispersa), separadas por uma interface [84], como ilustrado na Figura 1.6.

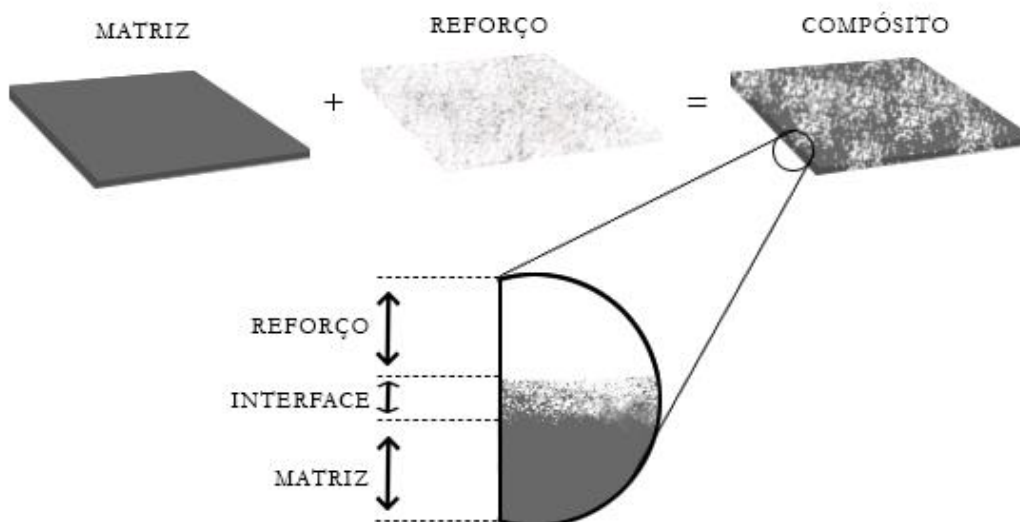


Figura 1.6. Ilustração dos componentes de um compósito.

O principal objetivo na produção de um compósito é a obtenção de um material com melhores características comparativamente ao material de referência. Por exemplo, no caso de o material de referência ser um polímero, através da conceção de um compósito é possível desenvolver um novo material com propriedades melhoradas e capaz de cumprir as mesmas ou mais funções desse polímero.

Os componentes de um material compósito influenciam as suas propriedades e, por isso, a sua classificação depende do tipo e dimensões dos constituintes utilizados. Este tipo de material pode ser classificado segundo o seu tamanho (denomina-se por nanocompósito, quando o tamanho de um dos materiais é inferior a 10 nm, e compósito, quando o mesmo excede esse valor), a sua natureza (pode ser denominado como biocompósito quando constituído por matérias – primas de base natural), pelo tipo de reforço, ou pela matriz ^[85].

1.4.1 Matriz

A matriz é a componente estrutural com maior fração volumétrica dos compósitos e tem a função de transferir forças para o reforço e de protegê-lo de ambientes e temperaturas nocivas ^[86, 87]. Existem matrizes constituídas por diferentes materiais e podem ser divididas em três grandes grupos: cerâmicas, metais e polímeros ^[88].

Os compósitos com matriz cerâmica apresentam elevada resistência à oxidação e são resistentes à erosão, no entanto apresentam a desvantagem de serem frágeis e necessitarem de temperaturas extremamente elevadas para a sua fabricação. Os materiais mais utilizados como matriz cerâmica são o cimento, óxido de alumínio e nitreto de silício ^[89]. Um exemplo deste tipo de compósitos é o betão, constituído por cimento como matriz cerâmica e reforçado com areia e/ou brita, muito utilizado na construção civil ^[90].

Os compósitos com matriz metálica têm rigidez elevada e a sua produção a nível industrial envolve máquinas de elevado custo, resistentes a altas temperaturas. O alumínio e o cobre são exemplos deste tipo de matriz e os compósitos com matriz metálica são muito aplicados na indústria automóvel e aeroespacial ^[85].

Os compósitos com matriz polimérica têm uma importância especial devido à facilidade de processamento e custos baixos. Os polímeros são macromoléculas constituídas por unidades estruturais, os monómeros, e são produzidos através de reações químicas de polimerização. Estes podem ser classificados de diversas formas, nomeadamente, quanto à sua

origem, à sua estrutura, ao comportamento térmico/mecânico e à sua carga eletrônica ^[91]. Normalmente, as matrizes poliméricas são classificadas em dois grupos, segundo o seu comportamento térmico/mecânico: matrizes de polímeros termoendurecíveis e de termoplásticos ^[92].

Os polímeros termoendurecíveis são constituídos por cadeias moleculares com ligações cruzadas entre si, que formam uma estrutura tridimensional bastante rígida. Estes têm uma boa resistência a variações térmicas, não se fundem com o seu reaquecimento, ou seja, quando são reaquecidos degradam-se e decompõem-se, o que inviabiliza o seu reprocessamento, pelo que não podem ser reciclados. Exemplos deste tipo de polímeros são as resinas epoxídicas e poliésteres ^[93].

Os polímeros termoplásticos, conhecidos pelo nome plásticos, têm cadeias poliméricas longas e lineares que não reticulam entre si, sendo que forças intermoleculares de Van der Waals e ligações de hidrogénio mantêm as macromoléculas nas suas posições. A sua rigidez e resistência mecânica dependem do tamanho e estrutura das cadeias moleculares. O reprocessamento sem degradação deste tipo de polímeros é possível, através de ciclos de aquecimento e arrefecimento. Ao fundi-los, as ligações são quebradas, existe mobilidade molecular que permite a reconformação e depois, ao arrefecer, as moléculas fixam-se nas suas posições. Assim, qualquer polímero termoplástico tem a capacidade de ser reciclado, que é uma vantagem importante em comparação com os polímeros termoendurecíveis ^[94]. Vários polímeros termoplásticos têm sido usados como matrizes de compósitos, nomeadamente polietileno (PE) ^[95], polipropileno (PP) ^[96], poliamida (PA) ^[97], policarbonato (PC) ^[98], poli (cloreto de vinilo) (PVC)^[99] e poli (tereftalato de etileno) (PET)^[100].

Os polímeros termoplásticos representam cerca de 80 % do consumo total de polímeros, sendo que o PE é o polímero com maior quota de mercado (39 %) ^[101]. Devido ao elevado consumo de materiais termoplásticos de origem petroquímica há a necessidade de desenvolver alternativas que sejam mais sustentáveis. Visto que os polímeros termoplásticos podem ser reprocessados, uma das alternativas é reciclá-los e já existem vários estudos e produtos no mercado que utilizam termoplásticos reciclados, nomeadamente, polietileno de alta densidade reciclado (PEADR)^[102] e polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDR)^[103]. Outra alternativa são os biopolímeros termoplásticos que se designam por bioplásticos.

Os bioplásticos podem ser divididos em quatro grupos: biodegradáveis, bioplásticos de origem vegetal, um outro grupo que engloba ambos, e o grupo de bioplásticos de origem petroquímica, mas biodegradáveis ^[104]. Os bioplásticos que são biodegradáveis podem decompor-se em dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos ou biomassa através de

processos enzimáticos resultantes da atividade biológica de microrganismos num período e local específico, como por exemplo num composto. O facto de serem biodegradáveis não está relacionado com a sua origem. Existem vários bioplásticos de origem petroquímica que são biodegradáveis, como é o caso da policaprolactona (PCL) e do poli (butileno adipato tereftalato) (PBAT). Um outro grupo de bioplásticos são os de origem vegetal, mas que não são biodegradáveis, nomeadamente, o Bio -PE ^[105] e Bio- PET ^[106] provenientes da cana-de-açúcar. Assim, os bioplásticos mais interessantes a nível ambiental para serem utilizados como matrizes de compósitos são aqueles que são biodegradáveis e de origem vegetal como o bio-poli (butileno de succinato) (Bio-PBS) ^[107], poli(ácido láctico) (PLA)^[108] e o amido termoplástico (TPS)^[109].

As matrizes utilizadas nesta tese são PEBDR, PBAT/TPS, PLA e Bio-PBS.

O PEBDR, como o próprio nome indica, é produzido através da reciclagem do polietileno de baixa densidade (PEBD), e este último produzido a partir da polimerização do monómero etileno. O PEBD é caracterizado pela presença de ramificações, em cerca de 2 % dos átomos de carbono, uma densidade e ponto de fusão mais baixa do que o PEAD ^[110].

O PBAT/TPS utilizado nesta tese é um co-polímero constituído por diferentes percentagens de PBAT e TPS, ligados através de um agente de acoplamento. O PBAT é sintetizado a partir do monómero 1, 4-butanodiol e ácido adípico, e do monómero de 1, 4-butanodiol e tereftalato de dimetila. Por causa da sua estrutura aleatória é classificado como um copolímero aleatório e as suas propriedades são semelhantes ao PEBD, nomeadamente, a flexibilidade e resistência. O TPS é um bioplástico produzido através da plastificação com glicerol do amido. Este bioplástico é muito barato, mas as suas propriedades mecânicas não são as desejadas, e por isso é muito utilizado em conjunto com outros polímeros ^[111].

O PLA é um termoplástico alifático biodegradável obtido a partir da polimerização de monómeros de ácido láctico. Este bioplástico tem propriedades mecânicas semelhantes ao poliestireno, e tem baixa elongação na rutura. No entanto tem um preço muito elevado que limita as suas aplicações ^[112].

1.4.2 Reforço

Como referido anteriormente os compósitos também podem ser agrupados consoante os seus diferentes tipos de reforços (fase dispersa). Existem compósitos reforçados com partículas, os estruturais e os reforçados com fibras.

Os compósitos reforçados com partículas têm uma fase dispersa equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são iguais em todas as direções. Existem dois subgrupos deste tipo de compósito: os reforçados com partículas grandes e reforçados com partículas por dispersão. A distinção entre estes dois subgrupos está relacionada com o tamanho das partículas e no mecanismo de reforço do material. Enquanto nos compósitos reforçados com partículas grande, estas têm um tamanho entre 0.1 e 50 μm e a qualidade do reforço depende da interface matriz-partícula, nos compósitos reforçados por dispersão o tamanho das partículas é de 0,01 a 0,1 μm e as interações entre matriz-partícula ocorrem a nível atômico ou molecular ^[113].

Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos. Este grupo de compósitos também é dividido em dois subgrupos: laminados e painéis de sanduiche. Os compósitos laminados são constituídos por diversas camadas (laminas), onde o reforço impregnado nas diferentes laminas tem determinadas orientações. Os compósitos painéis de sanduiche têm uma camada central (núcleo) com resistência e rigidez baixa, que se encontra entre duas laminas externas, uma superior, e outra inferior ^[113].

Um dos reforços mais utilizado nos compósitos são as fibras ^[113]. Estas consistem em filamentos com dimensões diferentes, que ao serem aplicadas num compósito organizam-se de várias formas, sendo assim possível classificar os compósitos reforçados com fibras em função da geometria das fibras, nomeadamente, compósitos reforçados com fibras contínuas e descontínuas ^[114].

As fibras contínuas, também designadas de fibras longas têm uma relação comprimento/diâmetro maior do que as fibras descontínuas. Nos compósitos de fibras longas, as fibras podem orientar-se de forma paralela entre si, em direções perpendiculares (tecido), ou em várias direções (multidirecionais), sendo que os materiais com este tipo de reforço são anisotrópicos ^[114].

Os compósitos de fibras descontínuas ou curtas têm fibras pequenas e podem estar dispersas na matriz de modo orientado ou aleatório. Quando estas fibras estão presentes na matriz de modo orientado o material compósito pode ser ortotrópico ou anisotrópico ^[114].

Para além disto as fibras também podem ser agrupadas consoante a origem em dois grupos distintos: fibras naturais e fibras sintéticas, sendo que o grupo das fibras naturais pode ser dividido em três subgrupos: fibra animal, fibra mineral e fibra vegetal (lignocelulósica) ^[115].

O resíduo de cerveja são fibras lignocelulósicas, como referido anteriormente, e são utilizadas neste trabalho como reforço de compósitos. O reforço é responsável por suportar a maioria das cargas aplicadas e confere ao compósito maior resistência e rigidez, uma geometria

adequada que seja compatível com a matriz polimérica e a fibra não se pode deteriorar quando em contacto com matriz ou outros constituintes presentes no compósito ^[94].

Quando se incorpora fibra numa matriz para a criação de um compósito as suas propriedades também são influenciadas pela interface matriz-reforço.

1.4.3 Interface Matriz-Reforço

Num compósito é necessário que exista uma boa adesão na interface entre a primeira fase, matriz e a segunda fase, reforço, de modo a existir coesão e uma correta distribuição de cargas entre fases. Uma fraca adesão na interface resulta num compósito com propriedades mecânicas fracas e existe maior probabilidade de o compósito ser afetado por interações físico-químicas exteriores provocadas pelo meio onde está aplicado, que diminuem o seu desempenho. Na interface ocorre a transferência das cargas da matriz para o reforço que têm como função melhorar a resistência, rigidez e tenacidade do compósito (Figura 1.7 a). Quando existe afinidade química, física e/ou físico-química na interface, ocorre a formação de uma nova fase, chamada de interfase (Figura 1.7 b), que realiza a ligação entre a matriz e reforço, sendo que essas ligações são caracterizadas por forças intermoleculares e energia livre de superfície, ao longo de todo o compósito ^[116, 117].

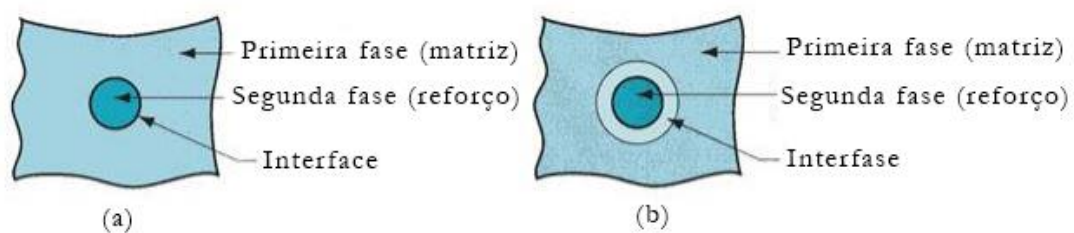


Figura 1.7. Representação de um compósito com os seus três constituintes (a), e com a existência da interfase (b) - adaptado de [116].

Quanto maior for a área de contacto entre a matriz e reforço, maior é a probabilidade de elas interagirem. A qualidade da interfase depende da natureza dos constituintes do compósito, ligação química, adesão mecânica, atração electrostática, humidade, tensões residuais, morfologia da superfície, rugosidade e reação química dos materiais constituintes ^[118].

Quando se adicionam fibras lignocelulósicas em compósitos, existe a necessidade de melhorar a adesão entre as fases do compósito porque as fibras lignocelulósicas utilizadas como reforço têm características polares, e por isso, existe incompatibilidade de ligação com matrizes poliméricas, apolares. Uma hipótese para melhorar esta compatibilidade é através da modificação da superfície de fibras. Os tratamentos químicos mais usados para modificar as propriedades das fibras são o tratamento alcalino, acetilação e o tratamento com ciclohexano. Uma das desvantagens deste tipo de modificação é o aumento do custo associado à produção de compósitos ^[119].

No tratamento alcalino as fibras são imersas numa solução alcalina, como por exemplo, solução de hidróxido de sódio. A hemicelulose é solúvel em concentrações baixas de álcalis e a lignina sofre hidrólise básica, promovendo o enfraquecimento das ligações de hidrogénio na estrutura da celulose, alterando a cristalinidade da celulose. Neste tratamento existe um aumento da rugosidade da superfície da fibra que promove um contacto maior entre o reforço e a matriz, ou seja, existe uma melhor ligação entre as fases ^[120].

No tratamento de acetilação, as fibras são submetidas a reações de esterificação dos grupos hidroxilo da fibra, com o grupo acetil. Esta modificação promove uma maior hidrofobicidade da superfície das fibras ^[121].

A modificação das fibras com ciclohexano é realizada através de uma extração, de modo a remover açúcares, ceras e ácidos gordos que podem estar presentes nas fibras, e assim melhorar a adesão com a matriz do compósito ^[122].

Para além dos tratamentos, outra alternativa possível para melhorar a compatibilidade entre a fibra lignocelulósica, e a matriz polimérica é o uso de agentes de acoplamento.

1.4.4 Agentes de Acoplamento

Os agentes de acoplamento são aditivos que reagem com a superfície das fibras (reforço) e os polímeros (matriz). A utilização de agentes de acoplamento em compósitos promove uma melhor adesão entre as fibras e os polímeros. Esta alternativa pode ser aplicada posteriormente aos tratamentos químicos referidos anteriormente, ou de forma individual.

Existem vários tipos de agentes de acoplamento, que podem ser classificados em três grupos, nomeadamente, agentes de acoplamento que formam ligações covalentes com o reforço de fibra natural e/ou com a matriz polimérica (isocianatos e organosilanos), polímeros funcionalizados, e os agentes de acoplamento tensioativos.

Os agentes de acoplamento de isocianatos têm a seguinte estrutura geral: $R-N=C=O$. Apresentam um grupo funcional ($-N=C=O$) que é sempre o mesmo, independentemente da fibra natural utilizada como reforço de um compósito, e um outro grupo que é ajustado consoante a matriz utilizada. O grupo funcional interage através de ligações covalentes com os grupos polares da celulose presentes na fibra natural, enquanto o outro grupo (R) interage com a matriz polimérica. Um dos agentes de acoplamento de isocianato mais utilizado é o difenilmetano diisocianato (MDI). Num estudo publicado em 2013, a incorporação de fibras de trigo numa matriz de PLA obteve melhores resultados quando utilizado o MDI^[123]. Este agente de acoplamento apresenta a desvantagem de na presença de água o isocianato reagir com a água e formar poliureia ^[124].

Os agentes de acoplamento de organosilanos têm dois grupos reativos diferentes, sendo que a sua estrutura molecular geral é $X-Si-(OR)_3$. Estes consistem em moléculas cujo elemento central é o silício (Si) ligado através de um carbono a pelo menos um grupo organofuncional (X), por exemplo, vinilo ou amina, que faz a ligação à matriz polimérica, e têm outros grupos que são hidrolisáveis (OR), nomeadamente, grupos metoxi ou etoxi, que formam ligações químicas com as fibras ^[125, 126]. Um artigo publicado em 2013 sobre compósitos de PBS reforçados com fibras de algodão ^[127] demonstrou que as propriedades mecânicas variam consoante a utilização ou não do agente de acoplamento de silano. Em comparação com o PBS, as resistências dos compósitos sem agente de acoplamento tiveram uma melhoria de 15%, e os compósitos com agente de acoplamento de silano obtiveram uma melhoria de 25%. A utilização deste tipo de agente de acoplamento tem a vantagem de existir disponibilidade comercial em grande escala de silício e o facto dos grupos funcionais poderem ser ajustados em função do tipo de reforço e matriz ^[128]. A nível ambiental estes apresentam algumas desvantagens, visto que podem libertar compostos orgânicos voláteis, poluindo o meio ambiente.

Um outro grupo de agentes de acoplamento são os polímeros funcionalizados, que consistem em polímeros aos quais foram adicionados grupos que interagem com o reforço do compósito. Idealmente, o polímero a utilizar neste agente de acoplamento é o mesmo da matriz polimérica, que costuma ser uma matriz polimérica termoplástica, e os grupos adicionados mais utilizados são os anidridos. A fração polimérica interage com a matriz polimérica, e o anidrido maleico reage com os grupos hidroxilo presentes na superfície das fibras lignocelulósicas, através de ligações covalentes ^[129]. Num estudo publicado em 2014, para melhorar a interface em compósitos de PLA reforçados com fibras naturais, utilizou-se como agente de acoplamento o PLA funcionalizado com anidrido maleico (PLA-g-AM) ^[130].

Ao utilizar 10% de PLA-g-AM verificou-se melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos, mas ao utilizar mais do que 10% desse agente de acoplamento, as propriedades mecânicas pioraram. Assim sendo verificou-se que existe uma quantidade máxima de agente de acoplamento que pode ser utilizado para melhorar a interface reforço-matriz, ou seja, há um máximo de fibras que interage com o grupo funcional de anidrido maleico (AM) do agente de acoplamento, e quando esse máximo é ultrapassado, o AM ao invés de interagir com as fibras, danifica a matriz polimérica. Num outro estudo realizado em 2013, a fibra natural kenaf usada como reforço de compósitos de PBS, piorou as propriedades mecânicas do PBS ^[131]. Neste caso a resistência à flexão de compósitos reforçados com fibra natural diminuiu em comparação com o PBS, mas esta propriedade mecânica melhorou ao usar PBS-g-AM. A utilização de agentes de acoplamento em compósitos poliméricos resulta numa maior adesão entre a matriz polimérica e o reforço de fibras, ao melhorar as propriedades do compósito. Uma desvantagem na utilização destes agentes de acoplamento está relacionada com o processo de produção de compósitos, uma vez que é preciso mais energia no processo de mistura dos compósitos. Outra desvantagem prende-se pelo facto de o anidrido maleico ser de origem petroquímica ^[132].

Os tensoativos, também designados por surfactantes também podem ser utilizados como agentes de acoplamento. Estes são moléculas constituídas por uma parte hidrofóbica, não polar, designada por cauda, e um aparte hidrofílica, polar, designada por cabeça, que pode ter ou não carga. Devido ao seu comportamento anfífilico estas moléculas são muito versáteis. Estas podem ser classificadas de acordo com a natureza química do seu grupo polar. Os surfactantes que têm o seu grupo polar negativamente carregado são designados por aniónicos, e aqueles que têm um grupo polar positivamente carregado por catiónicos. Os que não apresentam carga são designados por não iónicos ^[133]. Os surfactantes podem facilitar o processo de conceção dos compósitos, ao promover a homogeneidade, diminuir a incompatibilidade entre o reforço e a matriz e diminuir a absorção de água. Num artigo publicado em 2013, utilizou-se o dodecil sulfato de sódio (SDS) como agente de acoplamento em compósitos de PP reforçados com casca de coco. Verificou-se que ao utilizar SDS a resistência à tração e o módulo de Young dos compósitos foram melhorados ^[134].

O ácido esteárico é utilizado como surfactante na produção de compósitos porque é constituído por um grupo carboxilo, que pode formar ligações de hidrogénio com a fibra, e uma cadeia de hidrocarbonetos compatível com a matriz polimérica ^[135]. Num estudo publicado em 2007, a utilização de ácido esteárico originou uma melhor interação entre o reforço e matriz e assim, melhorou as propriedades mecânicas de compósitos de

polipropileno reforçados com fibras naturais [136]. Recentemente, em 2021, ao usarem ácido esteárico em compósitos de PEAD reforçados com cânhamo, as propriedades mecânicas dos compósitos pioraram, mas os valores de absorção de água diminuíram [137]. A utilização este tipo de agente de acoplamento não é consensual, uma vez que o seu desempenho varia consoante o tipo de fibra e matriz que são utilizadas [138-140].

O ácido laurico juntamente com etileno diamina formam o agente de acoplamento de etileno diamina dilaurico (EDD) e existem estudos que demonstram que a sua utilização melhora as propriedades mecânicas e, também reduz a absorção de água nos compósitos.^[141, 142] Um estudo realizado em 2007, comparou dois agentes de acoplamento em compósitos de PP reforçados com papel usado, nomeadamente, EDD e PP-g-AM. Ambos promoveram uma melhor interação ente matriz e reforço, ao comparar com compósitos sem agente de acoplamento, mas no que diz respeito às propriedades mecânicas, os resultados são diferentes. Nos compósitos com EDD obteve-se maior alongamento na rutura, capacidade de absorção de água e valores maiores relacionados com propriedades de flexão, e menor módulo de Young, resistência à tração do que os compósitos com PP-g-AM [141].

A utilização de ácido esteárico e ácido laurico, como agentes de acoplamento promoveu o interesse do estudo sobre agentes de acoplamento constituídos por vários ácidos gordos. Num estudo publicado em 2016, utilizaram ácidos gordos de óleo alimentar usado e etileno diamina para produzir o agente de acoplamento ilustrado na Figura 1.8, sendo apelidado de agente de acoplamento verde (AAV).

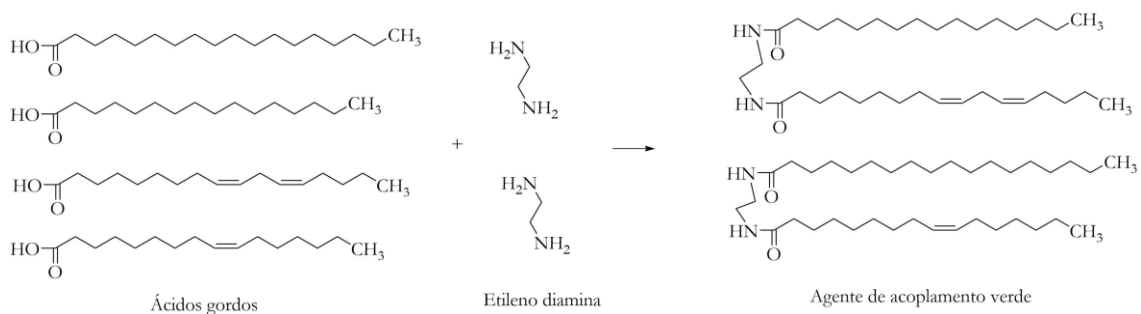


Figura 1.8. Reação entre ácidos gordos extraídos do óleo usado e etileno diamina, para a formação do agente de acoplamento verde.

Em comparação com os compósitos sem agente de acoplamento, os compósitos com AAV obtiveram melhor resistência à tração e módulo de Young, mas essas propriedades mecânicas não foram melhor do que as dos compósitos com PP-g-AM. Para além disso, os

compósitos com AAV obtiveram um aumento no alongamento na rutura, e os compósitos com PP-g-AM obtiveram uma diminuição dessa propriedade mecânica. Os compósitos com AAV e com PP-g-AM obtiveram melhorias semelhantes do que diz respeito à diminuição da capacidade de absorção de água e estabilidade térmica. Este estudo consegue mostrar que é possível utilizar o óleo alimentar usado no desenvolvimento de compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais ^[142].

O uso deste produto seria de extremo interesse, visto que o óleo alimentar usado é um subproduto da indústria alimentar que deve ser valorizado para proteger o meio ambiente. Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) uma família de 4 pessoas utiliza em média 1 litro de óleo por semana, e se esse mesmo litro for descartado indevidamente pode contaminar 1 milhão de litros de água.

Os compósitos de biopolímeros reforçados com fibras lignocelulósicas têm várias vantagens, incluindo boa rigidez e resistência, e elevada relação resistência/densidade, utilizam materiais renováveis, biodegradáveis, as fibras lignocelulósicas têm um custo baixo e poucas emissões de CO₂, ao contrário dos compósitos de polímeros reforçados com fibras sintéticas, que são nocivos para o meio ambiente ^[143]. Por todos estes motivos os materiais compósitos com matriz termoplástica reforçados com fibras naturais têm atraído cada vez mais a atenção de diversos setores, nomeadamente na indústria de embalagens, automóvel e construção civil ^[143].

Na indústria automóvel os compósitos reforçados com fibras de carbono sintético, ainda, não têm substitutos à altura. No entanto, os compósitos reforçados com fibras de vidro podem ser substituídos por compósitos reforçados por fibras lignocelulósicas ^[144]. Na última década, devido à necessidade de os carros serem cada vez mais ecológicos, várias marcas europeias de automóveis utilizaram compósito termoplásticos reforçados com fibras naturais em partes dos seus carros, nomeadamente, para choques, interior das portas, estofos e acessórios de interior ^[143]. Atualmente, a empresa Daimler AG, que fabrica automóveis para Mercedes-Benz, utiliza pelo menos cerca de 50 componentes compósitos reforçados com fibras naturais, nos seus carros ^[145]. Uma outra empresa que também fabrica peças para automóveis, a Rieter Automotive utilizou compósitos de propileno reforçado com fibras de madeira para a produção de peças de acabamento no compartimento dos passageiros e na mala, na marca de carros Maserati ^[146]. Existem outras várias marcas de automóveis, nomeadamente, BMW, Volkswagen, Toyota e Ford, que utilizam compósitos reforçados com fibra naturais em várias partes dos seus veículos ^[146].

Na construção civil, mais precisamente, na construção de edifícios, os compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais são empregues em componentes internos, nomeadamente, janelas, painéis, portas e chão ^[147]. As fibras naturais são utilizadas na construção de habitações atuando como suporte ou isolador, sendo que no que diz respeito ao isolamento algumas fibras naturais têm um melhor desempenho do que outros materiais utilizados para o mesmo efeito. O principal problema deste tipo de aplicação é o elevado grau de absorção de humidade e suscetibilidade a ataques bioquímicos das fibras naturais. Por isso uma das soluções é a utilização de compósitos, que melhora as desvantagens mencionadas^[148]. Um artigo publicado em 2018 ^[149], com o objetivo de criar uma solução económica para construção de habitações no Sri Lanka, utilizou-se compósito de PEBD reforçados com fibra de banana para a construção de painéis, que podem ser transformados em paredes ou portas interiores e assim diminuir o preço de construção habitacional. Os componentes do compósito não tiveram nenhum tratamento químico, e através deste estudo verificou-se que a resistência à tração destes compósitos aumentou quatro vezes em relação ao polímero PEBD. Num artigo publicado em 2020, utilizou-se materiais compósitos de plástico (PEAD) reforçados com fibras de madeira para produzir sistemas de sombreamento que podem ser aplicadas no interior das casas. Os materiais obtidos possuem resistência mecânica e térmica adequada para a função, sendo que o compósito, mas apropriado é constituído por 55 % de PEAD, 35 % de serradura de pinho e 10 % de agente de acoplamento ^[150].

O desenvolvimento de materiais compósitos também pode ser utilizado para o uso de embalagens, com o objetivo de diminuir a utilização de plásticos de origem petroquímica. Como anteriormente, existe a necessidade de encontrar substitutos aos plásticos de origem petroquímica por outros que sejam de origem vegetal e/ou biodegradáveis, como por exemplo, o PLA e o PBS. O problema destes bioplásticos são que por si só não possuem as mesmas propriedades que os plásticos de origem petroquímica e são mais caros. No entanto estes problemas podem ser ultrapassados pela adição de fibras naturais ^[151, 152].

Existe a necessidade de desenvolver de compósitos com matrizes de origem vegetal e biodegradáveis reforçados com fibras naturais, que tenham boas propriedades, com um baixo custo, e que sejam capazes de satisfazer as várias indústrias referidas anteriormente. Neste trabalho serão estudados compósitos com diferentes matrizes, nomeadamente PEBDR, PBS, PLA e PBAT/TPS, reforçados com resíduo de cerveja.

Capítulo 2

Caracterização dos resíduos de cerveja

Os resíduos de cerveja são fibras lignocelulósicas que podem ter diferenças qualitativas e quantitativas na sua composição ^[15]. Por isso, antes de qualquer aplicação do RC é fundamental conhecer ao detalhe a sua composição para compreender melhor as suas propriedades e a influência que o RC tem na produção e propriedades finais dos compósitos. Existem várias propriedades que são frequentemente analisadas para caracterizar o RC, nomeadamente: determinação da densidade ^[153], humidade ^[35], análise de extrativos ^[32], quantificação da celulose, hemicelulose, lignina ^[31], e cinzas ^[154]. Existem vários métodos normalizados, referidos no Capítulo 5, para proceder à caracterização deste tipo de fibras, sendo que nesta tese são usados dois tipos de RC: resíduo de cerveja da Praxis (RCP) e resíduo de cerveja da Super Bock (RCSB).

Na procura de controlar o maior número de variáveis possíveis associadas à produção dos compósitos, e sendo umas das variáveis o tamanho das fibras do RC, após a secagem do RC procedeu-se ao seu corte através de uma trituradora e à separação por granulometria que se realizou recorrendo a três peneiras manuais com porosidades diferentes: 2,8 ; 1,4 e 0,7 mm. Para a determinação da densidade utilizaram-se todos os tamanhos e para a restante caracterização do RC utilizou-se o tamanho de RC ente 1,4 -2,8mm.

2.1. Densidade

As fibras lignocelulósicas conferem aos compósitos uma boa relação resistência/densidade, porque têm uma densidade baixa e são capazes de melhorar a resistência do compósito [83]. As fibras sintéticas têm uma densidade entre 1,44 e 2,58 g/cm³ e as fibras lignocelulósicas têm uma densidade inferior ao valor mínimo da densidade das fibras sintéticas [155]. A Tabela 2.1 apresenta as médias da densidade aparente dos resíduos de cerveja em análise, RCP e RCSB. Ambos os resíduos de cerveja têm densidades inferiores à das fibras sintéticas, sendo que os valores das densidades dos RCP e RCSB são idênticos às fibras de curauá, madeira macia e outros resíduos de cerveja [156, 157-158]. O RCP apresenta uma densidade menor do que o RCSB para todos os tamanhos dos resíduos de cerveja.

Tabela 2.1. Densidade média aparente dos RCP e RCSB com três tamanhos diferentes.

Tamanho	Densidade (g/cm ³)		
	< 0,7mm	0,7 – 1,4mm	1,4 - 2,8mm
RCP	0,76 (± 0,05)	0,56 (± 0,05)	0,28 (± 0,02)
RCSB	0,81 (± 0,02)	0,61 (± 0,05)	0,34 (± 0,03)

Em ambos os resíduos de cerveja à medida que o tamanho das fibras diminui, a densidade das mesmas aumenta. Esta correlação entre tamanho e densidade das fibras também é observada em outras fibras lignocelulósicas [153, 156].

2.2 Humidade

O RC contém muita água depois de ser recolhido do processo de fabricação de cerveja e tem que ser devidamente seco e armazenado [34]. O RC é de natureza higroscópica devido aos seus constituintes e porosidade, por isso, mesmo depois de seco, pode facilmente absorver água do ar [159]. Para determinar o teor de humidade pode-se proceder à secagem das fibras numa estufa ou por liofilização. Na estufa é possível utilizar uma maior quantidade de cada amostra do que a secagem por liofilização, no entanto, a secagem por liofilização é mais eficaz na remoção de humidade do que a secagem na estufa [160, 161]. Na Figura 2.1 estão apresentados o teor de humidade do RCP e RCSB.

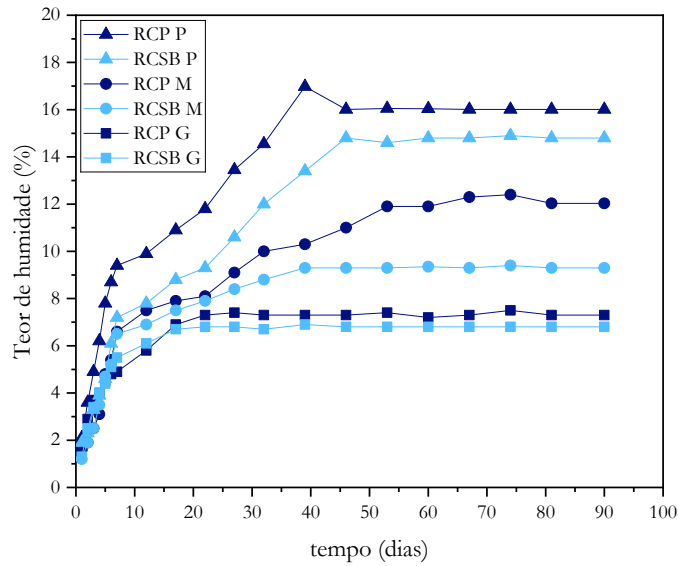


Figura 2.1. Teor de umidade do RCP e RCSB com três tamanhos: pequeno (P) <0.7mm, médio (M) 0,7-1,4mm, grande (G) 1,4 - 2.8mm, durante 90 dias.

Os resultados demonstram que o RCP absorve mais umidade do que o RCSB em todos os tamanhos dos resíduos de cerveja, e que o teor de umidade é mais elevado nos resíduos de cerveja com dimensões mais pequenas, uma vez que os RCP e RCSB com um tamanho pequeno (P) têm 16,01 % e 14,80 % em massa de umidade, a partir do dia 30 e os resíduos de cerveja com um tamanho grande (G) têm um teor de umidade de 7,30 % e 6,80 % em massa, respetivamente, a partir do dia 50. Assim é fundamental efetuar a secagem dos resíduos de cerveja para remover toda a sua umidade para uma correta quantificação dos componentes do RC.

2.3 Análise dos extrativos

Para a análise dos extrativos foi usado o procedimento normalizado ASTM D1105-96 [162], que utiliza uma extração Soxhlet dividida em três etapas para a remoção de extrativos da madeira. Para a remoção das partes lipofílicas e hidrofílicas dos extrativos, este procedimento utiliza uma solução de tolueno-etanol na primeira etapa, e na segunda e terceira etapa utiliza etanol e água, respetivamente. Para além deste método também se realizaram extrações com outros solventes que têm diferentes polaridades, nomeadamente, tolueno, clorofórmio (CF), diclorometano (DCM), acetona, e analisou-se o efeito do tempo em cada extração. Na Figura 2.2 estão apresentados o resultado dos vários solventes utilizados, sendo que a quantidade de extrativos removidos é quantificada de 2 em 2 h até perfazer um total de 10 h.

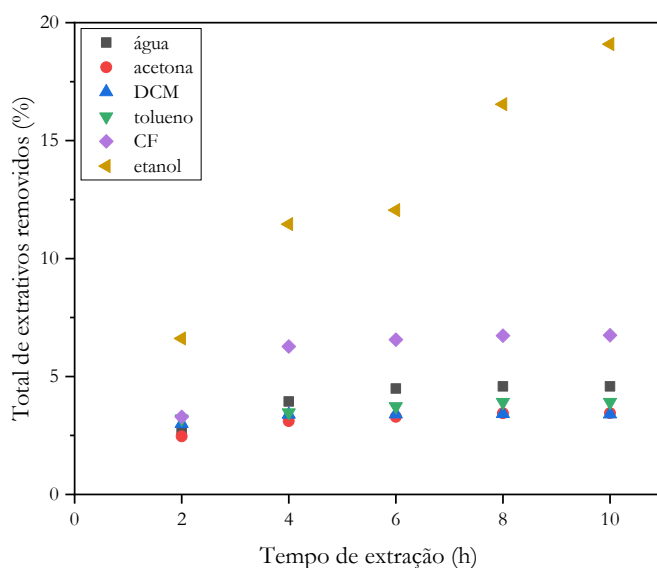


Figura 2.2. Extrativos do RCP removidos com diferentes solventes em função do tempo: água acetona, diclorometano (DCM), tolueno, clorofórmio (CF) e etanol, durante 10 h.

A quantidade de extrativos removidos do RC aumenta consoante o aumento do tempo da extração. Para cada solvente utilizado nas extrações considera-se que se atinge a sua quantidade máxima de extrativos removidos quando existe uma remoção inferior a 1 % em três quantificações consecutivas. Exceto a extração com etanol, os solventes utilizados removem o máximo de extrativos ao fim de 6 h. A quantidade de extrativos removidos com etanol aumenta durante as 10 h da extração, sem que seja atingido um período de estabilização. Os solventes que removeram uma menor quantidade de extrativos foram o DCM e a acetona, com 3,40 % e 3,45 % em massa de extrativos removidos, respetivamente. O etanol foi o solvente que extraiu a maior quantidade de extrativos, sendo que ao fim de 10 h removeu 19,09 % em massa de extrativos. Neste caso, em duas quantificações de extrativos removidos existiu estabilização, visto que houve uma remoção de 11,46 % e de 12,05 %, após 4 e 6 h, respetivamente, mas após 8 h existiu um aumento de 4,40 %, visto que a quantidade de extrativos removidos foi de 16,54 %. Este aumento pode ser devido a perdas da amostra durante a extração ou, como a amostra é colocada num cartucho de papel de filtro, este pode-se dissolver no solvente a partir de um certo tempo e interferir com a quantificação dos extrativos. O clorofórmio e a água removem uma maior quantidade de extrativos do que o tolueno. O clorofórmio é o segundo solvente que remove uma maior quantidade de extrativos, mas é bastante tóxico, por isso decidiu-se não considerar uma boa alternativa para utilizar na remoção de extrativos do RC ^[163]. O DCM é o solvente utilizado com menor polaridade e remove apenas 3,40 % em massa de extrativos. A acetona é um solvente com

polaridade elevada e remove a mesma quantidade de extrativos do que com DCM. A água é um solvente mais polar do que etanol, mas, após 6h apenas remove 4,49 % em massa de extrativos, enquanto o etanol remove 12,5 % em massa de extrativos. Os solventes utilizados conseguem remover diferentes quantidades de extrativos, o que demonstra que existe uma grande variedade de tipos de extrativos no RCP.

A extração de extrativos usando os diferentes solventes foi ainda comparada com várias misturas de solventes, apresentadas na Figura 2.3 .

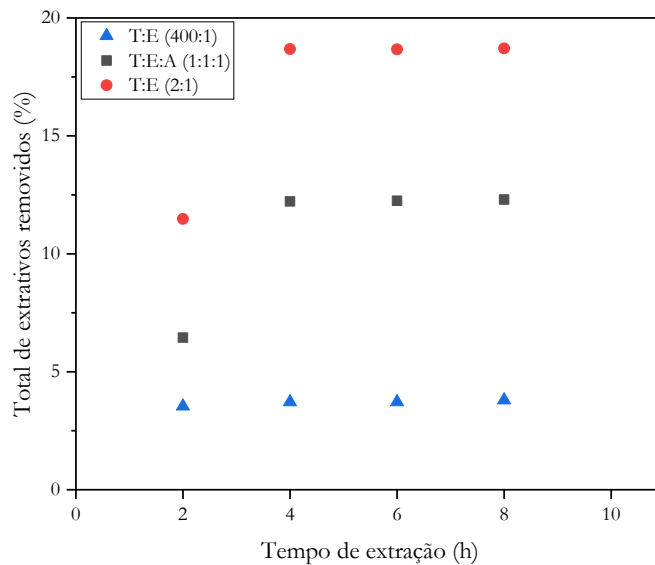


Figura 2.3. Extrativos do RCP removidos com solução de tolueno:etanol (T:E) (400:1), tolueno:etanol:água (T:E:A) (1:1:1) e tolueno:etanol (T:E) (2:1).

Uma das misturas é constituída por tolueno e uma pequena porção de etanol, tolueno:etanol (400:1) e comparou-se com uma mistura de tolueno:etanol (2:1), sendo que as diferenças estão apresentadas na Figura 2.3. Uma maior quantidade de etanol na solução origina uma maior quantidade de remoção de extrativos, o que está de acordo com a utilização dos solventes em separado. Nesta norma são utilizados três solventes, tolueno, etanol e água, por isso, na perspetiva de diminuir o tempo de extração realizou-se uma extração com uma solução destes três solventes, tolueno:etanol:água (1:1:1), que, após 6 h, obteve uma remoção de 12,22 % de extrativos, que é inferior à soma da remoção de extrativos com o uso dos solventes em separado (27,22%), e também é inferior à remoção dos extrativos de forma sequencial (21,01 %), como descrito na norma.

Nas análises anteriormente referidas utilizou-se apenas o RCP. Após análise da remoção dos extrativos do RCP por diferentes solventes, decidiu-se realizar extrações sequenciais, dividida em três etapas, tal como sugerido na norma ASTM D1105-96 para a

quantificação dos extrativos presentes no RCP e no RCSB. Na primeira etapa realizou-se uma extração onde se utilizou uma solução de tolueno:etanol (400:1) por 6 h. Na segunda etapa realizou-se uma extração com etanol durante 4 h, e na terceira etapa uma extração com água durante 1 h. Os resultados das extrações em cada etapa, estão resumidos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Remoção sequencial dos extrativos do RCP e RCP.

Solvente	Tempo de extração	Extrativos removidos (%)	
		RCP	RCSB
T:E (400:1)	6h	3,31	2,20
Etanol	4h	9,99	8,16
Água	1h	7,52	3,83
Total	11h	20,82	14,19

O RCP tem uma maior quantidade de extrativos do que o RCSB, sendo que o RCP tem 20.82 % e o RCSB tem 14 % em massa, de extrativos. Este resultados sugerem que ambos os extrativos dos resíduos tem uma maior componente hidrofóbica do que hidrofílica, umas vez que o tolueno-etanol(T:E)(400:1) e etanol têm preferência por remover composto hidrofóbicos, como por exemplo, ceras, gorduras e resinas, enquanto a água remove compostos hidrofílicos, como taninos, açúcares e pigmentos^[163]. Os extrativos do RCP tem mais compostos hidrofílicos do que o extrativos do RCSB.

2.3.1 Análise FTIR

De modo a complementar a análise quantitativa do RC, a análise qualitativa por FTIR foi realizada com o objetivo de encontrar informações sobre grupos funcionais e/ou tipos de compostos presentes nos extrativos.

Na Figura 2.4 estão apresentados os espectros FTIR dos extrativos removidos do RCP, usando 6 solventes diferentes.

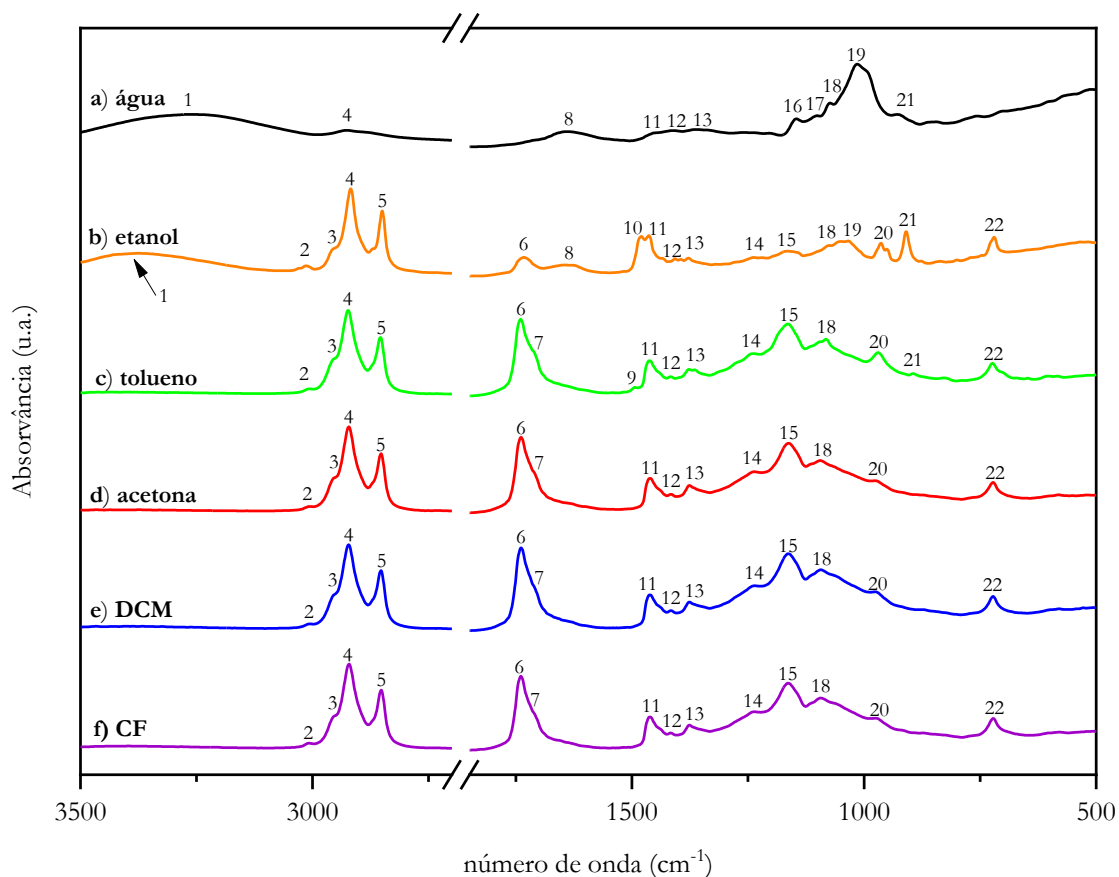


Figura 2.4. Espectros FTIR dos extrativos do RCP removidos com diferentes solventes.

Os extrativos removidos com água e etanol apresentam uma banda larga na região $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (pico nº1) que corresponde aos modos de vibração de alongamento OH, possivelmente em esteróis, mono e diglicerídeos, polissacarídeos ou água ^[164]. As bandas a 3010 , 2955 , 2920 e 2850 cm^{-1} (picos nº 2, 3, 4, 5) são atribuídas a vibrações de alongamento C-H de hidrocarbonetos, sendo que a banda a 3010 cm^{-1} corresponde a C-H de hidrocarbonetos insaturados, e as bandas de 2955 , 2920 e 2850 cm^{-1} correspondem a hidrocarboneto saturados de CH, CH₂ e CH₃, respectivamente ^[165,166]. Estas bandas estão presentes em todos os extrativos, exceto nos extrativos removidos com água, que apenas apresenta a banda a 2920 cm^{-1} (pico nº 4) e estas podem sugerir a presença de compostos alifáticos, tais como, ésteres, ácidos gordos e álcoois lipofílicos ^[166]. Todos os extrativos, exceto os extrativos removidos com água, apresentam uma banda a 1740 cm^{-1} (pico nº6) e todos, exceto aqueles extraídos com água e etanol uma banda mais fraca a 1700 cm^{-1} (pico nº7) ^[165,166]. Estas bandas correspondem a grupos carbonil (C=O), sendo que a banda a 1740 cm^{-1} é característica de ésteres de ácidos gordos e ceras, enquanto a banda a 1700 cm^{-1} pode indicar a presença de ácidos da resina ^[165,166]. Os extrativos removidos com água e etanol são os únicos que apresentam uma banda a 1640 cm^{-1} (pico nº8) que corresponde a conjugação de C=O com

anéis aromáticos e pode indicar a presença de taninos ^[167]. As bandas com regiões entre 1490 e 1416 cm^{-1} (pico n° 9, 10, 11 e 12) sugerem a existência de CH_2 com deformação angular simétrica no plano (tesoura), ou CH_3 com elongações assimétricas ^[168]. Na banda a 1377 cm^{-1} (pico n°13) corresponde à deformação no plano de C-OH, visto que esta banda nos extrativos removidos com água é muito mais larga do que nos restantes extrativos ^[168]. A região de bandas de 1240 a 1028 cm^{-1} (picos n° 14 a 19) correspondem a vibrações C-O e podem ser atribuídas a grupos éter, éster ou álcoois e estas bandas são características de carboidratos ^[168]. A banda a 970 cm^{-1} (pico n° 20) está presente em todos os extrativos, exceto os extrativos removidos com água, corresponde a deformação fora do plano de $=\text{CH}_2$ ^[169], e a banda a 900 cm^{-1} (pico n°21), só está presente nos extrativos removidos com água, etanol e tolueno, e corresponde a elongação fora do plano de CH de um anel aromático^[170]. A banda a 720 cm^{-1} (pico n°22) representa as vibrações de deformação de C-H e deformação rocking de CH_2 ^[168].

2.3 Quantificação de celulose, hemicelulose, lignina e cinzas

De acordo com o descrito nos materiais e métodos (Capítulo 5), efetuou-se um estudo comparativo dos componentes principais dos RCP e RCSB com o intuito de compreender quais as diferenças quantitativas da celulose, hemicelulose, lignina e cinzas entre resíduos de cerveja com origens diferentes. Os resultados da determinação dos componentes dos resíduos de cerveja estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Quantificação dos principais componentes de RCP e RCSB.

	Quantidade de componentes dos resíduos cerveja (%)	
	RCP	RCSB
Celulose	30,3 ($\pm 4,6$)	17,0 ($\pm 6,5$)
Hemicelulose	36,0 ($\pm 6,0$)	40,1 ($\pm 4,4$)
Holocelulose	66,3 ($\pm 3,2$)	57,1 ($\pm 4,0$)
Lignina insolúvel	28,6 ($\pm 2,8$)	39,4 ($\pm 3,3$)
Lignina solúvel	1,8 ($\pm 0,2$)	2,0 ($\pm 0,2$)
Lignina total	30,4 ($\pm 3,2$)	41,4 ($\pm 4,1$)
Cinzas	6,0 ($\pm 0,5$)	5,7 ($\pm 0,3$)

Como apresentado na Tabela 2.3 o RCP é constituído por 66,3 ($\pm 3,2$) % em massa, de holocelulose, sendo que 30,3 ($\pm 4,6$) % corresponde à celulose e 36,0 ($\pm 6,0$) % em massa à hemicelulose. O RCSB tem uma menor quantidade de holocelulose 57,1 ($\pm 4,0$) %, e a

quantidade de celulose presente neste resíduo é de apenas de 17,0 (\pm 6,5) %, mas o RCSB tem mais hemicelulose, 40,1 (\pm 4,4) % do que o RCP.

A quantificação da lignina total presente no RC foi obtida através da soma da lignina solúvel em ácido e da lignina insolúvel em ácido. O RCP tem 30,4 (\pm 3,2) % em massa de lignina, sendo que 28,6 (\pm 2,8) % é lignina insolúvel e 1,8 (\pm 0,2) % lignina solúvel, e o RCSB com 41,4 (\pm 4,1) % em massa de lignina, apresenta maior quantidade da lignina solúvel e insolúvel em ácidos do que o RCP.

O teor de cinzas é maior no RCP do que no RCSB.

Em comparação com outros RC descritos na literatura ^[40-49], a quantidade de celulose, hemicelulose e cinzas presente nos RCP e RCSB é semelhante com outros RC, sendo que a maior variabilidade é no conteúdo de lignina ao comparar com a maior parte dos artigos encontrados da literatura, os RCP como o RCSB apresentam uma maior quantidade de lignina, mas em algumas exceções, o valor de lignina é parecido, como por exemplo, num artigo publicado por Kanauchi O. , o resíduo de cerveja tem 28 % em massa de lignina ^[40], sendo este o valor máximo de lignina da Tabela 1.1, apresentada no Capítulo 1.

2.4 Degradação térmica

Para analisar a degradação térmica do RC procedeu-se à análise termogravimétrica (TGA) dos RCP, sendo este apresentado na Figura 2.5.

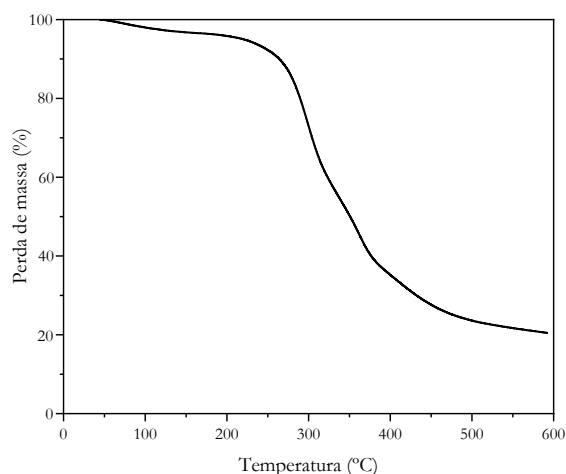


Figura 2.5. Degradação térmica do RCP, obtido por análise termogravimétrica.

A degradação térmica do RC ocorre essencialmente em duas fases. A primeira fase corresponde à perda de massa de aproximadamente 3 % até à temperatura de 140°C. Esta

perda de massa poderá corresponder à evaporação de água presente na amostra, sugerindo que o RCP não foi bem seco. A segunda fase corresponde à descida abrupta que acontece aproximadamente a 200°C, sendo este considerado o valor do início da degradação do RC.

Capítulo 3

Compósitos poliméricos reforçados com resíduo de cerveja

Neste capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados experimentais de vários compósitos com matrizes de polímero termoplástico e reforçados com RCP ou RCSB. As matrizes de polímero termoplástico utilizadas foram o PEBDR, PBAT/TPS, PLA e PBS. Para que um compósito tenha boas propriedades é necessário que exista uma boa adesão entre matriz e reforço, e por isso, neste capítulo será avaliada a eficiência de um agente de acoplamento verde (AAV), produzido a partir de óleo usado. O AAV nos compósitos com matriz de PBS também será comparado com outros agentes de acoplamento, nomeadamente, SDS e PBS-AM.

Assim, este capítulo encontra-se subdividido em 4 subcapítulos, sendo que cada subcapítulo diz respeito a cada uma das matrizes referidas anteriormente, onde são estudadas propriedades térmicas, reológicas, mecânicas, absorção de água e solubilidade.

A relação de massa escolhida para expressar os compósitos é a massa de RC para 100g do compósito – phr.

3.1 Compósitos com matriz de PEBDR

3.1.1 Análise térmica da matriz PEBDR

De modo a conhecer qual a temperatura mínima necessária para produção de compósitos do PEBDR, realizou-se a análise deste polímero por calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Na Figura 3.1 está apresentada a curva DSC do PEBDR, onde é possível observar um pico endotérmico, indicando que o PEBDR tem uma temperatura de fusão (T_f) de 115°C, concordante com os valores encontrados na literatura ^[179, 180].

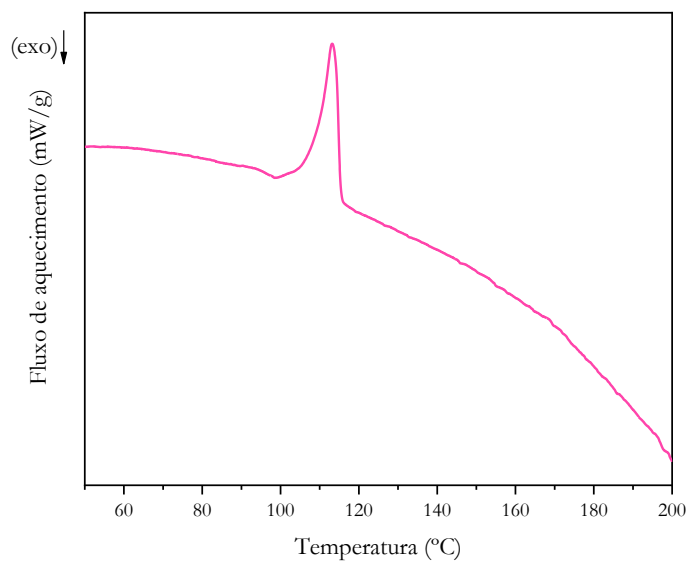


Figura 3.1. Curva de DSC do PEBDR.

3.1.2 Análise de reometria de torque

Os compósitos de PEBDR foram produzidos num reómetro de torque, que atua também como misturador, sendo que através da análise do seu torque é possível observar a força que este exerce, consoante o aumento do conteúdo de resíduo de cerveja (reforço) no interior da câmara da misturadora.

Para o estudo dos compósitos com matriz de PEBDR utilizaram-se o RCP e RCSB, com e sem AAV. Na Figura 3.2 está apresentada a relação entre a força do torque e o teor de RCP sem AAV (a), e com AAV (b).

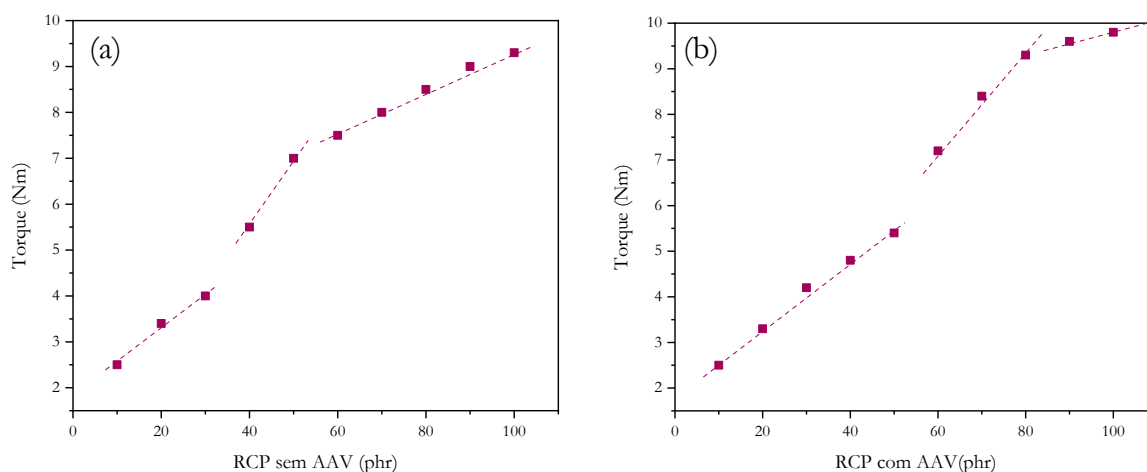


Figura 3.2. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP sem AAV (a) e com AAV (b).

No caso dos compostos reforçados com RCP sem AAV (a) observa-se que após a mistura de 40 phr de RCP, existe alteração de comportamento do torque, visualizada pela alteração do declive do ajuste da reta, sendo que após essa adição a força que o torque exerce é de 5,5 Nm. O aumento da força do torque deve-se ao aumento da quantidade de material e consequente aumento de fricção entre os resíduos de cerveja e matriz presentes no interior da câmara da misturadora, mas o aumento não constante da força do torque após a quarta adição de 10phr de RCP, indica que a mistura entre matriz e reforço tem um comportamento diferente, ou seja, a eficiente homogeneização dos dois materiais pode estar comprometida. Para um total de 60 phr, existe uma nova alteração do comportamento do torque.

Na mistura entre a matriz e o RCP com AAV (b), o comportamento do torque é alterado aos 70 phr, exercendo uma força de 7,2 Nm, e existe nova alteração do comportamento quando o conteúdo da mistura perfaz os 90phr de RCP, com uma força de torque de 8,9 Nm. Ou seja, foi possível adicionar mais 30phr de RC comparando com o RCP sem AAV, significando que este agente de acoplamento está a aumentar a interação das fibras com a matriz polimérica.

Na Figura 3.3 estão apresentados os resultados do RCSB sem AAV (a), e com AAV (b).

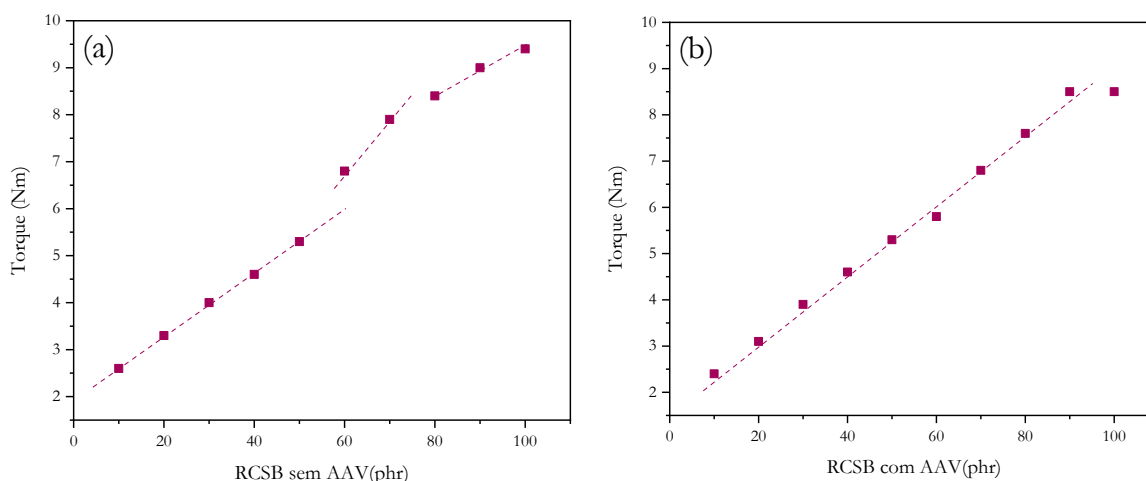


Figura 3.3. Relação entre a força do torque versus o teor de RCSB sem AAV (a) e com AAV (b).

Nos compósitos reforçados com RCSB sem AAV, a primeira alteração do comportamento do torque ocorre quando as misturas atingem 60 phr, onde o torque exerce uma força de 6,8Nm, sendo que o torque apresenta mais duas alterações do comportamento.

Na utilização do RCSB com AAV o comportamento do torque foi constante até aos 90 phr, onde exerce a força de 8,5Nm. Assim, verificou-se que o uso de AAV permite adicionar mais 40 phr, em relação ao RCSB sem AAV, sem existir alteração do comportamento do torque na mistura.

Ao comparar a utilização dos dois RC, observa-se que é possível utilizar mais quantidade de RCSB do que RCP, como reforço da matriz, sem a existência de alterações do comportamento do torque. Em ambos os RC houve melhorias no comportamento ao usar-se AAV, sendo que a causa dessa melhoria pode dever-se ao melhoramento da interação entre matriz-reforço, como referido anteriormente, e também pode ser devido ao AAV atuar como auxiliar no processamento através das suas propriedades lubrificantes dos ácidos gordos presentes no AAV.

3.1.3 Propriedades mecânicas de tração

Para os ensaios mecânicos foram produzidos compósitos com várias frações de RC: 10, 20, 30, 40 e 50 phr. Após a mistura e preparação dos compósitos de PEBDR reforçados com RC, estes foram devidamente cortados em provetes segundo a norma D 3039-0, e seguiram-se os ensaios mecânicos de tração, para a determinação de três propriedades

mecânicas dos compósitos, nomeadamente, a resistência à tração, deformação na rutura e módulo de Young.

Na Figura 3.4 estão apresentados os valores da resistência à tração do PEBDR (branco) e dos compósitos de PEBDR reforçados com diferentes quantidades de RCP (a) e RCSB (b).

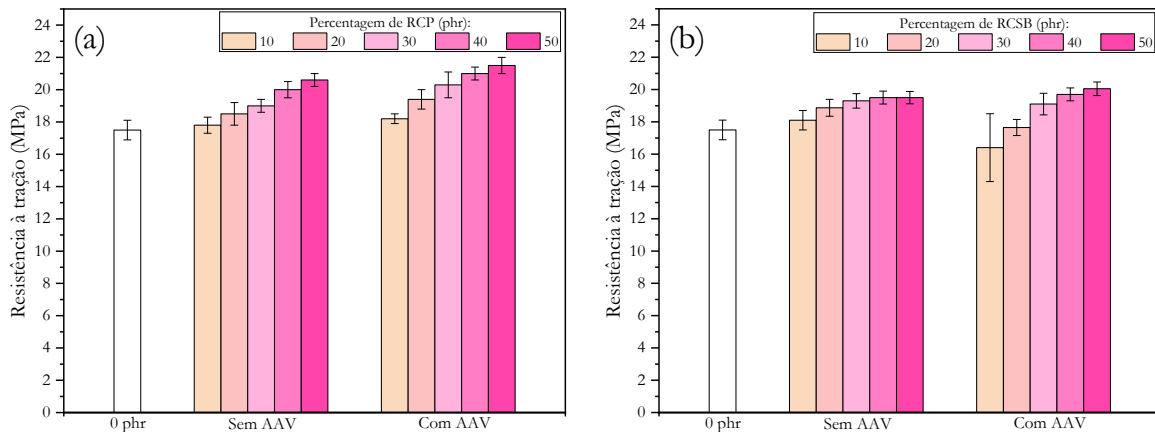


Figura 3.4. Resistência à tração dos compósitos de PEBDR reforçados com RCP(a) e RCSB (b).

O PEBDR (0 phr) tem uma resistência à tração de 17,5 ($\pm 0,61$) MPa.

Todos os compósitos de PEBDR reforçados com RCP têm uma resistência à tração superior ao PEBDR, e verifica-se um aumento da resistência à tração à medida que o teor de RCP aumenta. O compósito reforçado com 50 phr de RCP com AAV é o que apresenta um valor de resistência à tração maior, com 21,5 ($\pm 0,5$) MPa, sendo que este valor é semelhante ao do compósito com a mesma quantidade, mas sem AAV, 20,6 ($\pm 0,4$) MPa. No geral, todos os compósitos de RCP têm valores da resistência à tração semelhantes aos compósitos de RCP com AAV, para a mesma quantidade de RCP. Estes resultados indicam que existe transferência de carga da matriz para o reforço.

A resistência à tração dos compósitos reforçados com RCSB tem uma tendência para aumentar consoante o aumento do RC.

Na Figura 3.5 estão apresentados os valores da deformação na rutura do PEBDR, com 8,8 ($\pm 0,1$) % e dos compósitos com RCP (a) e RCSB (b).

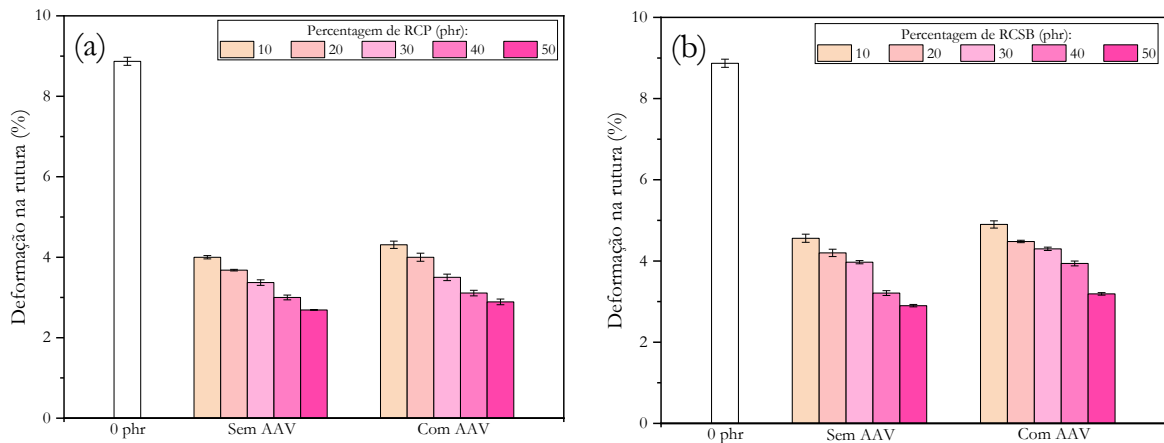


Figura 3.5. Deformação na rutura dos compostos de PEBDR reforçados com RCP(a) e RCSB(b).

Os valores obtidos para deformação na rutura dos compostos diminuem consoante o aumento do teor de RC, indicando que apesar de os compostos apresentarem maior resistência à tração, ou seja maior tensão, estes têm uma menor capacidade de deformação, sendo por isso menos elásticos do que PEBDR. A adição de AAV origina um ligeiro aumento da deformação na rutura, o que pode indicar melhor interação entre matriz e reforço.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material. Na Figura 3.6 estão apresentados os valores de módulo de Young do PEBDR (0 phr) e dos compostos com RCP (a) e RCSB (b).

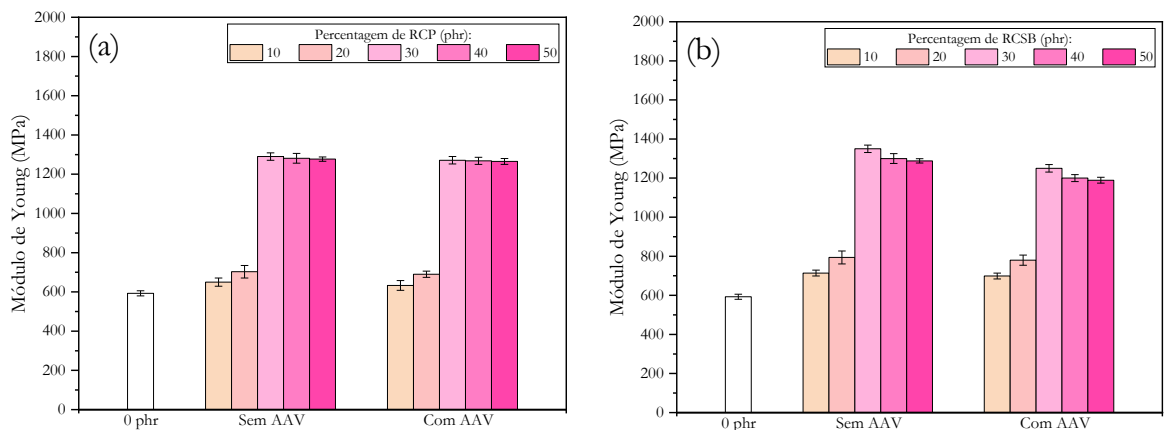


Figura 3.6. Módulo de Young dos compostos de PEBDR reforçados com RCP (a) e RCSB (b).

O valor do módulo de Young do PEBDR é de $593 (\pm 13)$ MPa, e todos os compostos têm valores de módulo de Young superiores a si. Os compostos que têm de 10 e 20 phr de RCP e RCSB, sem e com AAV têm o módulo Young maior do que o PEBDR, mas esse aumento é mais acentuado nos compostos que têm mais de 30 phr de RCP e RCSB,

comparando com PEBDR. Os compósitos com 10 e 20 phr de RCP sem AAV apresentam um módulo de Young de 650 (± 21) MPa e 703 (± 32), respetivamente, enquanto os compósitos com AAV têm 633 (± 25) MPa e 690 (± 16) MPa. No caso dos compósitos com RCSB com 10 e 20 phr de RCSB sem AAV apresentam um módulo de Young de 714 (± 15) MPa e 794 (± 33) MPa, e os com AAV têm 699 (± 15) e 780 (± 26), respetivamente. Os valores mais elevados do módulo de Young correspondem aos compósitos reforçados com 30 phr de ambos os RC sem AAV, sendo de 643 (± 13) MPa para o RCP e de 1350 (± 19) MPa para o RCSB. Os elevados valores do módulo de Young nos compósitos com mais de 30 phr, significa que estamos perante compósitos com uma maior rigidez.

3.1.4 Absorção e solubilidade em água

Devido ao facto de o RC ser um material higroscópico, é relevante analisar a absorção e solubilidade em água dos compósitos. Ao analisar os resultados dos testes mecânicos de tração, observa-se que ambos os RC apresentam valores semelhantes, tendo-se selecionado o RCSB para os testes de absorção e solubilidade em água. O efeito do uso do AAV também foi verificado nestes ensaios.

Na Figura 3.7 estão apresentados os valores de absorção de água dos compósitos reforçados com RCSB sem (a) e com AAV (b), durante 56 horas.

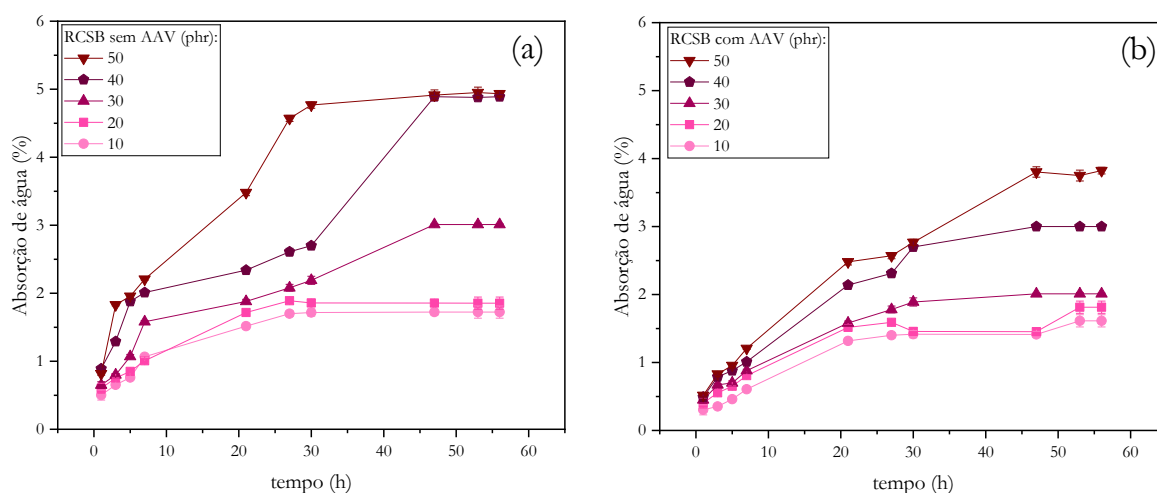


Figura 3.7. Absorção de água dos compósitos reforçados com RCSB sem (a) e com AAV (b).

De acordo com a análise dos resultados a absorção de água aumenta consoante o aumento do teor de RCSB dos compósitos, com e sem AAV. Este comportamento é

justificado devido ao aumento do conteúdo de RC nos compósitos e consequentemente maior disponibilidade para os compósitos absorverem água. A absorção de água dos compósitos com 10 e 20 phr de RCSB sem AAV, estabiliza ao fim de 30 h, enquanto a dos restantes compósitos estabiliza após 47 h, indicando que os compósitos nesses tempos atingiram o seu ponto de saturação de absorção. Os compósitos sem AAV absorvem mais água do que os compósitos com AAV, indicando que a utilização de AAV melhora adesão da interface do compósito, o que vai de encontro aos resultados obtidos na reometria de torque.

Posteriormente, analisou-se a solubilidade em água destes compósitos, após a absorção durante 56 horas, estando os resultados apresentados na Figura 3.8.

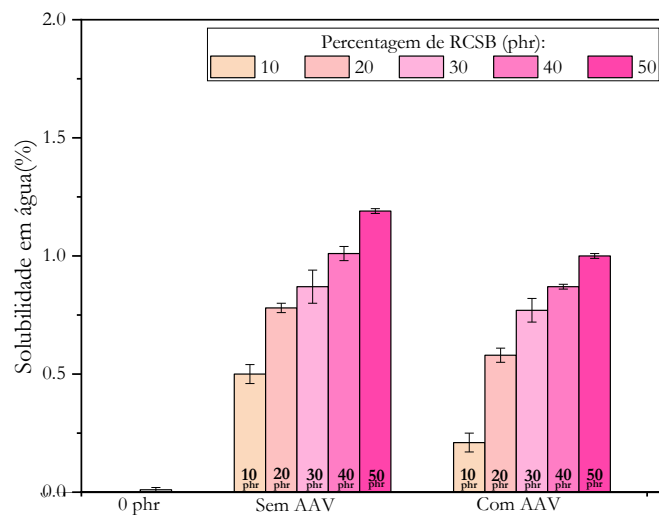


Figura 3.8. Solubilidade em água dos compósitos de PEBDR reforçados com RCSB.

A solubilidade aumenta, com o aumento do teor de RCSB, sendo que este aumento é menor nos compósitos de RCSB com AAV do que nos compósitos sem AAV. O que mais uma vez indica o aumento da interação matriz-fibra com o uso do AAV.

3.2 Compósitos com matriz de PBAT/TPS

3.2.1 Análise térmica da matriz PBAT/TPS

Para identificar a T_f do PBAT/TPS utilizou-se a técnica DSC, cuja curva DSC está apresentada na Figura 3.9.

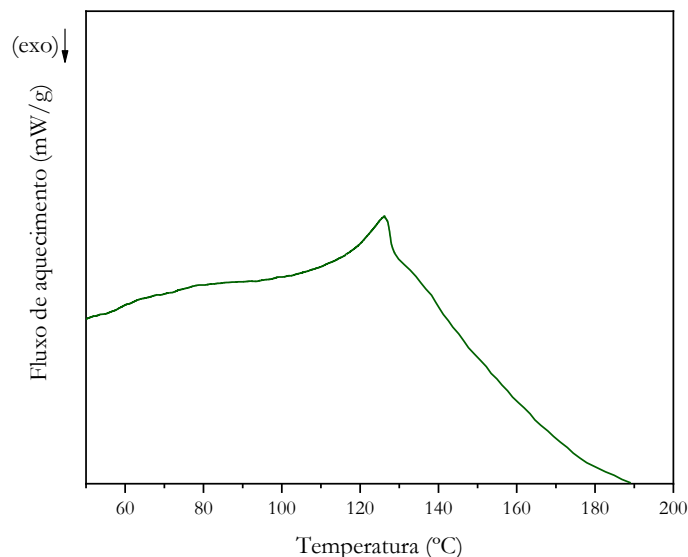


Figura 3.9. Curva de DSC do PBAT/TPS

Ao conhecer a T_f , sabe-se qual temperatura mínima necessária para a utilização deste polímero como matriz de compósitos reforçados com resíduos de cerveja. Menores valores de T_f significa que não é necessária tanta energia para a produção dos compósitos e contribui para uma menor probabilidade de alguns componentes dos resíduos de cerveja se degradarem. Nesta curva DSC é possível observar um pico endotérmico, indicando que a T_f do PBAT/TPS é de 126°C, concordante com os valores encontrados na literatura, que indicam que copolímero semelhantes a este têm um T_f entre 120 e 140 °C ^[181].

3.2.2 Análise de reometria de torque

Apesar da temperatura de fusão ser de 126°C, esta matriz polimérica apresenta amolecimento a temperaturas inferiores. Por este motivo procedeu-se à mistura do PBAT/TPS com RCP com duas temperaturas diferentes, 90 e 140 °C, sendo que os resultados do torque estão apresentados na Figura 3.10.

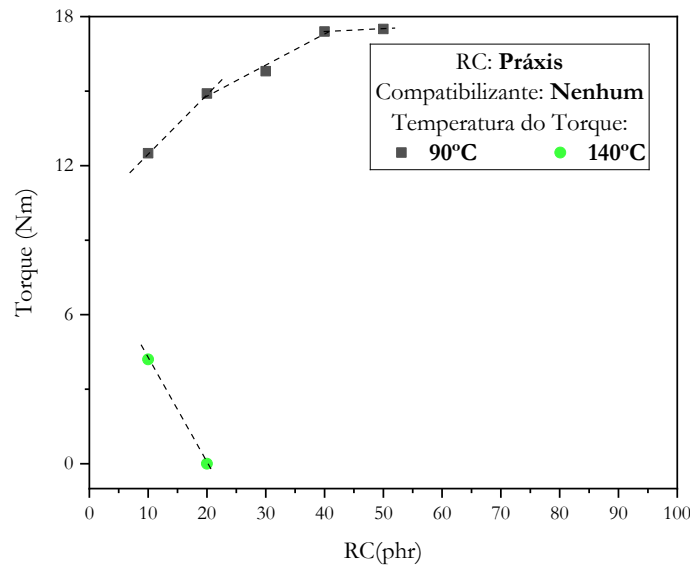


Figura 3.10. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP, a temperaturas diferentes.

Ao usar uma temperatura de 90°C, a adição de RC só foi possível até 50 phr, uma vez que ao adicionar mais RC a força do torque desceu bruscamente para zero, indicando que a mistura entre matriz e reforço tinha parado. Nessa quantidade de compósito o torque exerce uma força de 17,8 Nm. O torque para misturar estes compósitos precisa de muito mais força, comparando com a mistura dos compósitos com matriz de PEBDR. Ao utilizar a temperatura de 140°C a força do toque diminui para 5,7 Nm, comparando com os 17,8 Nm usado a 90°C, mas após um total de 20phr de RCP a força do torque desceu, novamente, abruptamente para 0 Nm. A mistura do PBAT/TPS com resíduo de cerveja para a produção de compósitos só é possível para quantidades pequenas de reforço, até 50phr para uma temperatura de 90°C e até 10 phr para uma temperatura de 140°C.

3.1.3 Propriedades mecânicas de tração

Os resultados relativos aos ensaios mecânicos de tração dos compósitos de PBAT/TPS reforçados com RCP estão expressos na Figura 3.11.

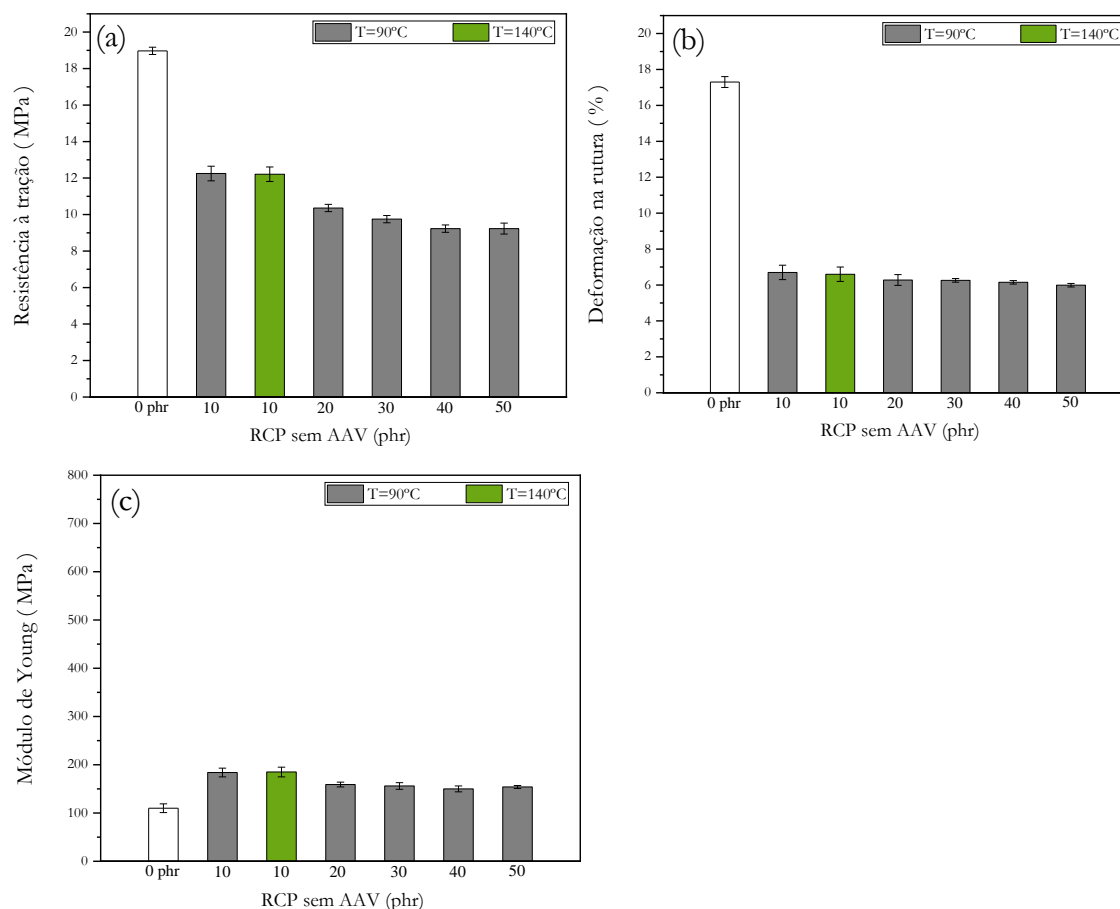


Figura 3.11. Resistência à tração, módulo de Young e deformação na rutura dos compostos de PBAT/TPS reforçados com RCP sem AAV.

Através da análise de resultados verifica-se que todos os compostos apresentam valores de resistência à tração e deformação na rutura inferiores aos do PBAT/TPS. Os valores do módulo de Young de todos os compostos são superiores aos do polímero de referência. Estes resultados também indicam que as propriedades mecânicas dos compostos têm uma variação semelhante consoante a quantidade de RCP presente nos compostos, uma vez que a resistência tração, módulo de Young e deformação na rutura varia entre 9,4 -12,5 MPa, 171 -185 MPa e 6.0 -6.8 %, respetivamente.

3.2.4 Absorção e solubilidade em água

Na Figura 3.12 encontram-se apresentados os resultados da absorção de água do PBAT/TSP e dos compostos reforçados com RCP, produzidos a 90°C.

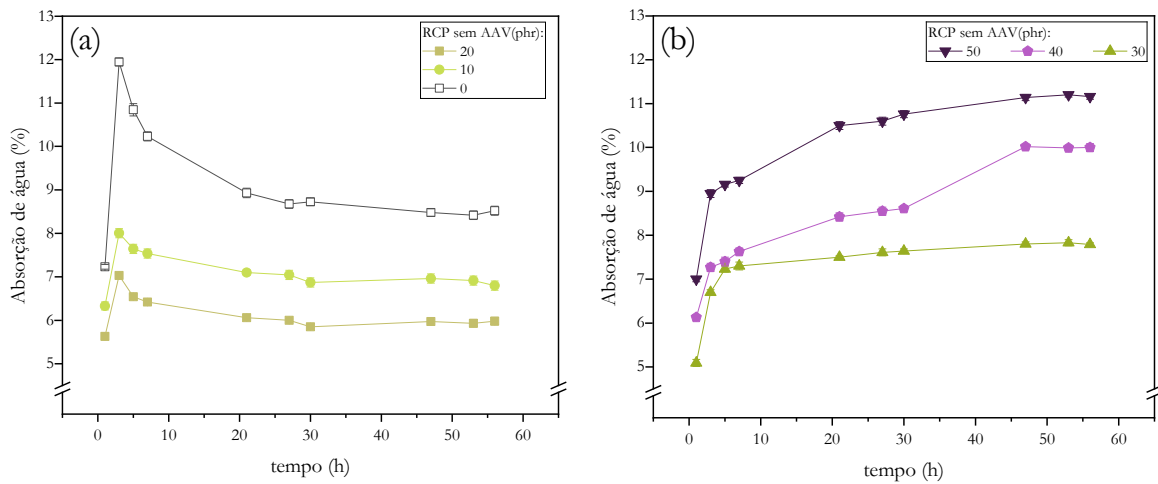


Figura 3.12. Absorção de água dos compostos de PBAT/TPS reforçados com 0, 10, 20 (a), e 30, 40 e 50 (b) phr de RCP sem AAV.

Ao observar a Figura 3.12 é notório que existem dois comportamentos distintos. Enquanto que os compostos com maior teor de RCP (b) aumentam ao longo de todo o ensaio, tal não acontece para os compostos com menor teor de RCP (a). A absorção de água por parte do PBAT/TPS e dos compostos de 10 e 20 phr de RCP estabiliza após 30 h, enquanto que a quantidade de água absorvida nos compostos com maiores teor de RC, 30, 40 e 50 phr de RCP apenas estabiliza após 47 h. Os compostos com 10, 20 e 30 phr de RCP absorvem menos água do que PBAT/TPS, enquanto os compostos com 40 e 50 phr de RCP absorvem mais água. No entanto, há mais um fator a ter em conta, a solubilidade em água dos compostos, Figura 3.13. A diminuição dos valores de absorção de água estão a ser influenciados pelo facto dos compostos se dissolverem em água.

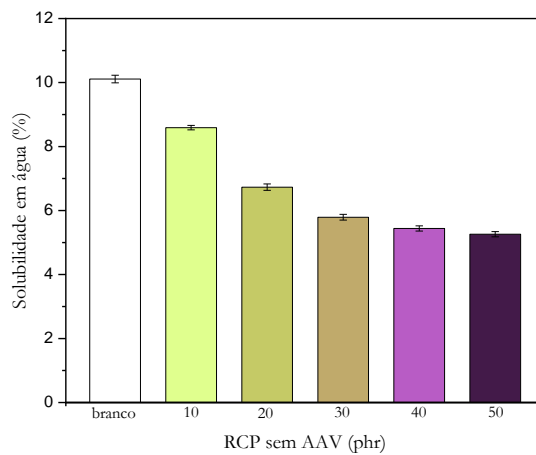


Figura 3.13. Solubilidade dos compostos de PBAT/TPS reforçados com RCP sem AAV.

A solubilidade em água do PBAT/TPS e dos compósitos também foi determinada, após 56 h de absorção de água. O PBAT/TPS apresenta uma solubilidade de $10 (\pm 0.3) \%$, e o aumento da quantidade de RCP promove uma diminuição da solubilidade dos compósitos. Os ensaios de absorção e solubilidade indicam que o PBAT/TPS tem propriedades hidrofílicas, e que por isso quando reforçado com fibras, estas conseguem interagir com a matriz diminuindo a solubilidade.

3.3 Compósitos com matriz de PLA

3.3.1 Análise térmica da matriz PLA

Para conhecer a T_f do PLA, procedeu-se à análise DSC, apresentada na Figura 3.14. Ao analisar o DSC observa-se que existe um pico exotérmico, à temperatura de 100°C , que corresponde à temperatura de cristalização a frio, evidenciando que o PLA é um polímero que tem zonas cristalinas. A 170°C observa-se um pico endotérmico que corresponde à T_f do PLA [182].

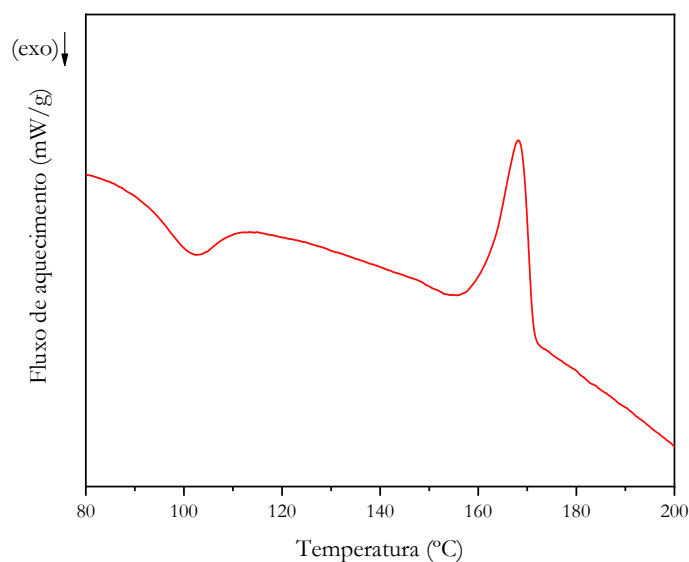


Figura 3.14. Curva DSC de PLA

3.3.2 Análise de reometria do torque

Para a produção de compósitos de PLA reforçados com RC, foram utilizadas o RCP e o RCSB, sendo os resultados do torque apresentados na Figura 3.15.

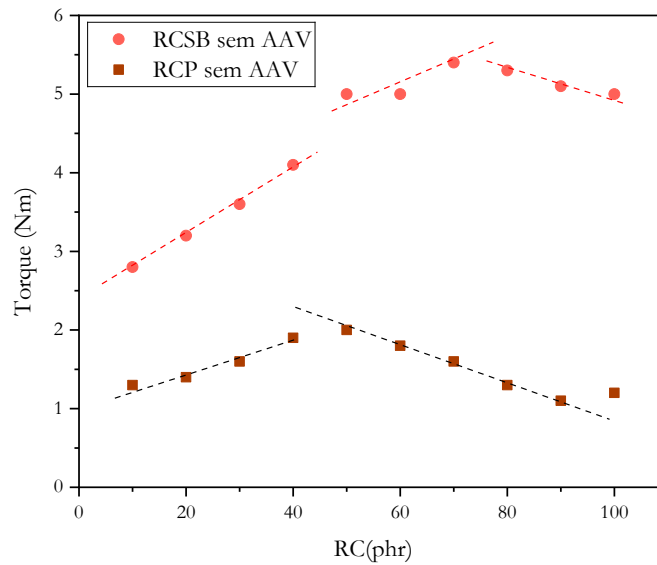


Figura 3.15. Relação entre a força do torque versus o teor de RCP e RCSB.

Ao analisar a relação entre a força do torque e o teor de ambos os resíduos de cerveja, Figura 3.15, observa-se que na mistura com RCP após atingir 50phr, a força do torque começa a diminuir, indicando uma mudança de comportamento da mistura. No caso da mistura entre PLA e RCSB, torque exerce uma força superior à da mistura com RCP para todos as adições de RC. Na utilização do RCSB é possível observar que existem várias mudanças de comportamentos, após 50 phr, e após 80 phr de RCSB existe uma diminuição da força exercida pelo torque.

Posteriormente selecionou-se o RCSB para a produção de compósitos com AAV, sendo que os resultados da análise do torque estão apresentados na Figura 3.16.

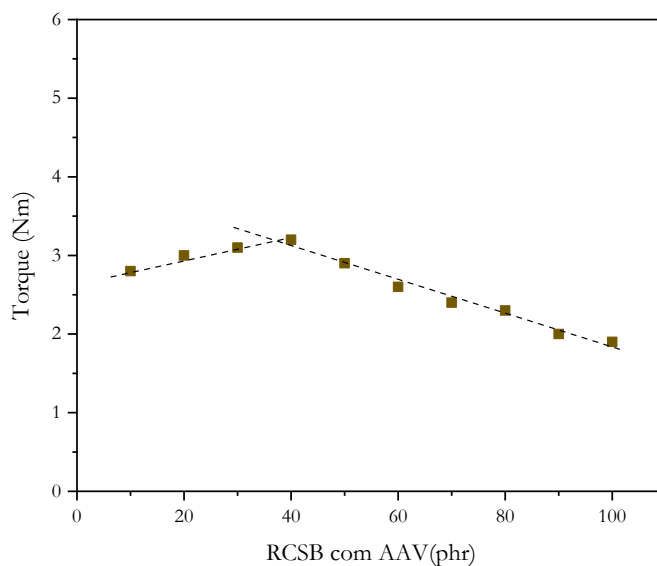


Figura 3.16. Relação entre a força do torque versus o teor de RCSB com AAV.

De acordo com a análise da Figura 3.16, observa-se que após a mistura conter 50phr de RCSB com AAV, existe uma diminuição constante até se perfazer 100 phr de RCSB. Ao comparar estes resultados obtidos com o os resultados da mistura do PLA com RCSB sem AAV (Figura 3.14), existem várias diferenças no comportamento do torque. Até a adição de 50 phr de RC, ambos os torques têm um comportamento semelhante, mas após esse valor , o torque do RCSB com AAV começa a diminuir a força enquanto o torque do RCSB sem AAV a força aumenta. Estes resultados indicam que a partir da adição de 50phr de RCSB com AAV a interação entre matriz e reforço começa a diminuir.

3.3.3 Compósitos produzidos por dissolução e evaporação do solvente

Um outro método para a produção de compósitos é através de dissolução e evaporação do solvente. Assim o PLA é dissolvido num determinado solvente, adiciona-se o reforço, e, posteriormente, evapora-se o solvente. De forma a escolher o solvente mais adequado para a dissolução, foram testados vários solventes de forma a verificar qual/quais os mais eficientes para dissolver o PLA, Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Solventes utilizados na dissolução do PLA.

Solventes	PLA		
	5%	10%	15%
Cloroformio (CF)	+	+	+
Dimetilformamida (DMF)	-	-	-
Tetraidrofurano (THF)	-	-	-
Diclorometano (DCM)	-	-	-
Acetato de etila	-	-	-
Metanol (MeOH)	-	-	-
Lactato de etila	-	-	-
Lactato de etila : MeOH (9:1)	-	-	-
Piridina	-	-	-
CF : MeOH (9:1)	-	-	-
CF : MeOH (8:2)	-	-	-
CF : MeOH (7:3)	-	-	-

CF : MeOH (5:5)	-		
DCM : MeOH (9:1)	+	+	+
DCM : MeOH (8:2)	+		
DCM : MeOH (7:3)	+	-	-
DCM : MeOH (50:50)	-	-	-
Legenda: Dissolução incompleta (-)		Dissolução completa (+)	

Iniciou-se por escolher solventes puros para a dissolução do PLA, usando várias concentrações de polímero (5, 10 e 15%) e verificou-se que o clorofórmio é o solvente que dissolve maior quantidade de PLA. O DCM também dissolve o PLA, no entanto após repouso observa-se que existe separação de fases entre solvente e PLA dissolvidos. Como o DCM e o CF são solventes com impacto negativo no ambiente, optou-se por verificar se seria possível juntá-los a um outro solvente, com menor impacto no meio ambiente, o metanol (MeOH). Assim preparou-se várias misturas de solventes com diferentes proporções de cada um dos solventes de modo averiguar qual a quantidade mínima necessária de DCM e CF para continuar a dissolução de PLA. A proporção mínima, de DCM:MeOH, sem alterações visíveis de dissolução foi de 7:3 para 5% de PLA. Todas as proporções de CF:MeOH obtiveram alterações na dissolução de PLA. Através dissolução do PLA em CF e DCM:MeOH obteve-se dois tipos de PLA, apresentados na Figura 3.17. O PLA dissolvido em DCM:MeOH 70:30, resulta num polímero opaco e branco, enquanto o PLA dissolvido em CF, resulta num polímero transparente.

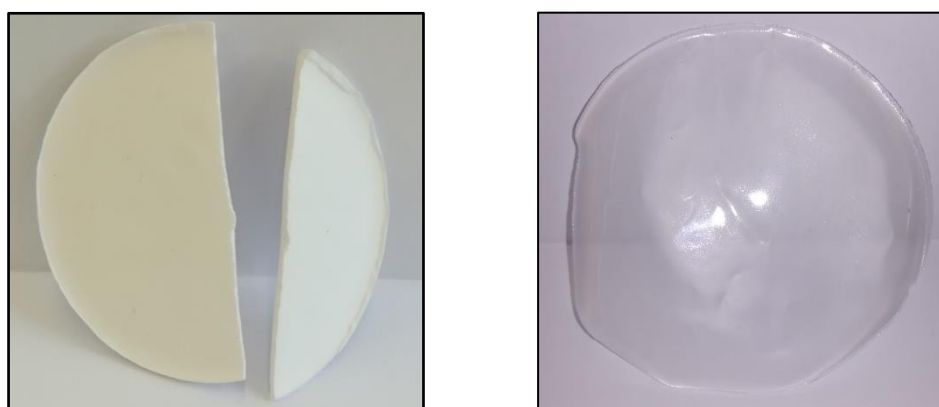


Figura 3.17. Fotografia do polímero PLA dissolvido em DCM:MeOH (esquerda) e CF (direita).

Posteriormente adicionou-se RC à mistura de PLA e DCM:MeOH e à de PLA e CF, e verificou-se que a distribuição do RC não foi homogênea no caso do CF, Figura 3.18.



Figura 3.18. Fotografia de compostos PLA dissolvidos em DCM:MeOH (7:3) (esquerda) e DCM:MeOH (7:3) CF (direita).

Sendo assim a realização de testes mecânicos, absorção de água e solubilidade foram realizadas usando o polímero dissolvido em DCM:MeOH (7:3).

3.3.4 Propriedades mecânicas de tração

No caso dos compostos de PLA produzidos no reômetro de torque, analisaram-se os compostos reforçados com RCP, RCSB e RCSB com AAV. Na Figura 3.19 estão apresentados os valores das propriedades mecânicas.

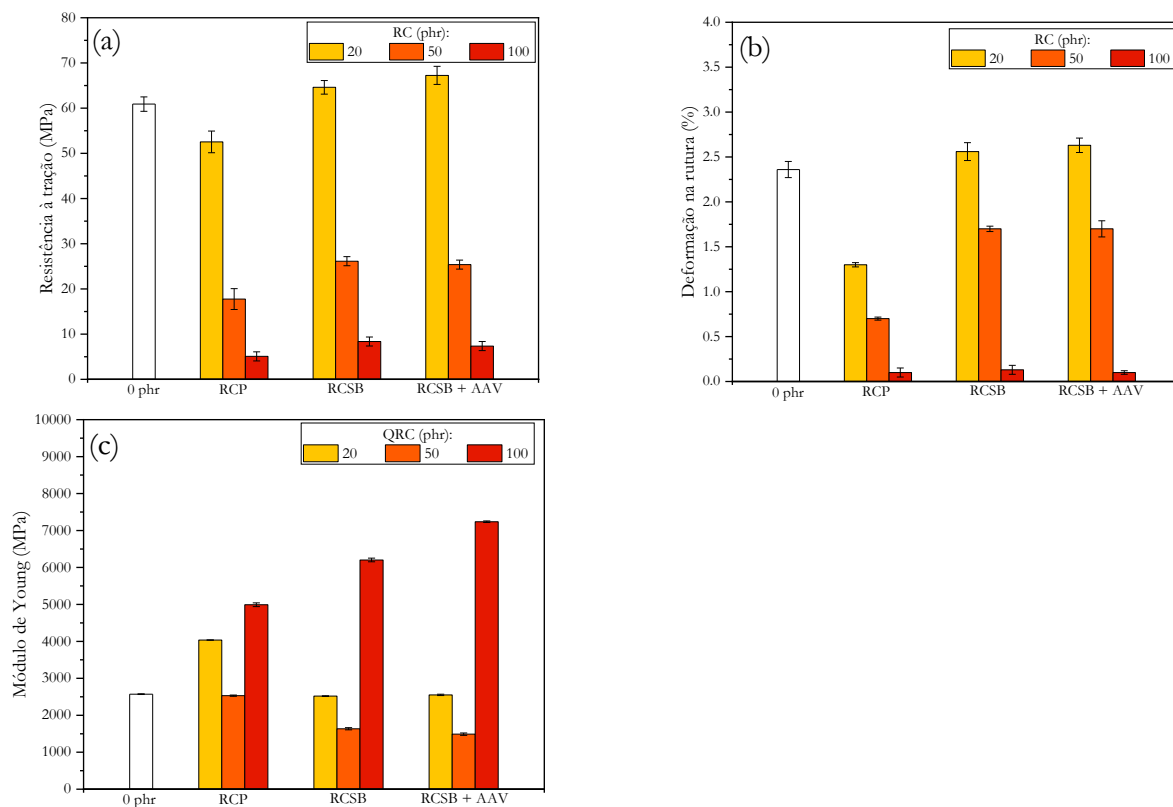


Figura 3.19. Resistência à tração (a) , deformação na rutura (b), módulo de Young (c), dos compósitos de PLA reforçados com vários tipos de RC.

O PLA é utilizado como referência, sendo que os seus valores de resistência à tração, módulo de Young e deformação na rutura de 26,14 ($\pm 1,11$) MPa, 1636 (30) MPa e 2,36 ($\pm 0,09$) %. A resistência à tração de todos os compósitos com 50 e 100phr de RC são inferiores aos compósitos com 20phr. Estes valores estão de acordo com a reometria de torque onde se apresentou que com 50 phr de fibra, o comportamento do compósito é diferente, comparando com apenas 20 phr. Os compósitos com 50phr têm uma resistência à tração 3 vezes menor do que o PLA, e os compósitos com 100phr têm uma resistência à tração 6 vezes menor do que PLA.

No que diz respeito à deformação na rutura os compósitos reforçados com 20 phr de RCSB sem e com AAV têm valores de 2,56 ($\pm 0,10$) e 2,63($\pm 0,08$) %, semelhantes aos valores do PLA, mas todos os outros valores da deformação na rutura são muito inferiores aos do PLA.

Os valores de módulo de Young dos compósitos com 50 phr de RCP, e os com 20phr de RCSB e RCSB com AAV são valores semelhantes ao PLA. No caso do compósito reforçado com 50phr de RCSB e RCSB com AAV os compósitos têm valores de módulo de Young menores.

A utilização de AAV nos compósitos com 20 phr de RCSB melhoram a resistência à tração, assim como a capacidade de deformação, e a também houve diminuição do módulo de Young, indicando que a rigidez diminuiu. Os compósitos com outros teores de RC não obtiveram melhorias na resistência à tração nem na deformação na rutura.

As propriedades mecânicas de compósitos produzidos através da dissolução do PLA e evaporação do solvente estão apresentadas na Figura 3.20.

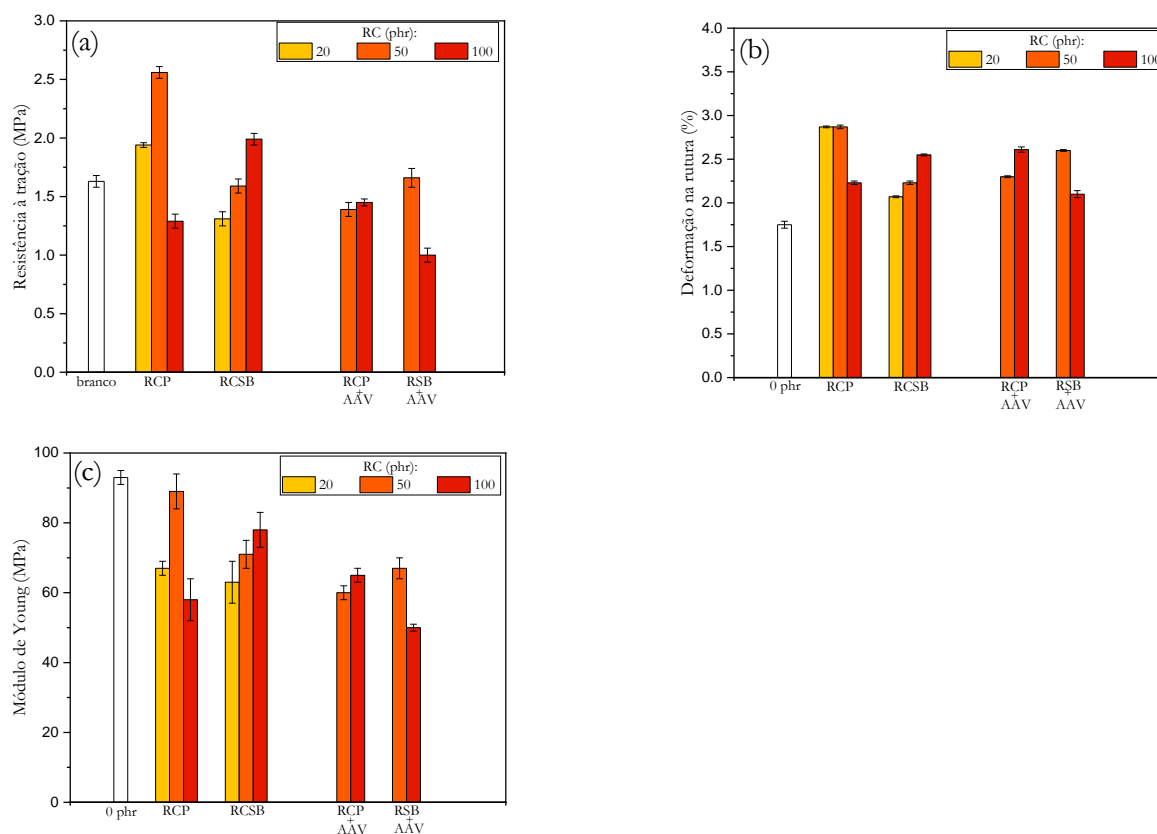


Figura 3.20. Resistência à tração (a), e deformação na rutura (a), módulo de Young (c) dos compostos de PLA reforçados com vários tipos de RC, produzidos por dissolução em solvente.

Observando a Figura 3.20, verifica-se que as propriedades mecânicas dos compostos produzidos através de dissolução são muito inferiores às propriedades mecânicas produzidos no reômetro de torque. O PLA (branco) tem uma resistência à tração de $1,63(\pm 0,05)$ MPa, um módulo de Young de $93 (\pm 2)$ MPa, e uma deformação na rutura de $1,75 (\pm 0,04)$ %. Em primeiro lugar realizaram-se testes mecânicos de tensão dos compostos com RCP e RCSB, ambos sem tratamento, com três quantidades diferentes de reforço, 20, 50 e 100phr de RC. A maior resistência à tração pertence ao compósito reforçado com 50 phr de RCP, com o valor de $2,56 (\pm 0,05)$ MPa. Os outros compostos reforçados com RCP têm uma resistência à tração inferior, sendo que o valor do compósito reforçado com 100 phr de RCP é inferior ao da referência. O RCP apresenta valores de módulo de Young inferiores ao PLA, sendo que o módulo de Young mais baixo corresponde ao compósito reforçado com 100phr de RCP. A deformação na rutura melhorou em todos os compostos reforçados com RCSB. As propriedades mecânicas dos compostos reforçados com RCSB são diferentes dos reforçados com RCP. A resistência à tração destes compostos aumenta conforme o aumento do teor de RCSB, sendo que o compósito reforçado com 100 phr de RCSB tem a resistência à tração de

1,99 (± 0.05) MPa, que é mais elevada de todos aqueles reforçados com RCSB. O módulo de Young de todos os compósitos com RCSB é inferior ao PLA, sendo que o valor mais baixa é conseguido pelo compósito reforçado com 20 phr RCSB, com um valor de 63 (± 6) MPa. Nos compósitos com este resíduo de cerveja, a deformação na rutura também aumentou, sendo que o maior valor é de 2,55 ($\pm 0,01$) % que corresponde ao compósito reforçado com 100 phr de RCSB. Pelo interesse de produzir compósitos reforçado com a maior quantidade possível de RC, e por os compósitos reforçados com 25 phr de RC terem propriedades mecânicas semelhantes ou inferiores aos restantes, para a avaliação de propriedades mecânicas de compósitos com compatibilizantes apenas se avaliaram aqueles reforçados com 50 e 100phr de RC.

Ao utilizar AAV, a resistência à tração dos compósitos com RCP é semelhante para 50 phr e 100 phr, enquanto que no RCSB existe uma diminuição da resistência à tração conforme o aumento de teor de RC. A deformação na rutura dos compósitos com RCP com AAV aumenta consoante o aumento consoante o aumento do teor de RC, ou seja, é mais elástico consoante o aumento do teor de RC. Os compósitos com RCSB com AAV ao aumentar o teor de RC, a deformação na rutura diminui. Com o aumento de RC, o RCP com AAV aumenta a rigidez, enquanto o módulo de Young do RCSB com AAV diminui a rigidez. Esta diferença de comportamento demonstra que a matriz interage de modo diferente com os dois RC.

3.3.5 Absorção e solubilidade em água

Efetou-se testes de absorção dos compósitos produzidos por dissolução evaporação de solvente. Os compósitos com melhores propriedades mecânicas foram todos aqueles que contem 50phr de RC, e por isso os testes de absorção de água e solubilidade foram efetuados somente nesses compósitos.

Na Figura 3.21 está apresentada a absorção de água dos compósitos de PLA reforçados com diferentes resíduos de cerveja.

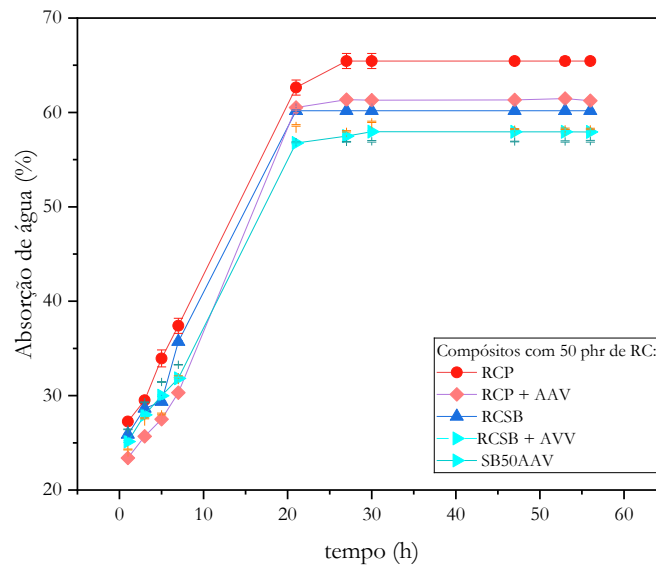


Figura 3.21. Absorção de água dos compostos reforçados com RCP.

Após 21h os compostos estabilizam e durante essas mesmas horas é quando ocorre a maior quantidade de absorção de água. Estes compostos absorvem grandes quantidade de água, indicando que não existe uma boa interação entre a matriz e o RC. Como não existe uma boa interação entre os dois materiais, a água absorvida pode mover-se através de micro espaços ou poros que podem existir devido a imperfeições da matriz, ou pode estar ligada aos grupos polares do composto, sendo que ambos os comportamentos da água absorvida prejudicam o desempenho do composto. No caso dos compostos com RCP, a utilização de AAV diminui a absorção de água, comprando com RCP sem AAV que absorveu 65,45 ($\pm 0,09$) %. O mesmo aconteceu nos compostos com RCSB com AAV com uma absorção de água de 57,93($\pm 0,09$) %, em comparação sem AAV.

Através do ensaio de solubilidade, Figura 3.22, é possível observar que o composto com RCP é mais solúvel em água do que o RCSB. O uso de AAV não mostrou muita influência na solubilidade.

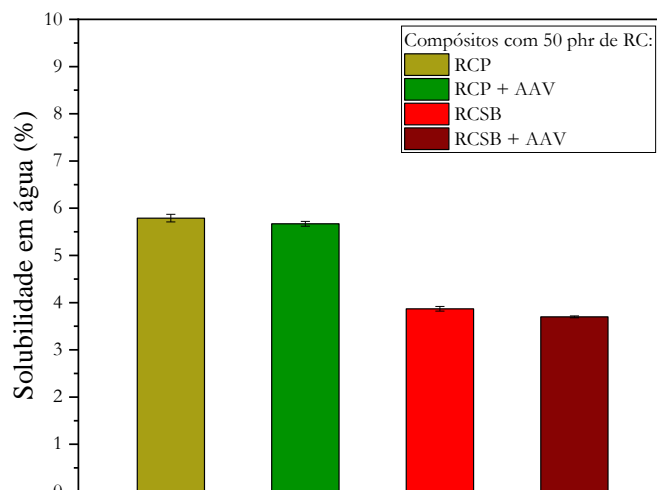


Figura 3.22. Solubilidade dos compostos de PLA.

3.4 Compostos com Matriz de Bio-PBS

3.4.1 Análise térmica da matriz Bio-PBS

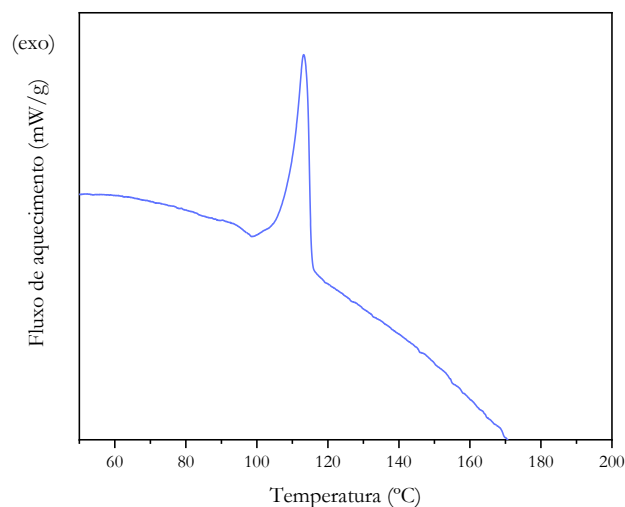


Figura 3.23. Curva DSC do Bio-PBS.

Na Figura 3.23 está apresentada o DSC do Bio-PBS, onde é possível observar um pico endotérmico, indicando que o PBS tem uma T_f de 114°C, concordante com os valores encontrados na literatura^[183].

3.4.2 Análise de reometria de torque

Para o estudo dos compósitos com matriz de Bio-PBS reforçados com RCP ou RCSB, utilizou-se vários tratamentos de fibras, nomeadamente, a remoção de extrativos e adição de vários agentes de acoplamento, nomeadamente, dodecil sulfato de sódio (SDS), Bio-PBS enxertado com anidro maleico (PBS-AM) e o agente de acoplamento verde (AAV).

Na Figura 3.24 está apresentada a relação entre a força do torque e o teor de RCP presente nos compósitos, sendo estes sujeitos a diferentes tratamentos.

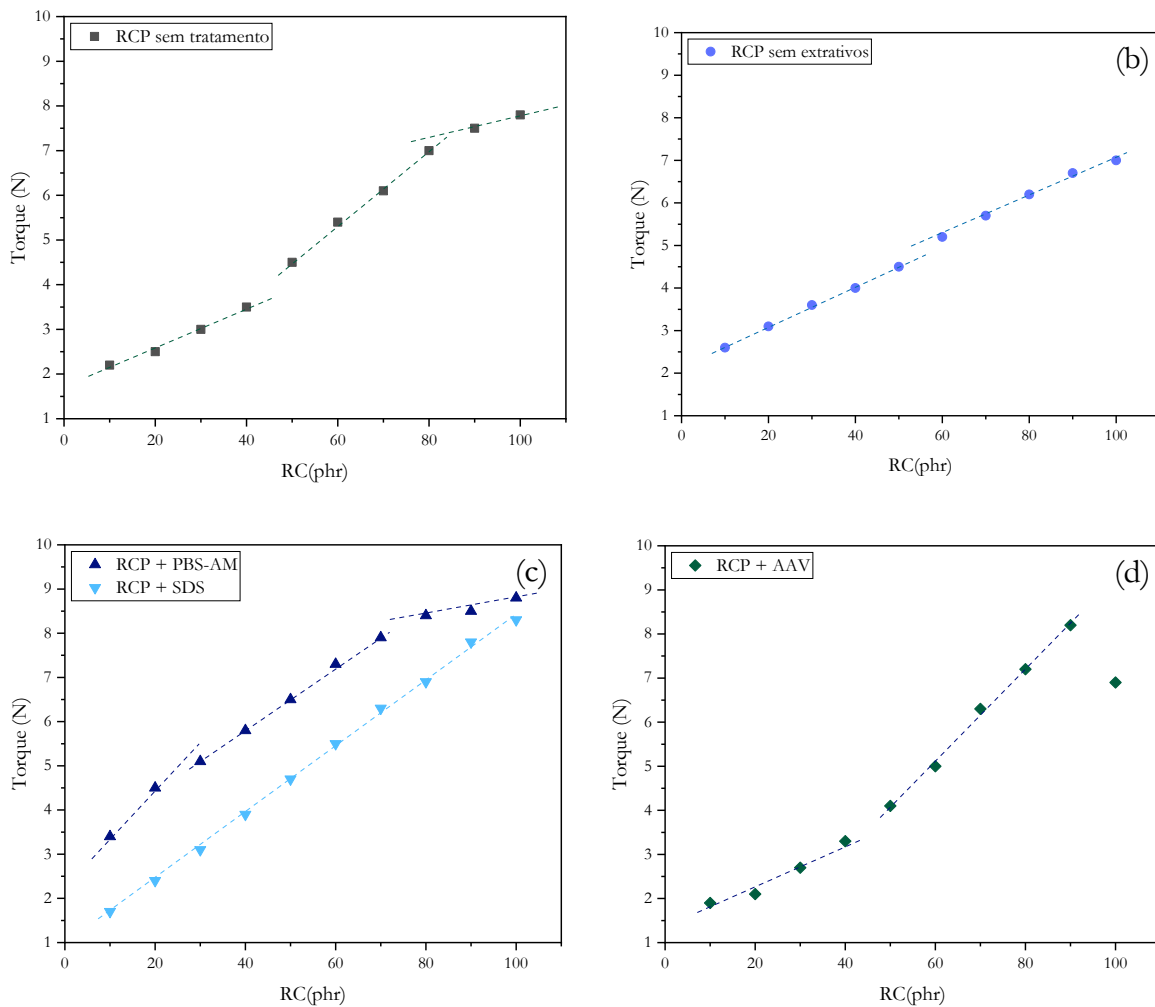


Figura 3.24. Relação entre a força do torque com o teor de RCP sem tratamento (a), sem extrativo (b), com Bio-PBS-AM e SDS (c), e com AAV (d), inserido na câmara da misturadora.

Na Figura 3.24 (a) o torque tem um comportamento constante até a adição de 40 phr de RCP, sendo que após essa adição o torque exerce uma força de 3,5 N. Após a adição de 80 phr, o torque exercer uma força de 7N, existe uma nova alteração do comportamento do seu comportamento. Na Figura 3.24 (b), o RCP sem extrativos foi misturado com a matriz PBS e

ao longo e após cada adição o torque exercer cada vez mais força, mas o seu comportamento é constante. Na Figura 3.24 (c) e (d), estão apresentados os dados relativos à adição dos três compatibilizantes utilizados para melhorar a adesão entre matriz e reforço. Na produção do compósito com o PBS-AM, após todas as adições do RC, o torque exerce cada vez mais força, sendo que o seu comportamento sofre alterações após a adição de 20phr (4,5 Nm) e 80 phr (8,4Nm). O comportamento do torque é constante na adição de RCP com SDS, e na adição do RCP com AAV existe variação do comportamento do torque após a adição de 50 e 90 phr, nessas adições o torque exerce uma força de 4,1 e 8,2 Nm, e existe um aumento da força do torque até à adição 90 phr de RC. Ao comparar o efeito dos vários tratamentos no torque, o RCP com AAV é o tratamento que submete o torque a forças mais baixas até a adição de 60phr desse RC, e após essa adição o RCP sem extrativo é o tratamento que exerce menos força do torque. O torque do RC sem extrativos só exerce uma força menor do que o RCP sem tratamento a partir da adição dos 50 phr, enquanto o RCP com SDS e com AAV, para todos os teores de RC o torque exerce uma força menor. Na adição de RCP à mistura da matriz com PBS-AM, o torque exerce mais força do que todos os outros tratamentos.

Na Figura 3.25 , estão apresentados os dados relativos à adição do RCSB à matriz de Bio-PBS, para a formulação dos compósitos, sendo que estes também foram sujeitos aos tratamentos acima referidos.

Relativamente à adição do RCSB sem tratamento, Figura 3.25 (a), o torque muda o seu comportamento após a adição de 50phr, onde exerce uma força de 4,2Nm. Na Figura 4.2 (b) estão apresentados os dados relativos à adição de RCSB sem extrativos, onde existe mudança de comportamento do torque após a adição de 60phr de RCSB, sendo que após essa adição o torque exerce uma força de 4,9Nm. A Figura 4.28 (c) e (d) estão apresentados os resultados da adição de RCSB com SDS e com AAV, respetivamente. Em ambos os casos, após adição de 40phr de RCSB existe alteração do comportamento do torque, sendo que no caso da utilização do RCSB com SDS, existe uma nova alteração do comportamento do torque após a adição de 90phr de RC. Os torques do RCSB com compatibilizantes exercem menos força do que os outros até 50phr, e o RCSB com AAV exerce menos força do que todos as outras misturas em todas as quantidades de RCSB.

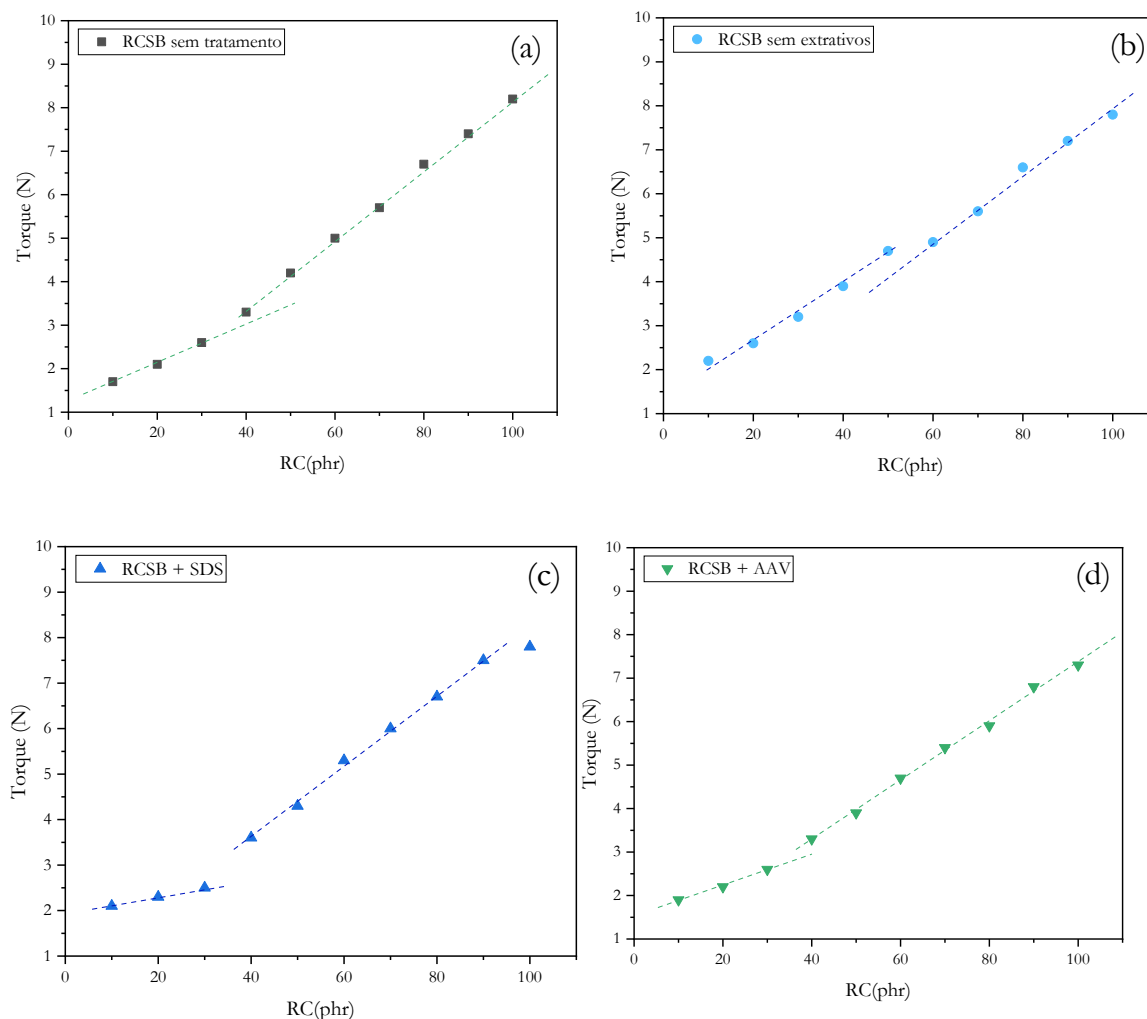


Figura 3.25. Relação entre a força do torque com o teor de RCSB sem tratamento (a), sem extrativo (b), com Bio-PBS-AM e SDS (c), e com AAV (d), inserido na câmara da misturadora.

Os RCP e RCSB, ambos com AAV, originam diferentes comportamentos do torque e diferentes forças, sendo que o RCSB promove menos alterações do comportamento do torque.

As diferenças de força do torque entre os dois resíduos de cerveja com AAV e os resíduos de cerveja sem tratamento não é grande uma vez que, em média, o RCP com AAV diminui cerca de 0,26 Nm, e o RCSB diminuiu cerca de 0,35 Nm em comparação com os respectivos resíduos de cerveja sem tratamento. A maior diferença é observada após adição de 90 phr, uma vez que no caso do RCP com AAV existe um aumento da força do torque de 0,7 Nm, enquanto para o mesmo teor de RCSB a força do torque diminui 0,9Nm.

Os torques da mistura com os RCP e RCSB sem extrativos são os que apresentam uma menor alteração do comportamento, e torque da mistura da Bio-PBS reforçado com

RCSB + AAV também apresentou bons resultados prevendo assim que sejam compósitos com boas propriedades mecânicas.

3.4.3. Análise morfológica dos compósitos

A análise morfológica dos compósitos de Bio-PBS reforçados com RCP sem tratamento, e dos compósitos Bio-PBS reforçados com RCP aditivados com o agente de acoplamento PBS-AM foi efetuada através de microscópica eletrônica por varrimento (SEM). Na Figura 3.26 estão apresentadas as imagens dos diferentes compósitos obtidas pelo SEM.

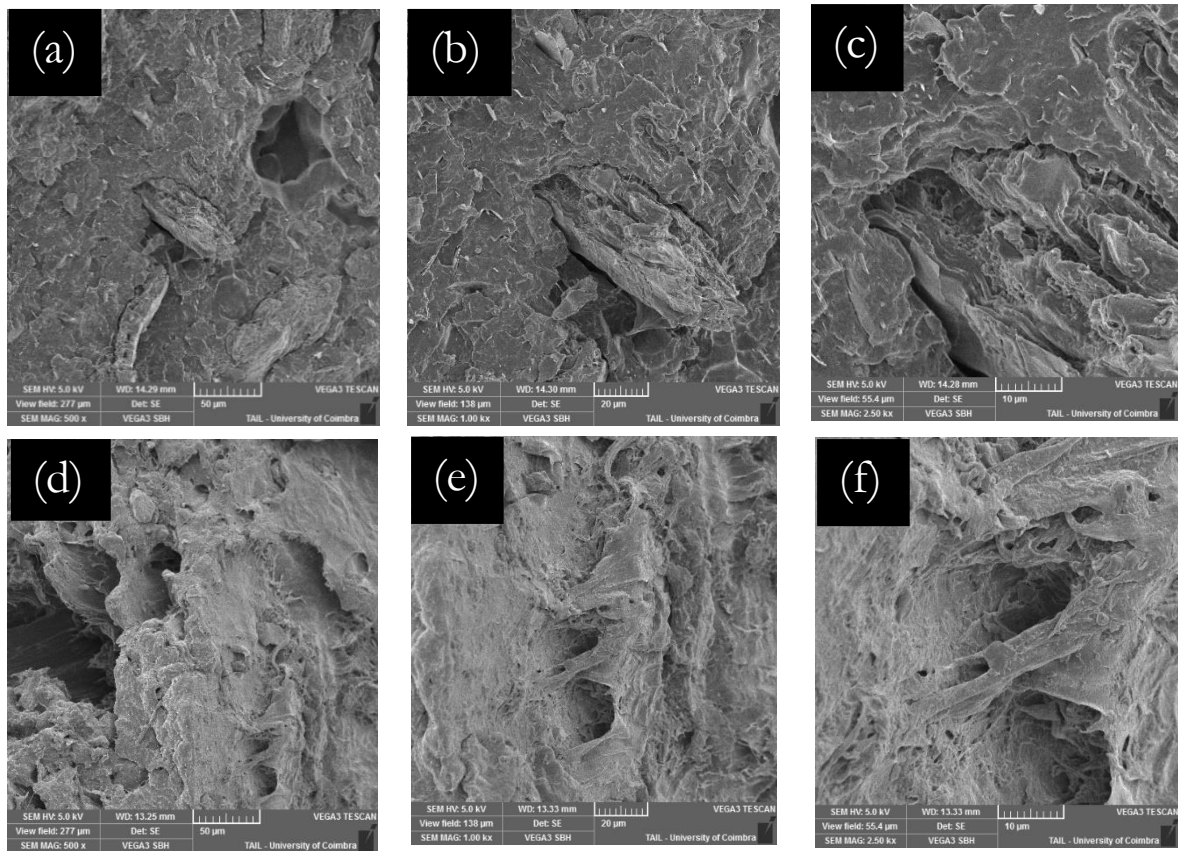


Figura 3.26. Imagens SEM do compósito PBS reforçado com RCP sem tratamento ampliado 500x (a), 1000x (b) e 2500x (c); e compósito Bio-PBS reforçado com RCP + Bio-PBS-AM ampliado 500x (d), 1000x (e) e 2500x (f).

Na Figura 3.26 (a), (b) e (c) está representado o compósito PBS reforçado com RCP sem tratamento com ampliações diferentes. Na Figura 3.26 (d), (e) e (f) está representado o compósito PBS com Bio-PBS-AM, onde são notórias algumas diferenças, como pequenos filamentos, criando uma espécie de ponte. Esta interação demonstra que o agente de acoplamento PBS-AM está a desempenhar a sua função, resultando numa melhor afinidade química e aumentando a adesão entre matriz e reforço.

3.4.4 Propriedades mecânicas de tração

A resistência à tração do PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP, e diferentes tratamentos estão apresentado na Figura 3.27.

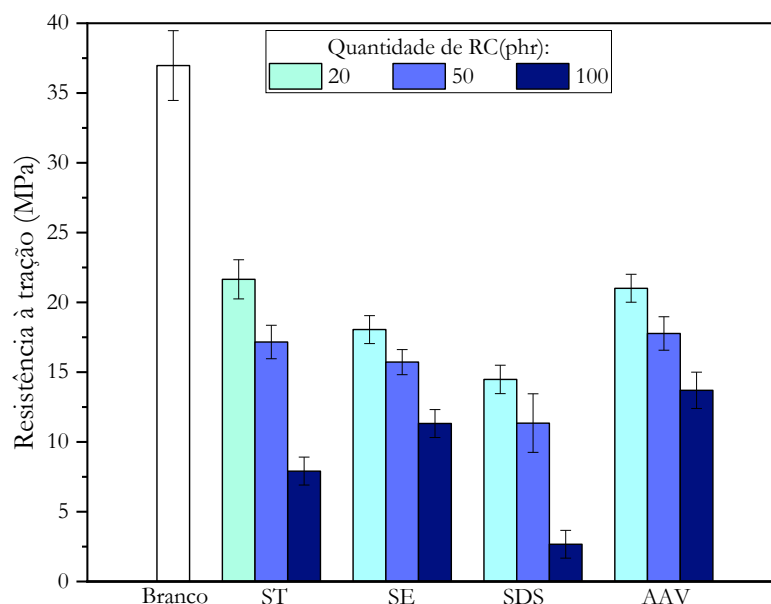


Figura 3.27. A resistência à tração do Bio-PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP

A resistência à tração do Bio-PBS é de 36.9 (± 2.5) MPa, sendo, aproximadamente, 41 % superior ao segundo compósito com maior resistência à tração, o compósito reforçado com 20 phr de RCP com uma resistência à tração de 21,6 ($\pm 1,2$) MPa. Existe uma diminuição da resistência à tração de todos os compósitos reforçados com RCP, e dentro de cada grupo de compósitos com tratamentos diferentes existe uma diminuição da resistência à tração, consoante o aumento do teor de RCP. A resistência à tração dos compósitos com 20 phr de RCP sem extrativos, com SDS e AVV são inferiores aos compósitos com RCP sem tratamento com o mesmo teor de RC, e dos compósitos com 50 phr, apenas os que têm RCP com AAV têm uma resistência à tração de 17,8 ($\pm 1,4$) MPa, superior aos compósitos com RCP sem tratamento com 17,1 ($\pm 1,4$) MPa. No caso dos compósitos com 100 phr de RC, existe um aumento da resistência à tração naqueles com AAV e sem extrativos, com 13,7 ($\pm 2,1$) MPa e 11,3 ($\pm 1,0$) MPa, respetivamente, em comparação com os compósitos sem tratamento, com 7.9 ($\pm 2,0$) MPa. De referir que os compósitos reforçados com RCP com SDS, para todos os teores de reforço, existiu uma diminuição da resistência à tração, e os compósitos reforçados com RCP com AAV conseguiram melhorar a resistência à tração

relativamente aos compósitos com RCP sem tratamento. À medida que o teor do reforço do compósito aumento, maior é o impacto do AAV.

Na Figura 3.28 estão apresentados o módulo de Young dos vários compósitos com PBS reforçados com RCP.

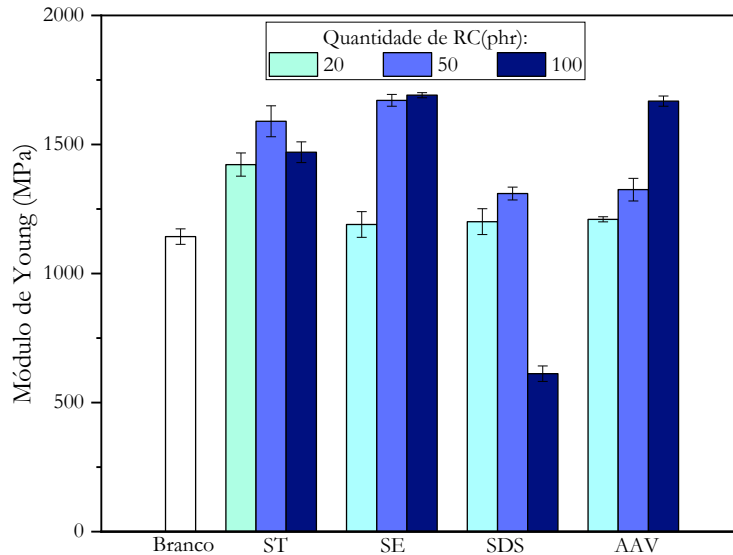


Figura 3.28. Módulo de Young do Bio-PBS e dos compósitos com diferentes quantidades de RCP.

O módulo de Young do Bio-PBS é 1143 (± 30) MPa. Os valores do módulo de Young de todos os compósitos são superiores ao do PBS, à exceção do compósito reforçado com 100 phr de RCP com SDS, que tem um módulo de elasticidade de 612 (± 24) MPa. Nos compósitos com 20 phr de RCP sem extrativos, com SDS e AAV, os valores do módulo de Young são inferiores aos valores do compósito com RCP sem tratamento. Nos compósitos com 50 e 100 phr de RCP, os compósitos reforçados com RCP sem extrativos foram os que obtiveram valores de módulo de Young maiores com 1671 (± 26) e 1691 (± 15) MPa, respetivamente. Os valores do módulo de Young dos compósitos com AAV apenas são superiores aos compósitos sem tratamento, quando reforçados com 100 phr, indicando assim que o AAV tem mais efeito no módulo de Young quanto mais teor de RC existir no compósito.

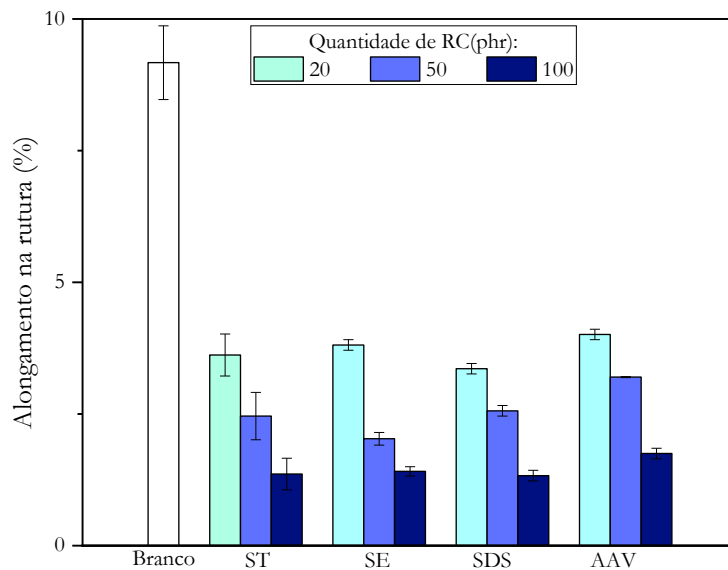


Figura 3.29. Deformação na rutura do Bio-PBS e dos compostos com diferentes quantidades de RCP.

A deformação na rutura diminui com adição dos resíduos de cerveja, uma vez que o PBS apresenta um valor de 9.2 ($\pm 0,4$) %, e o segundo maior valor de alongamento na rutura corresponde compósito reforçado com RCP com AAV, com 4.0 ($\pm 0,6$) %.

Para além dos compostos reforçados com RCP, também se analisou as propriedades mecânicas dos compostos reforçados com RCSB com AAV e sem tratamento, apresentados na Figura 3.30.

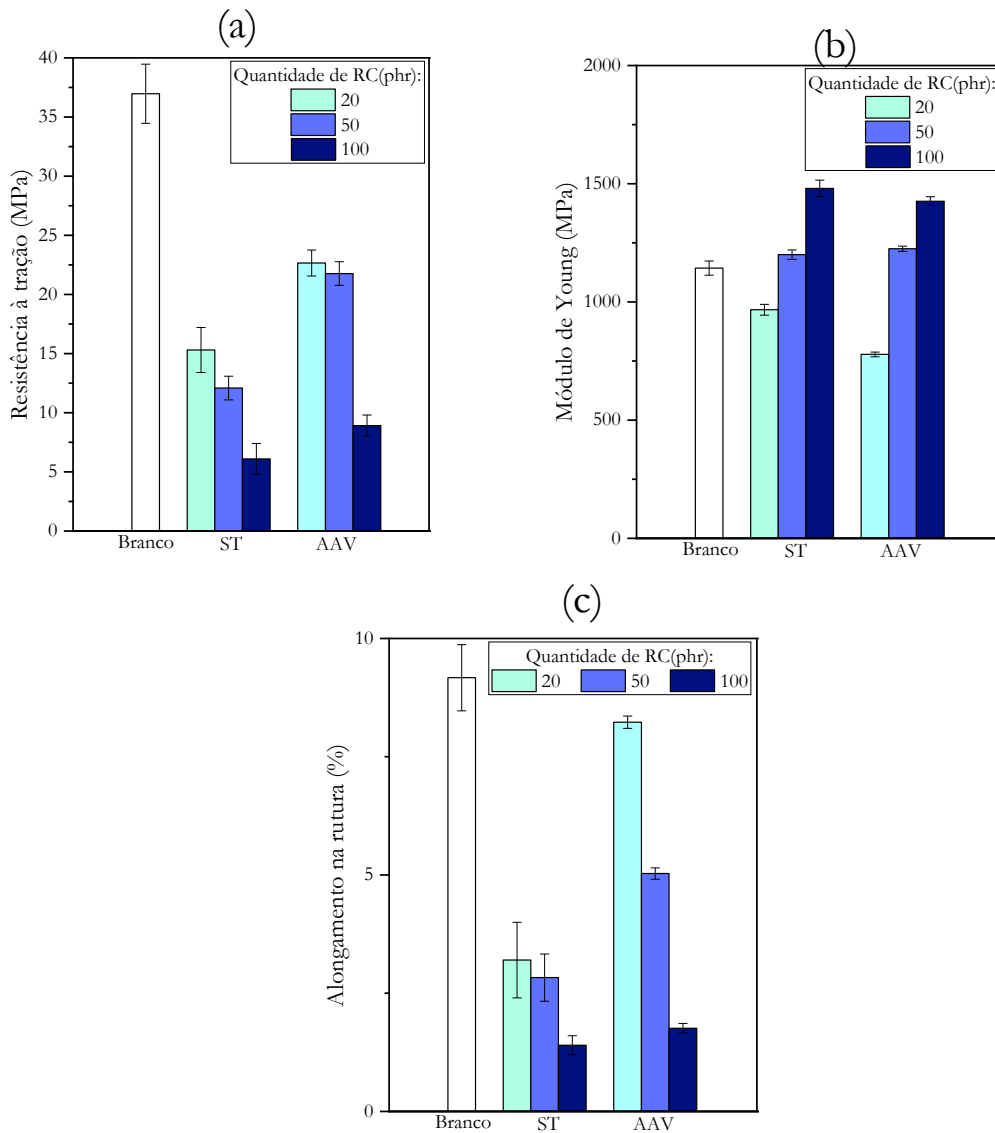


Figura 3.30. Propriedades mecânicas dos compostos reforçados com RCSB com AAV e sem tratamento.

No caso dos compostos reforçados com RCSB, a resistência à tração diminuiu com o aumento do teor de RCSB, mas os compostos reforçados com RCSB com AAV obiveram valores da resistência à tração superiores aos compostos sem tratamento. Os compostos com 20, 50 e 100 phr de RCSB com AAV têm uma resistência à tração de $8,23 (\pm 0,5)$, $5,03 (\pm 0,5)$ e $1,76 (\pm 0,2)$ MPa. Os valores do módulo de Young aumentaram consoante o aumento do teor de RCSB presente no composto, mas no caso dos compostos com 20 phr de RCSB com AAV e sem tratamento os valores diminuíram. Os compostos com 20 phr de RCSB com AAV obtiveram valores de deformação na rutura de $8,23 (\pm 0,9)$ %, sendo que esse valor é próximo do alongamento na rutura do PBS, $9,17 (\pm 0,7)$ %.

3.4.5 Absorção e solubilidade em água

Na Figura 3.31 estão apresentados os valores de absorção de água ao longo de 69 horas dos diferentes compósitos reforçados com RCP (a), e RCSB(b).

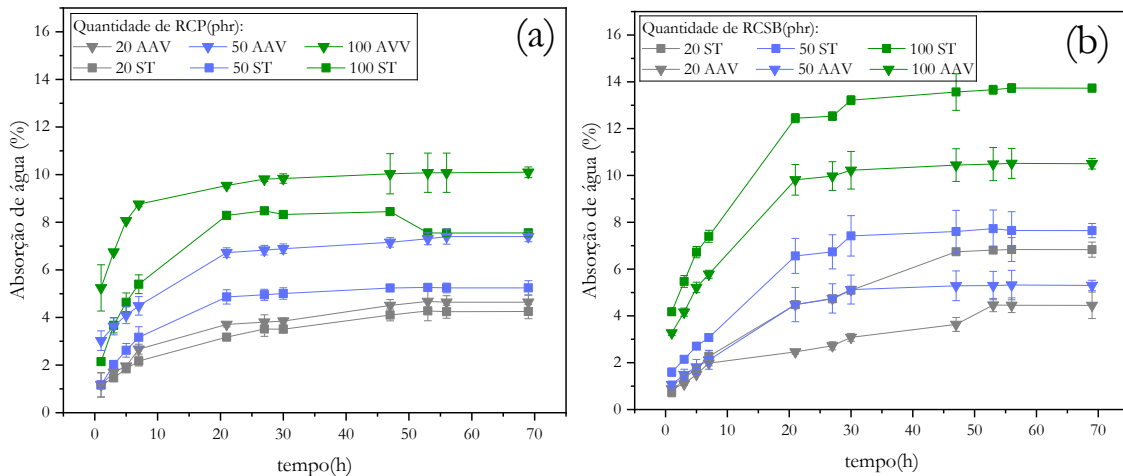


Figura 3.31. Absorção de água de compósitos de Bio-PBS reforçados com diferentes quantidades de RCP (a) e RCSB (b), ambas sem tratamento e com AAV.

A partir da análise dos resultados é possível observar que nas primeiras 21 h os compósitos com ambos os reforços tiveram a maior percentagem de água absorvida e após 47 h de imersão em água, atingindo aqui os seus valores de saturação de absorção de água. A absorção de água nos compósitos reforçados com RCP é maior quando se utiliza o AAV do que usando RCP sem tratamento para todos os teores de RCP. No caso dos compósitos reforçados com RCSB a absorção de água é maior naqueles que não usam tratamento do que aqueles com AAV. O compósito com 50 phr de RCSB com AAV absorve 5,30 ($\pm 0,08$) % de água, enquanto os compósitos com 20 e 50 phr de RCSB sem tratamento absorvem 7,64 ($\pm 0,06$) e 6,83 ($\pm 0,04$) % de água respetivamente

A solubilidade dos compósitos é inferior a 1 %, Figura 3.32, no entanto a solubilidade dos compósitos reforçado com RCP é superior aos compósitos reforçados com RCSB. Para além disto também se observa que os compósitos com RCP ou RCSB, ambos com AAV, têm uma menor quantidade de matéria solúvel do que os compósitos que têm os resíduos de cerveja sem qualquer tipo de tratamento.

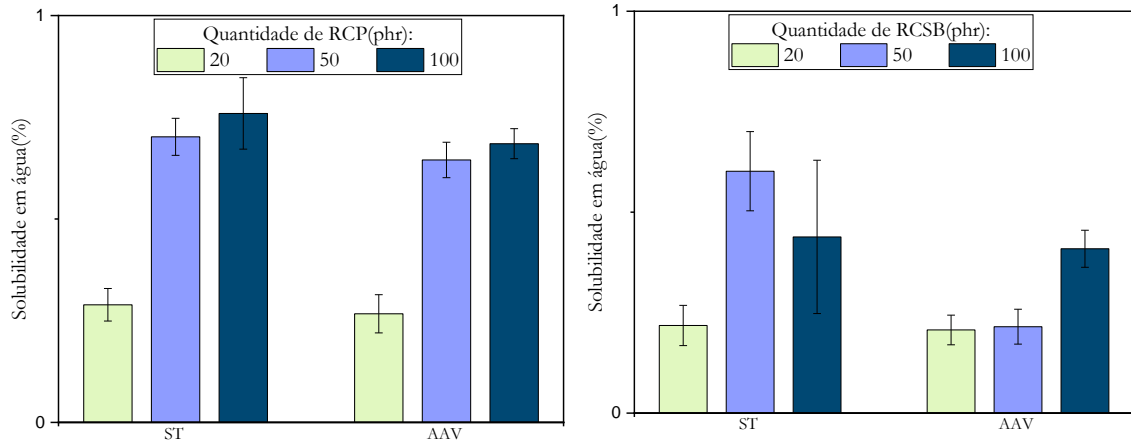


Figura 3.32. Solubilidade em água dos compósitos de Bio-PBS reforçados com diferentes quantidades de RCP e RCSB, ambas sem tratamento e com AAV.

Capítulo 4

Conclusão

Os resíduos de cerveja foram caracterizados detalhadamente, tendo-se observado que existem diferenças quantitativas nos componentes principais dos resíduos de cerveja, nomeadamente teor de celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos, comprovando que diferentes tipos de cerveja originam resíduos de cerveja de composições diferentes.

Nesta tese foram abordadas estratégias para a produção de compósitos com várias matrizes e reforçados com dois tipos de RC, e foi avaliada a adição do AAV de forma a averiguar se melhora as interfaces entre a matriz e o RC (reforço). Além disso também se avaliaram outros agentes de acoplamento, nomeadamente, SDS e Bio-PBS-AM e utilizou-se RC sem extrativos. Para determinar as propriedades dos compósitos analisou-se a reometria de torque, realizou-se ensaios mecânicos de tração, ensaios de absorção, e solubilidade em água.

Nos compósitos com matriz de PEBD, através da adição de AAV existiu melhoria no comportamento do torque, ao ser possível adicionar mais 30 phr de RC comparando com o RC sem AAV, sem que o torque altere o seu comportamento, indicando assim que existe uma melhoria na interação entre matriz e reforço. Os valores da resistência à tração destes compósitos indicam que existe uma tendência para a resistência à tração aumentar conforme o aumento do RC. Ao comparar todos os compósitos com o PEBD existe uma diminuição da deformação na rutura, e aumento do módulo de Young, concluindo que os compósitos são menos elásticos e mais rígidos. A utilização de AAV nestes compósitos também diminui a absorção de água e solubilidade, o que indica uma maior interação da matriz e do reforço.

Os compósitos com matriz de PBAT/TPS foram produzidos no reómetro de torque com duas temperaturas: 90°C e 140°C. Os compósitos produzidos a 90°C obtiveram uma força de torque muito elevada, que chegou aos 17,8 Nm para 50 phr de RC. Esta elevada força

de torque é desfavorável para a produção industrial destes compósitos, uma vez que compósitos produzidos em extrusoras são aconselháveis torques mais baixos. Nos compósitos produzidos à temperatura de 140°C apenas foi possível adicionar 10 phr de RC. A resistência à tração e deformação na ruptura diminuíram, e o módulo de Young aumentou em todos os compósitos em comparação com o PBAT/TPS, indicando que os compósitos são menos elásticos e mais rígidos que o PBAT/TPS. Através dos ensaios de absorção e solubilidade é possível concluir que os compósitos com maior teor de RC têm uma solubilidade menor.

Os compósitos de PLA foram produzidos através de dois métodos: pelo reómetro de torque, e por dissolução e evaporação do solvente. Através da análise dos resultados de torque é possível verificar que o AAV melhora o comportamento do torque, sendo que para o mesmo teor de RC a mistura com AAV necessita de uma força de torque menor do que a mistura sem AAV. Como estes compósitos são produzidos a uma temperatura de 170°C, e o RC pode começar a degradar a essa temperatura, procedeu-se à produção de compósitos através dissolução por solvente, sendo que o solvente escolhido foi o DCM:MeOH (7:3). Os compósitos produzidos por dissolução e evaporados por solvente têm propriedades muito inferiores às propriedades dos compósitos produzidos no reómetro de torque, o que indica que o método de dissolução não é eficiente para uma boa interação entre o e matriz polimérica.

Para o estudo dos compósitos do Bio-PBS, o AAV foi comparado com outros tratamentos nomeadamente, o SDS e o PBS-AM e RC sem extrativos. Analisaram-se os dois RC, RCP e RCSB, e de acordo com os resultados do torque, os compósitos sem extrativos que apresentam melhor comportamento do torque do que os RC com AAV. Através dos ensaios mecânicos do RCP é possível observar que em todos os compósitos a resistência à tração é menor do que o PBS, assim como a deformação na ruptura, e o módulo de Young dos compósitos com AAV aumenta. Nos compósitos com RCSB, os melhores resultados foram obtidos com 20 phr de RCSB usando AAV, visto que tem as melhores propriedades mecânicas, sendo que a deformação não teve uma diminuição elevada, e o módulo de Young diminuiu, indicando que o compósito tem menor rigidez, e um comportamento elástico semelhante ao PBS. Através dos testes de absorção de água também é possível verificar que os compósitos com AAV têm menores valores, ou seja, o AAV consegue melhorar a adesão entre matriz e RCSB.

De um modo geral é possível verificar que este AAV consegue melhorar a interação entre matriz e reforço.

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5.1. Matéria-prima e reagentes

O PEBDR, é PEBD reciclado pela empresa Recy.-Top, reciclagem de plásticos, Unipessoal, Lda (Abrantes, Portugal), o PBAT/TPS – Unik Biopar PG1017 foi fornecido pela United Biopolymers, S.A. (Figueira da Foz, Portugal), o PLA foi fornecido pela DuPont de Nemours, Inc (Delaware, EUA) e o PBS -Bionolle foi fornecido pela Cabopol. Os resíduos de cerveja utilizados foram fornecidos pela Praxis - Cervejas de Coimbra, Lda. (Coimbra, Portugal) e pela Super Bock bebidas S.A. (Matosinhos, Portugal). O óleo alimentar usado foi fornecido pela EcoXperience (Coimbra, Portugal),

Tolueno (>99 %, Sigma-Aldrich), etanol (96%, José Manuel Gomes dos Santos, LDA), Clorofórmio (>99 % Sigma-Aldrich) Diclorometano (>99 % Sigma-Aldrich), acetona (99,7 %, José Manuel Gomes dos Santos, Lda), ácido sulfúrico (96 %, Panreac), ácido clorídrico (HCl) (37 %, Fisher), ácido acético(>99 %, Sigma-Aldrich), cloreto de sódio (NaCl) (99,7 %, VWR), hidróxido de sódio(>99 %, José Manuel Gomes dos Santos, Lda), éter etílico (99,9 %, José Manuel Gomes dos Santos, Lda), hexano (98 %, José Manuel Gomes dos Santos, Lda), sulfato de sódio anidro (99,7 %, José Manuel Gomes dos Santos, Lda), e hidróxido de potássio (KOH) (86,7 %,VWR), Tetrahydrofurano (THF) (>99 %, Panreac), Dimetilformamida (DMF)(>99 % Panreac), Acetato de etil (>99& Sigma-Aldrich), Lactato de etil(>99 %, VWR), Priridina(>99 %, Sigma-Aldrich), o etilenodiamina(>99 %, Thermo Scientific) , o SDS(<95 % Sigma-Aldrich) e o Anidrido Maleico(>99 %; Sigma-Aldrich) foram utilizados conforme recebidos.

5.2. Métodos

5.2.1 Determinação do teor de humidade do RC

A determinação do teor de humidade teve como referência o procedimento normalizado ASTM D 4442 – 99. As amostras de RC com tamanhos diferentes foram secas na estufa, e após 48h foram colocadas no dessecador. A pesagem da amostra seca foi efetuada para obtenção da massa inicial e as amostras foram colocadas à temperatura ambiente durante várias semanas, e pesadas ao longo desse tempo e até obtenção de uma massa constante. A determinação da humidade ganha ao longo do tempo foi obtida através da análise gravimétrica, sendo que o teor de humidade é dado pela razão entre o ganho de massa e o peso da amostra inicial.

5.2.2 Remoção dos extrativos do RC

O procedimento normalizado ASTM D1105-96 foi a referência para a remoção dos extrativos dos resíduos de cerveja. Vários solventes foram utilizados (tolueno, etanol, água, clorofórmio, dicloreto de metano e acetona) para avaliar o conteúdo removido por cada solvente. A remoção dos extrativos foi realizada através de um aparelho Soxhlet, ilustrado na Figura 5.1. As amostras secas foram pesadas (2 g), colocadas num cartucho de papel de filtro, colocadas no aparelho Soxhlet e procedeu-se à extração com os solventes de interesse. O volume de solvente usado tem que ser maior do que o volume da câmara do Soxhlet, e a temperatura de extração é ajustada de acordo com cada solvente de modo que haja uma taxa de extração de pelo menos 1 ciclo por 15 minutos. Para avaliar o impacto do tempo de extração dos solventes, procedeu-se à recolha do solvente para um frasco a cada 2h, e substituição por um solvente virgem. O solvente recolhido no frasco é evaporado num evaporador rotativo, e os extrativos são liofilizados e quantificados por pesagem.

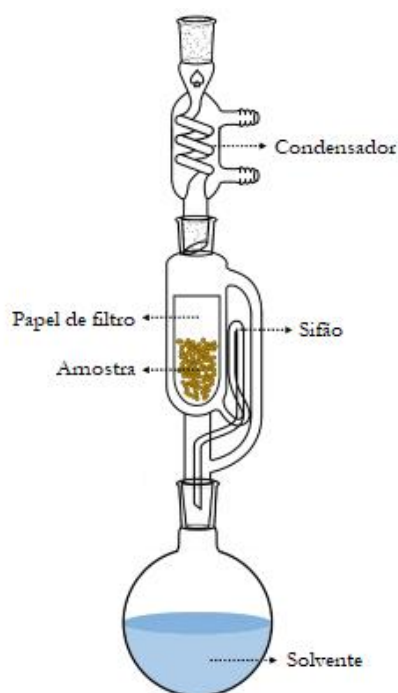


Figura 5.1. Ilustração de uma extração Soxhlet, adaptado de [184].

Após a avaliação dos vários solventes procedeu-se à realização de três extrações sequenciais, para remoção de extrativos do RCP e RCSB. Inicialmente, o RC (2 g) foi extraído durante 6h com uma solução de tolueno:etanol (400:1), seguiu-se uma extração com etanol, até se verificar ausência de cor na câmara do Soxhlet (aproximadamente 4 h), e por último efetuou-se uma extração com água, durante 1 h. Em cada alteração do solvente, este é recolhido para um frasco, evaporado, seco e pesado.

5.2.3 Quantificação dos componentes poliméricos do RC

5.2.3.1 Celulose e Hemicelulose

Para a quantificação da celulose e hemicelulose presentes nos RCP e RCSB, o método de referência foi descrito por Salim R. e pelo procedimento normalizado TAPPI T-203 cm-09 [185]. Para esta quantificação usou-se o RC sem extrativos, tal como recomendado pela norma. Inicialmente, determina-se o teor holocelulose (celulose + hemicelulose) de uma amostra seca de 4 g (m_A). Esta é colocada num Erlenmeyer com 100 mL de água, em refluxo num banho a 70°C com agitação constante e adiciona-se 1.5 M de cloreto de sódio e 5 mL de de ácido

Referência

acético (10%). Após 30min adiciona-se novamente 5 mL de de ácido acético(10%) e após mais 30min adiciona-se 1.5M de cloreto de sódio, e assim sucessivamente até perfazer 4h de reação. De seguida coloca-se o Erlenmeyer num banho de gelo durante 30 min. Realiza-se uma filtração e lavagem com acetona, seca-se a amostra e procede-se à sua pesagem(m_B). A quantidade de holocelulose é expressa tendo em conta a equação (1).

$$\text{holocelulose (\%)} = \frac{m_B - m_A}{m_B} \times 100 \quad (1)$$

A amostra holocelulose seca é utilizada para a quantificação de celulose. Aproximadamente uma amostra de 2 g de holocelulose ($m_{\text{holocelulose}}$) é colocada num gobelé e adiciona-se 15mL de hidróxido de sódio(NaOH)(17.5 %), e coloca-se a agitar, numa placa de agitação. Após 1min adiciona-se 10 mL de NaOH (17.5 %), e assim sucessivamente até perfazer 5min. Posteriormente adiciona-se 50mL de NaOH (17.5 %), e de seguida adiciona-se 10mL de NaOH (17.5 %)de 2 em 2 min, 4 vezes. A solução fica em repouso durante 1 h, adiciona-se 100mL de água destilada e deixa-se repousar por mais 1 h. Depois segue-se a filtração por vácuo, onde a amostra é lavada com 500mL de água destilada. De seguida adiciona-se 2 N de ácido acético até emergir a totalidade da amostra e volta-se a filtrar e lavar amostra com água destilada até a amostra ficar com ph básico. Depois de seca, a amostra de celulose(m_{celulose}) é pesada e quantificada pela equação (2). A hemicelulose é calculada através da diferença entre holocelulose e celulose. Os ensaios para obtenção da celulose e holocelulose foram realizados em duplicado.

$$\text{celulose (\%)} = \frac{m_{\text{holocelulose}} - m_{\text{celulose}}}{m_{\text{holocelulose}}} \times 100 \quad (2)$$

5.2.3.2 Quantificação da lignina

Para determinar a quantidade de lignina presente nos resíduos de cerveja utilizou-se o procedimento LAP-003 e LAP-004 donormalizado NREL. Aproximadamente 0.30 g do RC foram hidrolisados com 3 mL H₂SO₄ (72 %) durante 1 h a 30 °C. Após este tempo a mistura foi diluída com água destilada até obter uma solução de H₂SO₄ de 4 % e colocada na estufa a 121 °C durante 1 h. A solução foi posteriormente filtrada por vácuo em filtros previamente pesados. O total de sólidos obtidos nesta filtração corresponde à lignina insolúvel enquanto a lignina solúvel é obtida pela análise da absorvância a 205 nm do filtrado obtido., usando um

espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2450). A lignina total é a soma da lignina insolúvel com a lignina solúvel. O ensaio foi realizado em triplicado.

5.2.3.2 Quantificação de cinzas

A quantidade de cinzas presentes nos resíduos de cerveja foi determinada de acordo o procedimento normalizado ASTM E1755-01. A massa seca utilizada para a quantificação foi de aproximadamente 2 g, tendo-se colocado o RC na mufla a 250°C durante 30 min e a 600°C durante 3 h. Através da análise gravimétrica quantificou-se o teor de cinzas do RCP e RCSB.

5.2.4 Preparação dos agentes de acoplamento

5.2.4.1 Agente de acoplamento verde

Para melhorar a interface matriz-reforço preparou-se um agente de acoplamento constituído por ácidos gordos e etilenodiamina. Os ácidos gordos foram extraídos do óleo alimentar usado através da adaptação de um método descrito por Salimon J. ^[186]. Inicialmente, num funil de decantação procedeu-se a uma hidrolise seguida de uma extração com hexano, e a fase aquosa que contém o material saponificado foi guardada, e assim sucessivamente por três vezes. Uma solução de HCl 6 M foi adicionada à fase aquosa, até se obter um pH entre 3 e 1. Adicionou-se éter etílico à solução acidificada e precedeu-se à extração da mistura, por três vezes. Recolheu-se a fase que contém éter + ácidos gordos, e por fim adicionou-se água e procedeu-se à extração da mesma, por três vezes. À fase que contém éter + ácidos gordos adicionou-se sulfato de sódio anidro para secar, e procedeu-se à filtração, evaporação e obteve-se os ácidos gordos. Os ácidos gordos foram misturados com etilenodiamina numa proporção 2:1 para a produção do agente de acoplamento verde (AAV). Para cada 100 g de resíduo de cerveja foram adicionados 5g de AAV e depois o RC + AAV foi misturado com a matriz.

5.2.4.2 Bio-PBS enxertado com anidrido maleico

O Bio-PBS-AM, sendo um agente de acoplamento específico para a matriz de PBS, foi produzido na misturadora com uma proporção de 100:5 ^[187].

5.2.5 Determinação das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas foram determinadas após ensaios mecânicos de tração, que foram realizados de acordo com o procedimento normalizado ASTM D 3039-04. A resistência à tração avalia a capacidade de um material resistir a uma força aplicada, ao medir a tensão máxima que um material suporta antes de quebrar, e este parâmetro é uma das propriedades mecânicas fundamentais na avaliação do desempenho dos compósitos. A resistência à tração é determinada através da equação (3).

$$\text{Resistência à tração (Pa)} = \frac{F(N)}{A(m^2)} \quad (3)$$

Onde F é a força (N) exercida pelo equipamento na provete, e A é a área (m^2) da parte onde o provete quebra.

Para medir a rigidez de um compósito utiliza-se o módulo de Young. Esta é outra propriedade mecânica dos compósitos que relaciona a tensão e a deformação, na região elástica, que é exercida no material. O módulo de Young é calculado através da equação (4).

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = \frac{F(N)/A(m^2)}{\Delta L/L} \quad (4)$$

Onde ΔL é a diferença entre comprimento final e comprimento inicial (m), e L é o comprimento inicial.

Para medir a tenacidade, ou seja, a capacidade de um compósito resistir a mudanças de forma, sem a formação de fendas, calcula-se a deformação na rutura. A deformação na rutura é calculada através da equação (5).

$$\text{Deformação na rutura (\%)} = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad (5)$$

Onde ΔL é a diferença entre comprimento final e comprimento inicial, e L é o comprimento inicial.

5.2.6 Determinação da absorção e solubilidade em água

A determinação da absorção e solubilidade em água teve como referência o procedimento normalizado ASTM D570-98. Num compósito de matriz polimérica reforçado com fibras lignocelulósicas a água absorvida pode mover-se através de micro espaços ou poros que podem existir devido a imperfeições da matriz, ou pode estar ligada aos grupos polares do compósito, sendo que ambos os comportamentos da água absorvida prejudicam o desempenho do compósito ^[150]. Por isso produziram-se provetes quadrados 2 x 2 cm, que foram secos em estufa a 50°C, durante 24 h, de forma a remover toda a humidade. Estes foram pesados e posteriormente imersos em água destilada. Periodicamente foram removidos, removida a água da superfície e pesados, até uma massa constante. Após este tempo os compósitos foram colocados na estufa a 60°C durante 24 h, de forma a calcular a solubilidade em água da amostra.

5.3 Instrumentação

5.3.1 Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica de espectroscopia de radiação infravermelho (IV) para a identificação de grupos funcionais de uma amostra. Esta técnica consiste na passagem de um feixe de radiação IV pela amostra, e cada grupo funcional absorve energia num dado número de onda, e o espectro é obtido. A realização desta técnica permitiu identificar os grupos funcionais dos extrativos do RC.

As análises de FTIR foram realizadas num espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 380. A gama espectral foi de 4000 – 400 cm⁻¹ com uma resolução de 8 cm⁻¹ e 64 scans.

5.3.2 Espetroscopia de Ultravioleta -Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-vis baseia-se na interação de radiação, na região UV (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm), com a amostra. A radiação UV-visível atravessa a amostra num determinado comprimento de onda (λ) ou gama de comprimentos de onda e o equipamento mede a radiação absorvida pela amostra. A quantidade de luz absorvida quando

Referência

o feixe de radiação atravessa a amostra em estudo depende da concentração da amostra em análise c ; absorvância da espécie absorvente λ e largura da cuvete - l (1cm).

A equação que relaciona todos estes parâmetros acima mencionados é a lei de Beer-Lambert:

$$A = \lambda \times c \times l.$$

Os valores de absorvância foram efetuados no espectrofotómetro UV – Vis 2450 Shimadzu, numa gama de comprimento de onda de 200 a 400 nm.

5.3.3 Análise Térmicas: TGA e DSC

Para conhecer as propriedades térmicas dos polímeros e do resíduo de cerveja foram aplicadas duas técnicas de caracterização térmica: análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de Varimento (DSC).

A TGA foi realizada nas amostras de RCP, para avaliar a estabilidade térmica dos mesmos, ao observar a variação de massa em função da temperatura e tempo, enquanto a amostra é sujeita a um aumento controlado da temperatura. Assim foi possível determinar a temperatura a partir da qual o RCP começou a sofrer uma variação de massa considerável à medida que a temperatura aumenta, ou seja, a temperatura de degradação do RCP.

Os ensaios com amostras de 3mg foram efetuados no equipamento TG 209 F Tarsus (Netzsch), num intervalo de temperatura de 25°C a 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de azoto.

O DSC foi realizado para todas as matrizes poliméricas. Com esta técnica é possível observar transições de fase e em que temperatura ocorrem. Uma curva típica de DSC representa o fluxo de calor medido em função da temperatura e/ou tempo, sendo possível a determinação da temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão de uma determinada amostra.

As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch). As amostras foram analisadas num intervalo de temperatura de (20 °C a 200 °C,) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de azoto.

5.3.4 Misturadora Reómetro de Torque

A misturadora reómetro de torque possibilitou a produção dos compósitos e o estudo do comportamento dos compósitos termoplásticos reforçados com RC, durante a mistura da matriz e reforço. Através desta técnica é possível obter gráficos que relacionam a força que o torque precisa para a rotação das pás durante a mistura da matriz e reforço, em função do

tempo. Através da análise dos dados obtidos foi possível construir linhas de tendência que relacionam a força exercida pelo torque e a concentração de reforço adicionada à matriz.

Os ensaios foram realizados na misturadora reómetro de torque HAAKE PolyLab QC, sendo que todos os compósitos foram produzidos com a mesma quantidade de matriz, com 30g de matriz termoplástica.

5.3.5 Ensaios mecânicos de tração

As propriedades mecânicas foram determinadas após ensaios mecânicos de tração, que foram realizados de acordo com o procedimento normalizado ASTM D 3039-04. Inicialmente procedeu-se ao corte dos provetes, com a mesma forma que está descrito na norma anteriormente referida. Posteriormente colocou-se o provete fixo a duas garras de tração com 35 mm, que se encontram em posição vertical, e a garra superior descola-se para cima a uma velocidade de 4mm/min até o provete quebrar.

O equipamento utilizado foi um Texture Analyser TA.XT plus (Stable Micro Systems, Surrey, UK).

5.3.6 Microscopia Eletrónica por Varrimento - SEM

SEM é um tipo de microscópio eletrónico capaz de produzir imagens de uma amostra ao lhe incidir um feixe de eletrões na sua superfície. Os eletrões interagem com os átomos da amostra e produzem sinais que contêm informações sobre a morfologia da superfície da amostra. Antes da análise, as amostras foram liofilizadas e devem ser pulverizadas com um material condutor, sendo que o usado para na pulverização foi AU/Pd com 6nm, durante 60 segundos, através do equipamento SPI Module Sputter Coater. A análise morfológica dos compósitos foi executada por um microscópio eletrónico de varrimento VEGA3 SBH (TESCAN).

Referências Bibliográficas

- [1] Okolie, J. A.; Nanda, S.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization* **2020**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>.
- [2] Ahorsu, R.; Medina, F.; Constantí, M. Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies* **2018**, 11 (12). <https://doi.org/10.3390/en11123366>.
- [3] Daioglou, V.; Wicke, B.; Faaij, A. P. C.; van Vuuren, D. P. Competing Uses of Biomass for Energy and Chemicals: Implications for Long-Term Global CO₂ Mitigation Potential. *GCB Bioenergy* **2015**, 7 (6), 1321–1334. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12228>.
- [4] Parakh, P.D., Nanda, S., Kozinski, J.A.: Eco-friendly transformation of waste biomass to biofuels. *Curr. Biochem. Eng.* **6**, 120–134 (2020), <https://doi.org/10.2174/2212711906999200425235946>
- [5] ULLRICH, Steven E. (2011) *Barley: Production, Improvement and uses*. Wiley Blackwell. 1ª Edição.
- [6] Castro, Fátima Quantos litros de cerveja são produzidos em Portugal? E quantos se bebem? *Ecosapo*. **2020**.
- [7] Betancur, M. I.; Motoki, K.; Spence, C.; Velasco, C. Factors in Influencing the Choice of Beer : A Review. *2020*, 137 (December **2019**). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109367>.

- [8] Tang, D.; Yin, G.; He, Y.; Hu, S.; Li, B.; Li, L.; Liang, H.; Borthakur, D. Recovery of Protein from Brewer ' s Spent Grain by Ultrafiltration. **2009**, 48, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.05.019>.
- [9] Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. Brewers' Spent Grain: Generation, Characteristics and Potential Applications. *J. Cereal Sci.* **2006**, 43 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2005.06.001>.
- [10] KUNZE, W. (2004). *Technology Brewing and Malting*. VLB Berlin, Berlim. 3ª Edição.
- [11] Bartolome, B.; Go, C. Variability of Brewer ' s Spent Grain within a Brewery. **2003**, 80, 17–21.
- [12] Robertson, J. A.; Anson, K. J. A. I.; Treimo, J.; Faulds, C. B.; Brocklehurst, T. F.; Eijssink, V. G. H.; Waldron, K. W. LWT - Food Science and Technology Profiling Brewers ' Spent Grain for Composition and Microbial Ecology at the Site of Production. *LWT - Food Sci. Technol.* **2010**, 43 (6), 890–896. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.01.019>.
- [13] Xiros, C.; Christakopoulos, P. Biotechnological Potential of Brewers Spent Grain and Its Recent Applications. *Waste and Biomass Valorization* **2012**, 3 (2), 213–232. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9108-8>.
- [14] Electrodes, S.; Cancelliere, R.; Carbone, K.; Pagano, M.; Cacciotti, I. Biochar from Brewers ' Spent Grain : A Green and Low-Cost Smart Material to Modify
- [15] Mussatto, S. I. Brewer ' s Spent Grain : A Valuable Feedstock for Industrial Applications. **2014**. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6486>.
- [16] Tang, Z.; Cenkowski, S.; Izydorczyk, M. Thin-Layer Drying of Spent Grains in Superheated Steam. **2005**, 67, 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.040>.
- [17] Ikurior, S. A. Preservation of Brewers Years Slurry by a Simple On-Farm Adaptable Technology and Its Effect on Performance of Weaner Pigs. **1995**, 53, 353–358.
- [18] Mirzaei, A.; Maheri-sis, N.; Branch, S. Nutritive Value of Some AgroIndustrial By-Products for Ruminants - A Review. **2008**.
- [19] Duarte, L.; Esteves, M. P.; Carvalheiro, F.; Vicente, P.; Girío, F. Os Subprodutos Agro-Industriais De Natureza Lenhocelulósica. *Rev. Eng. Química* **2007**, 5, 56–62.
- [20] Tsirgogianni, D. Effects of Wet Brewers Grains on Milk Yield , Milk Composition and Blood Components of Dairy Cows in Hot Weather. **1996**, 57 (95).

- [21] Kaur, V. I.; Saxena, P. K. Incorporation of Brewery Waste in Supplementary Feed and Its Impact on Growth in Some Carps. **2004**, 91, 101–104. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00073-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00073-7).
- [22] Öztürk, S.; Özboy, Ö.; Ox, D.; Köksel, H.; Brew, J. I. Effects of Brewer's Spent Grain on the Quality and Dietary Fibre Content Cookies. **2002**, 108 (1), 23–27.
- [23] Thomas, B. K. R.; Rahman, P. K. S. M. Brewery Wastes . Strategies for Sustainability . A Review . **2006**, No. Table 1, 1–12.
- [24] Unterweger, C., Brüggemann, O. and Fürst, C. Synthetic fibers and thermoplastic short-fiber-reinforced polymers: Properties and characterization. *Polym. Compos.*, (**2014**), 35: 227-236. <https://doi.org/10.1002/pc.22654>
- [25] Monteiro, S. N.; Lopes, F. P. D.; Ferreira, A. S.; Nascimento, D. C. O. Natural-Fiber Polymer-Matrix Composites: Cheaper, Tougher, and Environmentally Friendly. *Jom* **2009**, 61 (1), 17–22. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0004-z>.
- [26] Beaugrand, J.; Berzin, F. Lignocellulosic Fiber Reinforced Composites: Influence of Compounding Conditions on Defibrization and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128 (2), 1227–1238. <https://doi.org/10.1002/app.38468>.
- [27] Saha, P.; Manna, S.; Chowdhury, S. R.; Sen, R.; Roy, D.; Adhikari, B. Enhancement of Tensile Strength of Lignocellulosic Jute Fibers by Alkali-Steam Treatment. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101 (9), 3182–3187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.010>.
- [28] Sudhakara, P.; Jagadeesh, D.; Wang, Y.; Venkata Prasad, C.; Devi, A. P. K.; Balakrishnan, G.; Kim, B. S.; Song, J. I. Fabrication of Borassus Fruit Lignocellulose Fiber/PP Composites and Comparison with Jute, Sisal and Coir Fibers. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 98 (1), 1002–1010. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.080>.
- [29] Colom, X.; Carrasco, F.; Pagès, P.; Canavate, J. Effects of Different Treatments on the Interface of HDPE/Lignocellulosic Fiber Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63 (2), 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00248-8).
- [30] Jacob, M.; Joseph, S.; Pothan, L. A.; Thomas, S. A Study of Advances in Characterization of Interfaces and Fiber Surfaces in Lignocellulosic Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Interfaces* **2005**, 12 (1–2), 95–124. <https://doi.org/10.1163/1568554053542115>.

- [31] Spinacé, M. A. S.; Lambert, C. S.; Feroselli, K. K. G.; De Paoli, M. A. Characterization of Lignocellulosic Curaua Fibres. *Carbohydr. Polym.* **2009**, 77 (1), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.005>.
- [32] Košíková, B.; Sláviková, E.; Sasinková, V.; Kačík, F. The Use of Various Yeast Strains for Removal of Pine Wood Extractive Constituents. *Wood Res.* **2006**, 51 (4), 47–54.
- [33] Conversion, B.; Jensen, C. U.; Aps, S. E.; Katerine, J.; Guerrero, R.; Energy, S.; Karatzos, S.; Energy, S. Fundamentals of Hydrofaction™ : Renewable Crude Oil from Woody Biomass Fundamentals of Hydrofaction™ : Renewable Crude Oil from Woody Biomass. **2017**, No. December. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0248-8>.
- [34] Johnson, P.; Paliwal, J.; Cenkowski, S. Stewart Postharvest Review. **2010**, No. 1. <https://doi.org/10.2212/spr.2010.4.2>.
- [35] Santos, M.; Jime, J. J.; Nozal, M. J.; Go, C. Pentoses and Hydroxycinnamic Acids in Brewer's Spent Grain. **2002**, 36, 51–58. <https://doi.org/10.1006/jcrs.2002.0442>.
- [36] Gameiro, M. L. F.; Correia, P. F. M.; Carvalho, J. M. R. De; Gameiro, M. L. F.; Correia, P. F. M.; Carvalho, J. M. R. De. Dewatering of Brewer's Spent Grain Using a Membrane Filter Press : A Pilot Plant Study. **2010**, 6395. <https://doi.org/10.1081/SS-200028775>.
- [37] Huige NJ. Brewery by-products and effluents. In: Hardwick, W. A. (Ed.), Handbook of Brewing. New York: Marcel Dekker; **1994**. p.501-550.
- [38] Escola, M. António Rafael Esteves Sousa Estudo Do Impacto de Variáveis de Processo Nos Parâmetros de Qualidade Da Cerveja Artesanal Ao Longo Do Tempo de Prateleira. **2014**.
- [39] K.M, Khidzir; ABDULLAH, Noorlidah; P., Agamuthu. Brewery Spent Grain: Chemical Characteristics and utilization as an Enzyme Substrate. *Malaysian Journal of Science*, [S.l.], v. 29, n. 1, p. 41-51, **2010**. ISSN 2600-8688. doi: <https://doi.org/10.22452/mjs.vol29no1.7>.
- [40] Kanauchi, O.; Mitsuyama, K.; Araki, Y. Development of a Functional Germinated Barley Foodstuff from Brewer's Spent Grain for the Treatment of Ulcerative Colitis. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **2001**, 59 (2), 59–62. <https://doi.org/10.1094/asbcj-59-0059>.
- [41] Mussatto, S. I.; Roberto, I. C. Chemical Characterization and Liberation of Pentose Sugars from Brewer's Spent Grain. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, 81 (3), 268–274. <https://doi.org/10.1002/jctb.1374>.

- [42] Mussatto, S. I.; Rocha, G. J. M.; Roberto, I. C. Hydrogen Peroxide Bleaching of Cellulose Pulps Obtained from Brewer's Spent Grain. *Cellulose* **2008**, 15 (4), 641–649. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9198-4>.
- [43] Prentice, N.; Refsguard, J. M. Enzymic Hydrolysis of Brewers' Spent Grain. *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1978**, 36 (4), 196–200. <https://doi.org/10.1094/asbcj-36-0196>.
- [44] Jay, A. J.; Parker, M. L.; Faulks, R.; Husband, F.; Wilde, P.; Smith, A. C.; Faulds, C. B.; Æ, K. W. W. A Systematic Micro-Dissection of Brewers' Spent Grain. **2008**, 47, 357–364. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2007.05.006>.
- [45] Roberto, C. Acid Hydrolysis and Fermentation of Brewer's Spent Grain to Produce Xylitol. **2005**, 2460 (July 2004), 2453–2460. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2276>.
- [46] Xiros, C.; Topakas, E.; Katapodis, P.; Christakopoulos, P. Hydrolysis and Fermentation of Brewer's Spent Grain by *Neurospora Crassa*. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99 (13), 5427–5435. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.010>.
- [47] Carvalheiro, F.; Esteves, M. P.; Parajó, J. C.; Pereira, H.; Gírio, F. M. Production of Oligosaccharides by Autohydrolysis of Brewery's Spent Grain. *Bioresour. Technol.* **2004**, 91 (1), 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00148-2).
- [48] Moreira, M. M.; Morais, S.; Carvalho, D. O.; Barros, A. A.; Delerue-matos, C.; Guido, L. F. Brewer's Spent Grain from Different Types of Malt : Evaluation of the Antioxidant Activity and Identification of the Major Phenolic Compounds. *FRIN* **2013**, 54 (1), 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.07.023>.
- [49] Buffington, J. The Economic Potential of Brewer's Spent Grain (BSG) as a Biomass Feedstock. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2014**, 04 (03), 308–318. <https://doi.org/10.4236/aces.2014.43034>.
- [50] Bismarck, A.; Aranbefwi-askargorta, I.; Berlin, T. U.; Lampkfc, T.; Wielage, B.; Unwersit, R. Cellulose Fibers ; Surface Properties and The. **2002**, 2 (5).
- [51] Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. Hydrothermal Processing of Lignocellulosic Materials. *Holz als Roh - und Werkst.* **1999**, 57 (3), 191–202. <https://doi.org/10.1007/s001070050039>.
- [52] Lei, H. Catalytic Co-Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Polymers: A Critical Review. **2016**, 18 (15). <https://doi.org/10.1039/c6gc00911e>.

- [53] Marlene, S.; Jesus, B. De. Filmes de Base Polimérica Reforçados Com Fibras Celulósicas Para Aplicações Na Indústria Alimentar Filmes de Base Polimérica Reforçados Com Fibras Celulósicas Para Aplicações Na Indústria Alimentar. **2016**.
- [54] Sullivan, A. C. O. Cellulose : The Structure Slowly Unravels. **1997**, 173–207.
- [55] Alves, C. H. Cellulose Solutions : Dissolution , Regeneration , Solution Structure and Molecular Interactions. **2015**.
- [56] (1) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.; Bohn, A. Polymer Science Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material Angewandte. **2005**, 3358–3393. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- [57] Qu, E.; Evtyugin, D.; Saraiva, J.; Auxiliar, I. Andreia Filipa Bastos Produção de Celulose Microcristalina a Partir de Figueiredo Pasta Sulfito Ácido. **2008**.
- [58] Zugmaier P. (2008). Crystalline Cellulose and Celulose Derivatives: Characterization and Structure. 1ª Edição, Springer, Germany
- [59] Huber, T.; Müssig, J.; Curnow, O.; Pang, S.; Bickerton, S.; Staiger, M. P. A Critical Review of All-Cellulose Composites. J. Mater. Sci. **2012**, 47 (3), 1171–1186. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5774-3>.
- [60] Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production, 7–12. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_2
- [61] Calvo-flores, F. G.; Dobado, J. A. Lignin as Renewable Raw Material. **2010**, 1227–1235. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000157>.
- [62] Fernandes, C. Following Green Chemistry Principles for the valorization of Lignocellulosic waste. **2020**.
- [63] Buzetzkí, E.; Sidorová, K.; Cvengrošová, Z.; Cvengroš, J. Catalytic Role of Lignocellulosic Materials in Triacylglycerol Cracking. J. Anal. Appl. Pyrolysis **2011**, 92 (2), 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.005>.
- [64] Dizhbite, T.; Telysheva, G.; Jurkane, V.; Viesturs, U. Characterization of the Radical Scavenging Activity of Lignins - Natural Antioxidants. Bioresour. Technol. **2004**, 95 (3), 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.024>.
- [65] Review, B. A.; Yang, J.; Ching, Y. C.; Chuah, C. H. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin In. **2019**, 1–26.

- [66] Roger M. Rowell, Roger Pettersen, Mandla A. Tshabalala. 06 Sep **2012**, Cell Wall Chemistry from: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites CRC Press <https://www.routledgehandbooks.com/doi/10.1201/b12487-5>
- [67] Dou, C. Biochemical and thermochemical conversions of short rotation coppice poplar for carbohydrate and fuel production in lignocellulosic biorefineries **2017** University of Washington.
- [68] Yang, G. et al. “Wood chemistry and isolation of extractives from wood Literature study for BIOTULI project.” (**2012**).
- [69] Sun, R. C.; Sun, X. F. Identification and Quantitation of Lipophilic Extractives from Wheat Straw. *Ind. Crops Prod.* **2001**, 14 (1), 51–64. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00088-1](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00088-1).
- [70] Yoshimoto, T. Effect of Extractives on the Utilization of Wood. **1989**, No. 13, 920–931. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74075-6_24.
- [71] Bockel, S.; Mayer, I.; Konnerth, J.; Niemz, P.; Swaboda, C.; Beyer, M.; Harling, S.; Weiland, G.; Bieri, N.; Pichelin, F. Influence of Wood Extractives on Two-Component Polyurethane Adhesive for Structural Hardwood Bonding. *J. Adhes.* **2018**, 94 (10), 829–845. <https://doi.org/10.1080/00218464.2017.1389279>.
- [72] Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [73] Proaño, J. L.; Salgado, P. R.; Cian, R. E.; Mauri, A. N.; Drago, S. R. Physical, Structural and Antioxidant Properties of Brewer’s Spent Grain Protein Films. *J. Sci. Food Agric.* **2020**, 100 (15), 5458–5465. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10597>.
- [74] Ikram, S.; Huang, L. Y.; Zhang, H.; Wang, J.; Yin, M. Composition and Nutrient Value Proposition of Brewers Spent Grain. *J. Food Sci.* **2017**, 82 (10), 2232–2242. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13794>.
- [75] Nanda, S.; Mohammad, J.; Reddy, S. N.; Kozinski, J. A.; Dalai, A. K. Pathways of Lignocellulosic Biomass Conversion to Renewable Fuels. *Biomass Convers. Biorefinery* **2014**, 4 (2), 157–191. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0097-z>.

- [76] Sperandio, G.; Analysis, A. E.; Tiziana, A.; Analysis, A. E.; Carbone, K.; Analysis, A. E.; Fedrizzi, M. Increasing the Value of Spent Grain from Craft Microbreweries for Energy Purposes. **2017**, No. August. <https://doi.org/10.3303/CET1758082>.
- [77] Ezeonu, F. C.; Okaka, A. N. C. Process Kinetics and Digestion Efficiency of Anaerobic Batch Fermentation of Brewer's Spent Grains (BSG). *Process Biochem.* **1996**, 31 (1), 7–12. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(94\)00064-6](https://doi.org/10.1016/0032-9592(94)00064-6).
- [78] Rahman, S. H. A.; Choudhury, J. P.; Ahmad, A. L.; Kamaruddin, A. H. Optimization Studies on Acid Hydrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber for Production of Xylose. **2007**, 98, 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.016>.
- [79] De, M.; Azargohar, R.; Dalai, A. K.; Shewchuk, S. R. Mercury Removal by Bio-Char Based Modified Activated Carbons. *Fuel* **2013**, 103 (2013), 570–578. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.011>.
- [80] Low, K. S.; Lee, C. K.; Liew, S. C. Sorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by Spent Grain. *Process Biochem.* **2000**, 36 (1–2), 59–64. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00177-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00177-1).
- [81] Silva, R.; Haraguchi, S. K.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F. Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites. *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 661–671. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300010>.
- [82] Ali, Z.; Anjum, F. M.; Zahoor, T. Production of Lactic Acid from Corn Cobs Hydrolysate through Fermentation by *Lactobacillus Delbrukii*. *African J. Biotechnol.* **2009**, 8 (17), 4175–4178. <https://doi.org/10.4314/ajb.v8i17.62349>.
- [83] Trache, D.; Hussin, M. H.; Tan, C.; Chuin, H.; Sabar, S.; Fazita, M. R. N.; Taiwo, O. F. A.; Hassan, T. M.; Haafiz, M. K. M. International Journal of Biological Macromolecules Microcrystalline Cellulose : Isolation , Characterization and Bio-Composites Application — A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, 93, 789–804. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>.
- [84] Fowler, P. A.; Hughes, J. M.; Elias, R. M. Biocomposites : Technology , Environmental Credentials and Market Forces. **2006**, 1789 (November **2005**), 1781–1789. <https://doi.org/10.1002/jsfa>.

- [85] Rajak, D. K.; Pagar, D. D.; Kumar, R.; Pruncu, C. I. Recent Progress of Reinforcement Materials: A Comprehensive Overview of Composite Materials. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, 8 (6), 6354–6374. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>.
- [86] Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. Materials Today : Proceedings An Overview : Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites , Chemical Treatments and Application Areas. *Mater. Today Proc.* **2020**, 27, 2828–2834. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.011>.
- [87] BAILLIE, Caroline. Green Composites – Polymer composites and the environment. 1^a Edição. Inglaterra: Woodhead Publishing Limited, **2004**. 1 85573 739 6.
- [88] Yang, Y.; Boom, R.; Irion, B.; van Heerden, D. J.; Kuiper, P.; de Wit, H. Recycling of Composite Materials. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2012**, 51, 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2011.09.007>.
- [89] Lauwers, B.; Kruth, J. P.; Liu, W.; Eeraerts, W.; Schacht, B.; Bleys, P. Investigation of Material Removal Mechanisms in EDM of Composite Ceramic Materials. *J. Mater. Process. Technol.* **2004**, 149 (1–3), 347–352. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.013>.
- [90] Nakamura, S. I.; Momiyama, Y.; Hosaka, T.; Homma, K. New Technologies of Steel/Concrete Composite Bridges. *J. Constr. Steel Res.* **2002**, 58 (1), 99–130. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(01\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(01)00030-X).
- [91] Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. Introduction to Polymers and Polymer Types. *Handb. Polym. Synth. Charact. Process.* **2013**, 1–14. <https://doi.org/10.1002/9781118480793.ch1>.
- [92] Vaidya, U. K.; Chawla, K. K.; Vaidya, U. K.; Chawla, K. K. Processing of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites Processing of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites. **2013**, 6608. <https://doi.org/10.1179/174328008X325223>.
- [93] Kabir, M. M.; Wang, H.; Lau, K. T.; Cardona, F. Composites : Part B Chemical Treatments on Plant-Based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites : An Overview. *Compos. Part B* **2012**, 43 (7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>.

- [94] BAILLIE, Caroline. Green Composites – Polymer composites and the environment. 1^a Edição. Inglaterra: Woodhead Publishing Limited, **2004**. 1 85573 739 6.
- [95] Zhu, C.; Chen, Y.; Cong, R.; Ran, F.; Fang, G. Improved Thermal Properties of Stearic Acid/High Density Polyethylene/Carbon Fiber Composite Heat Storage Materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2021**, *219* (August 2020), 110782. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110782>.
- [96] Sullins, T.; Pillay, S.; Komus, A.; Ning, H. Hemp Fiber Reinforced Polypropylene Composites : The Effects of Material Treatments. *Compos. Part B* **2017**, *114*, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.001>.
- [97] Zhang, J.; Koubaa, A.; Xing, D.; Liu, W.; Wang, Q.; Wang, X.; Wang, H. Improving Lignocellulose Thermal Stability by Chemical Modification with Boric Acid for Incorporating into Polyamide. *Mater. Des.* **2020**, *191*, 108589. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108589>.
- [98] Threepopnatkul, P.; Kaerkitcha, N.; Athipongarporn, N. Effect of Surface Treatment on Performance of Pineapple Leaf Fiber-Polycarbonate Composites. *Compos. Part B Eng.* **2009**, *40* (7), 628–632. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.008>.
- [99] Adediran, A. A.; Akinwande, A. A.; Balogun, O. A.; Olasoju, O. S. Experimental Evaluation of Bamboo Fiber / Particulate Coconut Shell Hybrid PVC Composite. *Sci. Rep.* **2021**, No. 0123456789, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85038-3>.
- [100] Sari, N. H.; Pruncu, C. I.; Sapuan, S. M.; Ilyas, R. A.; Catur, A. D.; Suteja, S.; Sutaryono, Y. A.; Pullen, G. The Effect of Water Immersion and Fibre Content on Properties of Corn Husk Fibres Reinforced Thermoset Polyester Composite. *Polym. Test.* **2020**, *91*, 106751. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106751>.
- [101] North, T.; Market, A.; Western, T.; Market, E. 3 Thermoplastics : Economic Overview; **2016**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-6284-1.00003-9>.

- [102] Tang, W.; Santare, M. H.; Advani, S. G. Melt Processing and Mechanical Property Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube/High Density Polyethylene (MWNT/HDPE) Composite Films. *Carbon* N. Y. **2003**, 41 (14), 2779–2785. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00387-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00387-7).
- [103] Reesha, K. V; Kumar, S.; Bindu, J.; Varghese, T. O. International Journal of Biological Macromolecules Development and Characterization of an LDPE / Chitosan Composite Antimicrobial Film for Chilled Fish Storage. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, 79, 934–942. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.06.016>.
- [104] Avérous, L.; Ave, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch : A Review. **2007**, 1797. <https://doi.org/10.1081/MC-200029326>.
- [105] Boronat, T.; Fombuena, V.; Garcia-Sanoguera, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Development of a Biocomposite Based on Green Polyethylene Biopolymer and Eggshell. *Mater. Des.* **2015**, 68, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.027>.
- [106] Tsiropoulos, I.; Faaij, A. P. C.; Lundquist, L.; Schenker, U.; Briois, J. F.; Patel, M. K. Life Cycle Impact Assessment of Bio-Based Plastics from Sugarcane Ethanol. *J. Clean. Prod.* **2015**, 90, 114–127. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.071>.
- [107] (Misra, M. Bio-Poly(Butylene Succinate) and Its Composites with Grape Pomace: Mechanical Performance and Thermal Properties. **2018**. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01675>.
- [108] Daver, F.; Lee, K. P. M.; Brandt, M.; Shanks, R. Cork–PLA Composite Filaments for Fused Deposition Modelling. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, 168 (September), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.10.008>.
- [109] Yang, Z.; Peng, H.; Wang, W.; Liu, T. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -Caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>.

- [110] Youssef, A. M.; El-gendy, A.; Kamel, S. Evaluation of Corn Husk Fibers Reinforced Recycled Low Density Polyethylene Composites. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *152*, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.004>.
- [111] Lackner, M.; Ivanič, F.; Kováčová, M.; Chodák, I. Mechanical Properties and Structure of Mixtures of Poly(Butylene-Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) with Thermoplastic Starch (TPS). *Int. J. Biobased Plast.* **2021**, *3* (1), 126–138. <https://doi.org/10.1080/24759651.2021.1882774>.
- [112] Piemonte, V.; Sabatini, S.; Gironi, F. Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development? *J. Polym. Environ.* **2013**, *21* (3), 640–647. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- [113] CALLISTER, William D. and RETHWISCH, David G. – *Materials Science and Engineering. An Introduction*. 8ª Edição. USA, 2009. 978-0-470-41997-7.
- [114] ISHAI, Ori and DANIEL Isaac M. – *Engineering Mechanics of Composite Materials*. 2ª Edição. New York, Oxford University, 2006. 978-0-19-515097-1.
- [115] Karthi, N.; Kumaresan, K.; Sathish, S.; Gokulkumar, S.; Prabhu, L.; Vigneshkumar, N. Materials Today : Proceedings An Overview : Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites , Chemical Treatments and Application Areas. *Mater. Today Proc.* **2020**, *27*, 2828–2834. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.011>.
- [116] GROOVER, Mikell P. *Fundamentals of Modern Manufacturing – Materials, Processes, and Systems*. 5ª Edição USA. **2013**. 978-1-118-231463
- [117] Zhandarov, S.; Ma, E. SCIENCE AND Characterization of Fiber / Matrix Interface Strength : Applicability of Different Tests , Approaches and Parameters. **2005**, *65*, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.07.003>.
- [118] Jacob, M.; Joseph, S.; Pothan, L. A.; Thomas, S. A Study of Advances in Characterization of Interfaces and Fiber Surfaces in Lignocellulosic Fiber-Reinforced Composites. *Compos. Interfaces* **2005**, *12* (1–2), 95–124. <https://doi.org/10.1163/1568554053542115>.
- [119] Sood, M.; Dwivedi, G. Effect of Fiber Treatment on Flexural Properties of Natural Fiber Reinforced Composites: A Review. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27* (4), 775–783. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.11.005>.

- [120] Manalo, A. C.; Wani, E.; Zukarnain, N. A.; Karunasena, W.; Lau, K. T. Effects of Alkali Treatment and Elevated Temperature on the Mechanical Properties of Bamboo Fibre-Polyester Composites. *Compos. Part B Eng.* **2015**, *80*, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.033>.
- [121] Albinante, S. R.; Pacheco, É. B. A. V.; Visconte, L. L. Y. Revisão Dos Tratamentos Químicos Da Fibra Natural Para Mistura Com Poliolefinas. *Quim. Nova* **2013**, *36* (1), 114–122. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100021>.
- [122] Megiatto, J. D.; Silva, C. G.; Ramires, E. C.; Frollini, E. Thermoset Matrix Reinforced with Sisal Fibers: Effect of the Cure Cycle on the Properties of the Biobased Composite. *Polym. Test.* **2009**, *28* (8), 793–800. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.07.001>.
- [123] Silva, K. M. D.; Tarverdi, K.; Withnall, R.; Silver, J.; Silva, K. M. D.; Tarverdi, K.; Withnall, R.; Silver, J. Incorporation of Wheat Starch and Coupling Agents into Poly (Lactic Acid) to Develop Biodegradable Composite Incorporation of Wheat Starch and Coupling Agents into Poly (Lactic Acid) to Develop Biodegradable Composite. **2013**, 8011. <https://doi.org/10.1179/174328911X12940139029202>.
- [124] Bitencourt, S. S.; Batista, K. C.; Zattera, A. J.; Silva, D. A. K.; Pezzin, A. P. T. Desenvolvimento de Biocompósitos de Poli(L-Ácido Láctico) (PLLA) Com Serragem de Madeira. *Rev. Mater.* **2017**, *22* (4). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170004.0233>.
- [125] Xie, Y.; Hill, C. A. S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C. Composites : Part A Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber / Polymer Composites : A Review. *Compos. Part A* **2010**, *41* (7), 806–819. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>.
- [126] Georgiopoulos, P.; Kontou, E.; Georgousis, G. Effect of Silane Treatment Loading on the Flexural Properties of PLA/Flax Unidirectional Composites. *Compos. Commun.* **2018**, *10* (May), 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.05.002>.
- [127] Calabria, B. P.; Ninomiya, F.; Yagi, H.; Oishi, A.; Taguchi, K.; Kunioka, M.; Funabashi, M. Biodegradable Poly(Butylene Succinate) Composites Reinforced by Cotton Fiber with Silane Coupling Agent. **2013**, 128–141. <https://doi.org/10.3390/polym5010128>.
- [128] Engineering, P.; Box, T. P. O. Silane Coupling Agents in Polymer-Based Reinforced Composites : A Review. **2008**, *27* (5). <https://doi.org/10.1177/0731684407081391>.

- [129] Torres, F. G.; Rodriguez, S.; Saavedra, A. C. Green Composite Materials from Biopolymers Reinforced with Agroforestry Waste. *J. Polym. Environ.* **2019**, 27 (12), 2651–2673. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01561-5>.
- [130] Gunning, M. A.; Geever, L. M.; Killion, J. A.; Lyons, J. G.; Higginbotham, C. L. Improvement in Mechanical Properties of Grafted Polylactic Acid Composite Fibers via Hot Melt Extrusion. 2014. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [131] Lee, J. M.; Ishak, Z. A. M.; Taib, R. M.; Law, T. T.; Thirmizir, M. Z. A. Mechanical , Thermal and Water Absorption Properties of Kenaf- Fiber-Based Polypropylene and Poly (Butylene Succinate) Composites. **2013**, 293–302. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0516-4>.
- [132] Anbupalani, M. S.; Venkatachalam, C. D. Influence of Coupling Agent on Altering the Reinforcing Efficiency of Natural Fibre-Incorporated Polymers – A Review. **2020**. <https://doi.org/10.1177/0731684420918937>.
- [133] GOODWIN, Jim W. – Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers- Na Introduction. 1ª Edição. Portland, Oregon, USA. **2004**. 0-470-84143-5
- [134] Chun, K. S.; Husseinsyah, S.; Azizi, F. N.; Chun, K. S.; Husseinsyah, S.; Azizi, F. N. Characterization and Properties of Recycled Polypropylene / Coconut Shell Powder Composites : Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Modification. 2013, 2559. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.749282>.
- [135] Antiago, S.; Ng, T. I. F. U. O.; Hakraborty, S. O. M. A. C. Fabrication and Characterization of High-Density Polyethylene – Coconut Coir Composites with Stearic Acid as Compatibilizer. 23 (May **2010**). <https://doi.org/10.1177/0892705709344560>.
- [136] Kiattipanich, N.; Kreua-ongarjnukool, N. PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES REINFORCED WITH STEARIC ACID TREATED Keywords : 411–428.
- [137] Manaia, P.; Manaia, A. Interface Modification , Water Absorption Behaviour and Mechanical Properties of Injection Moulded Short Hemp Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites. **2021**.
- [138] Dányádi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B. Composites : Part A Effect of Various Surface Modifications of Wood Flour on the Properties of PP / Wood Composites. *Compos. Part A* **2010**, 41 (2), 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.008>.

- [139] Torres, F. G.; Cubillas, M. L. Study of the Interfacial Properties of Natural Fibre Reinforced Polyethylene. *Polym. Test.* **2005**, 24 (6), 694–698. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.05.004>.
- [140] Dányádi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B. Composites : Part A Effect of Various Surface Modifications of Wood Flour on the Properties of PP / Wood Composites. *Compos. Part A* 2010, 41 (2), 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.10.008>.
- [141] Suryadiansyah; Ismail, H.; Azhari, B. Waste Paper Filled Polypropylene Composites: The Comparison Effect of Ethylene Diamine Dilaurate as a New Compatibilizer with Maleic Anhydride Polypropylene. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2007**, 26 (1), 51–67. <https://doi.org/10.1177/0731684407069953>.
- [142] Chun, K. S.; Husseinsyah, S.; Yeng, C. M. Effect of Green Coupling Agent from Waste Oil Fatty Acid on the Properties of Polypropylene/Cocoa Pod Husk Composites. *Polym. Bull.* **2016**, 73 (12), 3465–3484. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1682-7>.
- [143] Zimmiewska, M.; Wladyka-przybylak, M.; Mankowski, J. Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. *Cellul. Fibers Bio- Nano-Polymer Compos.* 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7>.
- [144] Akampumuza, O.; Wambua, P. M.; Ahmed, A.; Li, W.; Qin, X. H. Review of the Applications of Biocomposites in the Automotive Industry. *Polym. Compos.* **2017**, 38 (11), 2553–2569. <https://doi.org/10.1002/pc.23847>.
- [145] Holbery, J.; Houston, D. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. *Jom* **2006**, 58 (11), 80–86. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0234-2>.
- [146] Akampumuza, O.; Wambua, P. M.; Ahmed, A.; Li, W.; Qin, X. H. Review of the Applications of Biocomposites in the Automotive Industry. *Polym. Compos.* **2017**, 38 (11), 2553–2569. <https://doi.org/10.1002/pc.23847>.
- [147] Kim, Y. K.; Chalivendra, V. Natural Fibre Composites (NFCs) for Construction and Automotive Industries; Elsevier Ltd, **2020**. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818782-1.00014-6>.
- [148] Steffens, F.; Steffens, H.; Oliveira, F. R. Applications of Natural Fibers on Architecture. *Procedia Eng.* **2017**, 200, 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.045>.

- [149] Bolduc, S.; Jung, K.; Venkata, P.; Ashokcline, M.; Jayasinghe, R.; Baillie, C.; Lessard, L. Banana Fiber/Low-Density Polyethylene Recycled Composites for Third World Eco-Friendly Construction Applications – Waste for Life Project Sri Lanka. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2018**, 37 (21), 1322–1331. <https://doi.org/10.1177/0731684418791756>.
- [150] Martins, G.; Coimbra, U. De. Materiais Compósitos Madeira-Plástico Para Soluções Arquitetónicas Ambientalmente Sustentáveis, **2020**.
- [151] Moustafa, H.; Youssef, A. M.; Darwish, N. A.; Abou-kandil, A. I. Eco-Friendly Polymer Composites for Green Packaging : Future Vision and Challenges. *Compos. Part B* **2019**, 172 (March), 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.048>.
- [152] Tang, X. Z.; Kumar, P.; Alavi, S.; Sandeep, K. P. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer- Based Nanocomposites for Food Packaging Materials Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites. **2012**, 8398. <https://doi.org/10.1080/10408398.2010.500508>.
- [153] Amoy Netto, P.; Altoé, G. R.; Muylaert Margem, F.; de Oliveira Braga, F.; Neves Monteiro, S.; Margem, J. I. Correlation between the Density and the Diameter of Figue Fibers. *Mater. Sci. Forum* **2016**, 869, 377–383. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.869.377>.
- [154] Parra-arciniega, S. M. De; Lin, A.; Garcı, R. B. Characterization and Thermal Analysis of Agave Bagasse and Malt Spent Grain. **2014**, 751–758. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3321-y>.
- [155] Monteiro, S. N.; Perisse, F.; Barbosa, A. P.; Bevitori, A. B.; Silva, O. A. D. A.; Lopes, L.; Costa, D. A. Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials — An Overview Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials — An Overview. **2011**, No. October. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0789-6>.
- [156] Monteiro, S. N.; Margem, F. M.; Guimarães Santafé Júnior, H. P.; de Souza Martins, L. B.; Oliveira, M. P. Correlation between the Diameter and the Density of Coir Fiber Using the Weibull Statistic Methodology. *Mater. Sci. Forum* **2014**, 775–776, 266–271. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.266>.

- [157] Naibaho, J.; Korzeniowska, M. The Variability of Physico-Chemical Properties of Brewery Spent Grain from 8 Different Breweries. *Heliyon* **2021**, *7* (3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06583>.
- [158] Bonded, M. U. F.; Marius, C.; Montecuccoli, Z.; Förg, J.; Barbeck, U.; Kl, P.; Petutschnigg, A.; Tudor, E. M. Potential of Brewer ' s Spent Grain as a Potential Replacement of. **2021**.
- [159] Eduardo, L.; Castro, N.; Maria, L.; Colpini, S. All - around Characterization of Brewers ' Spent Grain. *Eur. Food Res. Technol.* **2021**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03860-5>.
- [160] Camuffo, D. Standardization Activity in the Evaluation of Moisture Content. *J. Cult. Herit.* 2018, *31*, S10–S14. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.03.021>.
- [161] Karimi, K.; Taherzadeh, M. J. A Critical Review of Analytical Methods in Pretreatment of Lignocelluloses: Composition, Imaging, and Crystallinity. *Bioresour. Technol.* **2016**, *200*, 1008–1018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.022>.
- [162] Apparatus, S. E.; Alcohol, E.; Mixture, E. Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood 1. **2010**, *96* (Reapproved 2007), 1–2.
- [163] T 204 cm-07, Solvent extractives of wood and pulp, TAPPI, **2007**.
- [164] Naibaho, J.; Korzeniowska, M. The Variability of Physico-Chemical Properties of Brewery Spent Grain from 8 Different Breweries. *Heliyon* **2021**, *7* (3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06583>.
- [165] Nuopponen, M.; Vuorinen, T.; Jämsä, S.; Viitaniemi, P. The Effects of a Heat Treatment on the Behaviour of Extractives in Softwood Studied by FTIR Spectroscopic Methods. *Wood Sci. Technol.* **2003**, *37* (2), 109–115. <https://doi.org/10.1007/s00226-003-0178-4>.
- [166] Oliveira, G. R. A.; Grasel, F. S.; de Pinho, G. P.; Silvério, F. O. Characterizing the Chemical Composition of Lipophilic Extracts from *Acacia Mearnsii* Wood. *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**, *31* (2), 341–350. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190186>.

- [167] Lopes, J. de O.; Garcia, R. A.; de Souza, N. D. Infrared Spectroscopy of the Surface of Thermally-Modified Teak Juvenile Wood. *Maderas Cienc. y Tecnol.* **2018**, 20 (4), 737–746. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2018005041901>.
- [168] Ajuong, E. M. A.; Breese, M. C. FTIR-Charakterisierung Der Extraktstoffe von Apa-Holz (*Azelia Africana* Smith). *Holz als Roh - und Werkst.* **1998**, 56 (2), 139–142. <https://doi.org/10.1007/s001070050285>.
- [169] Sun, R.; Sun, X. F.; Xiao, B. Extraction and Characterization of Lipophilic Extractives from Rice Straw: II. Spectroscopic and Thermal Analysis. *J. Wood Chem. Technol.* **2002**, 22 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1081/WCT-120004430>.
- [170] Chen, H.; Ferrari, C.; Angiuli, M.; Yao, J.; Raspi, C.; Bramanti, E. Qualitative and Quantitative Analysis of Wood Samples by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *Carbohydr. Polym.* **2010**, 82 (3), 772–778. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.05.052>.
- [176] Naibaho, J.; Korzeniowska, M. The Variability of Physico-Chemical Properties of Brewery Spent Grain from 8 Different Breweries. *Heliyon* **2021**, 7 (3). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06583>.
- [177] Bonded, M. U. F.; Marius, C.; Montecuccoli, Z.; Förg, J.; Barbeck, U.; Kl, P.; Petutschnigg, A.; Tudor, E. M. Potential of Brewer ' s Spent Grain as a Potential Replacement of. **2021**.
- [178] Parra-arciniega, S. M. De; Lin, A.; Garcı, R. B. Characterization and Thermal Analysis of Agave Bagasse and Malt Spent Grain. **2014**, 751–758. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3321-y>.
- [179] Pedroso, A. G.; Rosa, D. S. Mechanical , Thermal and Morphological Characterization of Recycled LDPE / Corn Starch Blends. **2005**, 59, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.018>.
- [180] Pistor, V.; Chiesa, A.; Zattera, A. J. Study of the Reprocessing of Low Density Polyethylene (LDPE) Recycled from Extruded Blown Films. *Polímeros* **2010**, 20 (4), 269–274. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000045>.

- [181] González Seligra, P.; Eloy Moura, L.; Famá, L.; Druzian, J. I.; Goyanes, S. Influence of Incorporation of Starch Nanoparticles in PBAT/TPS Composite Films. *Polym. Int.* **2016**, 65 (8), 938–945. <https://doi.org/10.1002/pi.5127>.
- [182] (1) Shao, J.; Xiang, S.; Bian, X.; Sun, J.; Li, G.; Chen, X. Remarkable Melting Behavior of PLA Stereocomplex in Linear PLLA/PDLA Blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54 (7), 2246–2253. <https://doi.org/10.1021/ie504484b>.
- [183] Lim, S.; Jang, S.; Lee, S.; Lee, K.; Chin, I. Preparation and Characterization of Biodegradable Poly (Butylene Succinate)(PBS) Foams. **2008**, 16 (3), 218–223.
- [184] Alara, O. R.; Abdurahman, N. H.; Ukaegbu, C. I. Soxhlet Extraction of Phenolic Compounds from Vernonia Cinerea Leaves and Its Antioxidant Activity. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants* **2018**, 11 (June), 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.07.003>.
- [185] Rafidah Salim & Razak Wahab Effect of Oil Heat Treatment on Chemical Constituents of Semantan Bamboo (*Gigantochloa scortechinii* Gamble) **2008**.
- [186] Salimon, J.; Abdullah, B. M.; Salih, N. Hydrolysis Optimization and Characterization Study of Preparing Fatty Acids from *Jatropha Curcas* Seed Oil. *Chem. Cent. J.* **2011**, 5 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-67>.
- [187] Picard, M. C.; Rodriguez-Uribe, A.; Thimmanagari, M.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Sustainable Biocomposites from Poly(Butylene Succinate) and Apple Pomace: A Study on Compatibilization Performance. *Waste and Biomass Valorization* **2020**, 11 (7), 3775–3787. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00591-3>.

