



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Pedro Paulo Souza Debossam

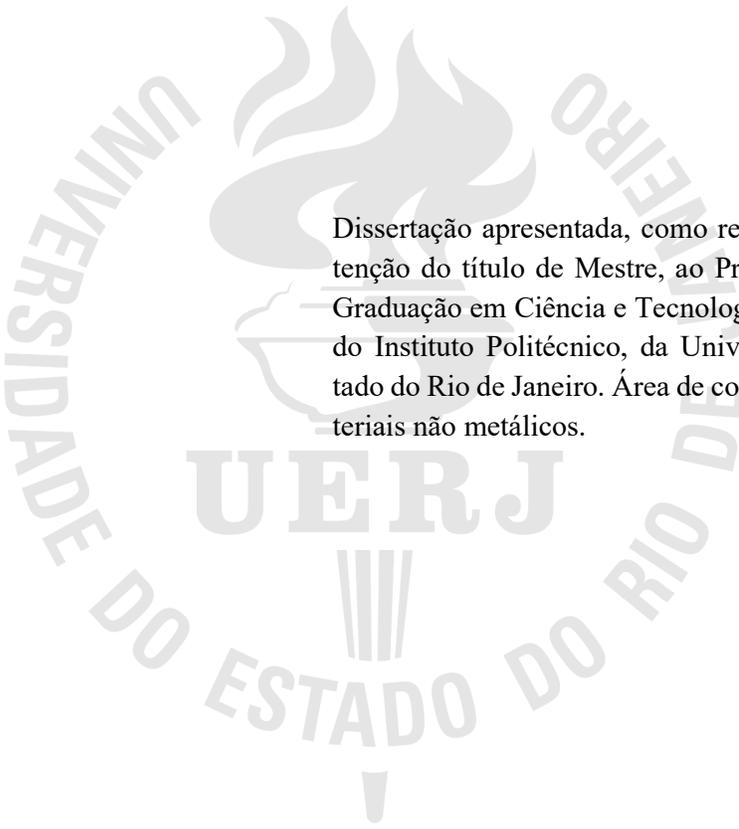
**Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e
casca de café**

Nova Friburgo

2016

Pedro Paulo Souza Debossam

Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e casca de café



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

Orientador: Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2016

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

D287 Debossam, Pedro Paulo Souza.
Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas
de polipropileno e casca de café / Pedro Paulo Souza
Debossam. - 2016.
108 f.: il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polipropileno – Compósitos poliméricos – Teses. 2.
Compósitos poliméricos - Propriedades mecânicas -Teses. 3.
Resíduos agrícolas – Reaproveitamento (Sobras, refugos,
etc.) - Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade
do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.3

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

Assinatura

Data

Pedro Paulo Souza Debossam

Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e casca de café

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

Aprovada em 02 de Agosto de 2016

Banca examinadora:

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira

Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Alex da Silva Sirqueira

Centro Universitário Estadual da Zona Oeste - UEZO

Nova Friburgo

2016

DEDICATÓRIA

À minha família que, com toda certeza, estará sempre ao meu lado

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Helson Moreira da Costa, pela oportunidade, confiança e apoio.

Agradeço também a meus pais, Tereza de Jesus Souza Debossam e Edmilson Silveira Debossam, por todo apoio e incentivo que me deram e continuam me dando. E que apesar das dificuldades me mostram que tudo tem jeito.

Ao meu irmão, João Gabriel Souza Debossam, pela troca de informações e ideias.

A José Carlos da Rocha por fornecer prontamente as cascas de café.

A todos os professores do Instituto que tive a oportunidade de participar de suas aulas, assim contribuindo para minha formação. Em especial ao professor Norberto Cella, a qual tive a oportunidade de aprender muito mais do que notas de aula.

Meu agradecimento também aos técnicos do Instituto Politécnico (IPRJ) que direta ou indiretamente ajudaram na execução da tese.

Por fim, agradeço minha namorada Raysa Beiro por sempre acreditar em mim, no meu potencial, não me deixando desanimar, sendo de muita importância para a conclusão do mestrado.

Se ficar esperando o momento ideal, nunca sairá do lugar, é preciso um pouco de loucura
para dar o próximo passo.

Paulo Coelho

RESUMO

DEBOSSAM, Pedro Paulo Souza. Propriedades mecânicas e análise térmica de misturas de polipropileno e casca de café. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Cascas de café (CC), um resíduo agrícola abundante na região de Nova Friburgo, foram coletadas, moídas, peneiradas e incorporadas como carga ao polipropileno (PP). A caracterização das cascas permitiu concluir que o tempo de 72 h foi o mais adequado para que uma granulometria mais adequada fosse alcançada. As misturas de PP com diferentes teores em massa de CC foram obtidas em uma extrusora monorosca com perfil de temperatura e velocidade de rosca apropriados. Após a injeção do material granulado, os corpos de prova dos diferentes compósitos PP/CC foram submetidos aos ensaios de resistência ao impacto e resistência à tração. Em paralelo, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi usada para a avaliação da superfície de fratura dos corpos de prova. Os dados experimentais indicaram que a natureza hidrofílica da carga não foi compatível com a matriz termoplástica, o que representou uma diminuição contínua da resistência à tração e o aumento da resistência ao impacto limitado a 15% em massa de carga. Quanto à cinética de degradação termo-oxidativa, a análise térmica através da termogravimetria (TGA) e da termogravimetria derivativa (DTG) foram empregadas para o estudo das diferentes misturas. Os modelos reacionais e cinéticos escolhidos comprovaram, de maneira geral, que a adição crescente de CC torna o termoplástico mais suscetível à degradação, embora os coeficientes de correlação dos modelos os afastem da linearidade devido à ocorrência de reações mais complexas para compósitos com teores de CC acima de 15%.

Palavras-chaves: Polipropileno. Casca de café. Propriedades mecânicas. Análise térmica.

ABSTRACT

DEBOSSAM, Pedro Paulo Souza. Mechanical Properties and Thermal Analysis of polypropylene blends and coffee husks. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Coffee husks (CH), an abundant agricultural waste in Nova Friburgo region, were collected, grinded, sifted and incorporated as a filler to polypropylene (PP). The characterization of the husks allowed concluding that the time of 72 h was the most suitable for reaching a more appropriate particle size. PP blends with different mass contents of CH were obtained on a single screw extruder, with appropriate temperature profile and screw speed. After the injection of granular material, the specimens of different composites PP/CH were submitted to impact and tensile tests. In parallel, scanning electron microscopy (SEM) was also used for the evaluation of the fracture surface of the specimens. Experimental data indicates that the hydrophilic nature of filler CH is not compatible with the thermoplastic matrix, which represents a continuous decrease of the tensile strength and increasing impact strength limited by 15% mass filler. The kinetics of thermo-oxidative, thermal analysis by thermogravimetry (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG) were used to study the different blends. The chosen reaction and kinetic models confirmed, generally, that the increasing addition of CH makes the thermoplastic more susceptible to degradation, although the correlation coefficients of the models diverge from linearity due to the occurrence of more complex reactions for composites with CH content above 15%.

Keywords: Polypropylene. Coffee husks. Mechanical properties. Thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do mero do PP.....	18
Figura 2 - Pés de café.....	20
Figura 3 - (a) Grão de café torrado; (b) Estrutura simplificada do fruto do café.....	22
Figura 4 - Principais estruturas de uma biomassa.....	28
Figura 5 - Equipamento de análise de distribuição granulométricas.....	33
Figura 6 - Extrusora monorosca.....	34
Figura 7 - Injetora Arburg, modelo Allrounder 270 S (400- 170).....	35
Figura 8 - Máquina de Ensaio Universal.....	36
Figura 9 - Equipamento usado no ensaio de impacto.....	37
Figura 10 - MEV usado na análise morfológica.....	38
Figura 11 - Equipamento usado na análise térmica.....	39
Figura 12 - Curvas de distribuição granulométricas das cascas de café moídas e peneiradas – tempos de moagem: 24 h e 72 h.....	40
Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV para as cascas de café antes da moagem. Amostras sem metalização. Aumentos de 100, 500 e 1000 vezes.	42
Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV das cascas de café moídas por 72 h e peneiradas. Amostras sem metalização. Aumentos de 100, 500 e 1000 vezes.	42
Figura 15 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) para as cascas de café moídas e peneiradas. Atmosfera: ar sintético. Taxa: 15°C/min. Faixa: 30 – 700°C. Massas: 17,575 mg para CC – moagem: 24 h; 21,162 mg para CC – moagem: 72 h.	44
Figura 16 - Principais etapas do processo de termodegradação dos compostos da biomassa e suas faixas de temperatura.....	47
Figura 17 - Curvas de DSC associadas ao processo de queima das cascas de café em atmosfera oxidante (ar sintético). Faixa: 30°C – 700°C.....	48
Figura 18 - Módulo de elasticidade (E) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.....	50
Figura 20 - Tensão máxima (σ_u) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC. ...	53
Figura 19 - Tensão no escoamento (σ_e) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.....	53
Figura 21 - Resistência ao impacto para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.	57

Figura 22 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: 200 vezes, superfícies sem metalização. Sentido da fratura: baixo para cima.....	59
Figura 23 - Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: 800, sem metalização. Orientação da fratura: baixo para cima. Em evidência as cavidades formadas pelo descolamento da carga de CC	60
Figura 24 - Curvas de TGA das diferentes amostras de PP e PP / CC sobrepostas – taxa de 10°C/min; atmosfera: ar sintético.....	63
Figura 25 - Curvas de DSC das diferentes amostras de PP e PP / CC sobrepostas – taxa de 10°C/min; atmosfera: ar sintético.....	63
Figura 26 - Mecanismo geral de degradação termo-oxidativa de poliolefinas	72
Figura 27 - Valores de energia de ativação (Ea) obtidos para o modelo reacional F1 aplicado ao modelo de Coats-Redfern. Análise de TGA/DTG com taxa de aquecimento de 10°C/min.....	73
Figura 28 - Valores de Ea para as diferentes composições de PP / CC. Valores estimados mediante o modelo OFW para as diferentes faixas de conversões (α).....	74
Figura 29 - Valores de Ea para as diferentes composições de PP / CC. Valores estimados mediante o modelo KAS para as diferentes faixas de conversões (α)	76
Figura 30 - Valores de energia de ativação encontrados para as diferentes misturas de PP / CC através do procedimento de WALDMAN (1996).....	79
Figura 31 - Valores de n (ordem de reação) estimados para as diferentes misturas de PP / CC através do procedimento de WALDMAN (1996).....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PP (H 501HC) de acordo com informações do fabricante.....	32
Tabela 2 - PP puro e os diferentes compósitos PP / CC preparados.....	34
Tabela 3 - Eventos térmicos verificados, em atmosfera de ar sintético, nas curvas de TGA / DTG para as cascas de café moídas (CC – 24 h e CC – 72 h) e peneiradas.	45
Tabela 4 - Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração para o PP puro e as diferentes composições de PP / CC.	49
Tabela 5 - Dados de resistência ao impacto Izod obtidos para o PP puro e as diferentes composições de PP / CC.....	57
Tabela 6 - Eventos térmicos registrados nas curvas de TGA do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC.	64
Tabela 7 - Várias expressões para os modelos de reação, $f(\alpha)$, e o consequente $g(\alpha) \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$	68
Tabela 8 - Resultados experimentais do modelo CR aplicado aos compósitos PP / CC.....	70
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos estimados para as diferentes composições de PP / CC obtidos a partir da metodologia de WALDMAN (1996)	78

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
	OBJETIVOS	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1	Polímeros e o Polipropileno	17
1.2	Café	19
1.2.1	<u>História do café</u>	19
1.2.2	<u>Botânica do café</u>	21
1.2.3	<u>Beneficiamento do café</u>	22
1.3	Compósitos	24
1.4	A utilização de resíduos de biomassa	26
2	MATERIAIS E MÉTODOS	31
2.1	Materiais	31
2.2	Métodos	32
2.2.1	<u>Preparação das cascas de café</u>	32
2.2.2	<u>Preparação dos compósitos e corpos de prova</u>	33
2.2.3	<u>Ensaio de resistência à tração</u>	35
2.2.4	<u>Ensaio de resistência ao impacto</u>	36
2.2.5	<u>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	37
2.2.6	<u>Análise térmica</u>	38
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1	Caracterização das cascas de café	40
3.2	Propriedades mecânicas do PP puro e dos compósitos PP / CC	48
3.2.1	<u>Ensaio de resistência à tração</u>	48
3.2.2	<u>Ensaio de resistência ao impacto</u>	56
3.3	Degradação do pp puro e dos compósitos PP / CC	60

3.3.1	<u>Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos PP / CC.....</u>	60
3.3.2	<u>Cinética de degradação termo-oxidativa dos compósitos de PP / CC.....</u>	66
	CONCLUSÕES	82
	SUGESTÕES.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICE I.....	88
	APÊNDICE II.....	90
	APÊNDICE III	92
	APÊNDICE IV	100
	APÊNDICE V.....	103
	APÊNDICE VI	106

INTRODUÇÃO

Polímeros podem ser classificados utilmente de muitos modos, como por fonte de matérias-primas, método de síntese, uso final e processos de fabricação, por exemplo. Um *termoplástico* é um polímero que amolece e pode fluir quando aquecido. Endurece ao resfriar e retém a forma que lhe foi imposta a temperatura elevada. Habitualmente, esse ciclo de aquecimento e resfriamento pode ser repetido muitas vezes se o polímero for adequadamente composto com estabilizadores (RUDIN; CHOI, 2015).

A grande maioria dos termoplásticos convencionais é produzida a partir de derivados do petróleo. Apresentam características vantajosas como durabilidade, estabilidade estrutural, processabilidade, baixo custo e resistência química, física, à umidade e à deterioração biológica. Porém, a resistência extrema à degradação e persistência no meio ambiente; a diminuição do espaço em aterros sanitários; a redução das fontes de recursos naturais; a preocupação com as emissões gasosas durante a incineração; e, também a possibilidade de ingestão ou aprisionamento por embalagens plásticas de peixes, focas e outros animais, têm estimulado o desenvolvimento de novos materiais que não envolvam o uso de componentes tóxicos ou nocivos em sua fabricação, que possuam desempenho semelhante aos plásticos convencionais e que possam ser degradados naturalmente, diminuindo assim o impacto ambiental causado pelos seus resíduos (MOHANTY *et al.*, 2005; ZINI; SCANDOLA, 2011).

Assim, a produção e utilização dos chamados biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes surge como mais uma alternativa de conscientização e descarte adequado de resíduos, a qual devido sua viabilidade técnica e econômica, apresenta grande potencial de expansão. Essa nova geração de materiais, a qual busca usar como matéria-prima recursos renováveis, cria um novo portfólio de produtos sustentáveis, eco-eficientes e que podem competir em mercados – embalagens, indústria automobilística, construção civil, mobiliário e outros bens de consumo - atualmente dominados por produtos baseados em insumos provenientes da petroquímica. Neste sentido, convém apresentar o conjunto de definições abaixo (MOHANTY *et al.*, 2005; BRITO *et al.*, 2011; ZINI; SCANDOLA, 2011):

- Polímeros biodegradáveis (*biodegradable polymers*): são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas. Podem ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho,

celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidróxi-butirato (PHB) e ao polihidroxibutirato-*co*-valerato (PHB-HV), respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Outros polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis provenientes do petróleo mais conhecidos são as policaprolactonas (PCL's), as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. É preciso ressaltar que a biodegradabilidade não é somente função da origem, mas também da estrutura química e do meio no qual ocorrerá a degradação do polímero;

- Biopolímeros (*biobased polymers*): são polímeros produzidos por fontes naturais renováveis e são, frequentemente, biodegradáveis e não tóxicos. Podem ser produzidos por meio de sistemas naturais (micro-organismos, plantas e animais), também chamados de *polímeros naturais*; ou, sintetizados quimicamente usando como matéria-prima materiais biológicos como, por exemplo, açúcar, óleos, gorduras, etc.
- Polímeros verdes (*green polymers*): geralmente, o termo *polímero verde* é atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que passaram também a ser sintetizados a partir de fontes renováveis como, por exemplo, o polietileno (PE) verde. Apresentam as mesmas características dos polímeros obtidos de fontes fósseis. Não são biodegradáveis; entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros;
- Polímeros bioabsorvíveis: são polímeros biodegradáveis que podem ser assimilados por um sistema biológico. São usados em aplicações médicas para confeccionar suturas, implantes e fixações ósseas. Eles devem ser absorvidos pelo organismo na mesma escala de tempo em que ocorre a regeneração de um tecido. De um modo geral, eles são degradados por hidrólise e não pela ação de micro-organismos; e,
- Polímeros oxo-biodegradáveis: consistem em polímeros contendo aditivos (compostos de metais de transição) que aceleram sua degradação oxidativa na presença de luz ou calor, a fim de formar fragmentos oxidados que sejam passíveis de sofrer biodegradação.

Porém, o mercado dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes é ainda incipiente no Brasil; embora, uma produção em larga escala seja esperada no país. Algumas dificuldades a serem superadas são o nível de consciência de utilização destes polímeros, que no Brasil é ainda muito baixo, representando um desafio considerável, e o seu custo e desempenho comparado aos das resinas convencionais (BRITO *et al.*, 2011).

A cafeicultura dá origem a um volume elevado de resíduos, principalmente a casca de café, cuja utilização tem sido objeto de estudos. Ainda que, por definição, não possam ser chamadas de *biocompósitos*¹, o conceito de *sustentabilidade*² faz-se presente nesta Dissertação através do desenvolvimento de compósitos de polipropileno (PP), um termoplástico de uso extensivo na indústria automobilística e de bens de consumo em geral, contendo teores variados de cascas de café (CC) moídas e peneiradas, as quais são resíduos facilmente encontrados, particularmente na região de Nova Friburgo.

As misturas de PP / CC obtidas foram avaliadas quanto às propriedades mecânicas (resistência à tração e resistência ao impacto) e a cinética de degradação oxidativa (análise termogravimétrica – TG). Os resultados experimentais obtidos foram comparados aos da resina virgem – um polipropileno (PP) comercial previamente selecionado.

¹**Biocompósitos** consistem em sistemas onde biofibras reforçantes estão presentes em matrizes poliméricas. Uma vez que as biofibras são biodegradáveis e os termoplásticos tradicionais como, por exemplo, o polipropileno (PP), ou os termorrígidos como, por exemplo, poliésteres insaturados, são não biodegradáveis, os biocompósitos gerados são ditos “parcialmente biodegradáveis” (MOHANTY *et al.*, 2005).

²**Sustentabilidade** é uma característica ou condição de um processo ou de um sistema que permite a sua permanência, em certo nível, por um determinado prazo. Ultimamente, este conceito tornou-se um princípio segundo o qual o uso dos recursos naturais para a satisfação de necessidades presentes não pode comprometer a satisfação das necessidades das gerações futuras. A sustentabilidade também pode ser definida como a capacidade de o ser humano interagir com o mundo, preservando o meio ambiente para não comprometer os recursos naturais das gerações futuras. O conceito de sustentabilidade é complexo, pois atende a um conjunto de variáveis interdependentes, mas podemos dizer que deve ter a capacidade de integrar as questões sociais, energéticas, econômicas e ambientais (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Sustentabilidade>).

OBJETIVOS

O objetivo geral da presente dissertação foi obter compósitos de PP / CC de desempenho equivalente ao PP puro, porém mais facilmente assimilados pelo meio ambiente quando descartados. Para tanto, os seguintes procedimentos foram adotados:

- Os compósitos contendo diferentes teores de CC tiveram as propriedades mecânicas de resistência à tração e resistência ao impacto determinadas e comparadas ao PP puro. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada com o objetivo de interpretar o grau de adesão da CC à matriz termoplástica e, portanto, melhor compreender os resultados alcançados; e,
- A cinética de degradação em atmosfera oxidativa dos diferentes compósitos PP / CC foi determinada usando-se a análise termogravimétrica (TG). O objetivo foi verificar se a presença de CC na matriz termoplástica representa uma taxa mais rápida de degradação em relação ao PP virgem.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polímeros e o Polipropileno

Macromoléculas são compostos orgânicos e inorgânicos de massa molar elevada e constituídos, em sua maioria, por átomos não pesados, como o carbono, o nitrogênio e o silício. Entre os compostos macromoleculares encontram-se hormônios como a vasopressina e a oxitocina, esteroides como o colesterol, polissacarídeos como o glicogênio e a amilose, terpenos como o esqualeno, o α e o β -caroteno e proteínas como o ADN (MARINHO, 2005).

Os polímeros, por sua vez, são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra- e intermoleculares. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas *meros*. O número de meros da cadeia polimérica é denominado *grau de polimerização*, sendo geralmente simbolizado por n ou DP (MANO; MENDES, 1999; MARINHO, 2005).

A tecnologia de polímeros é bem antiga em comparação com a ciência de polímeros. Por exemplo, a borracha natural foi mastigada pela primeira vez para tornar-se adequada a ser dissolvida ou revertida sobre tecidos em 1820, e as primeiras patentes de vulcanização surgiram cerca de vinte anos depois. Entretanto, passaram-se cerca de cem anos até que se aceitasse o fato de que a borracha natural e outros polímeros são formados por moléculas gigantes de ligações covalentes que diferem primariamente apenas no tamanho (RUDIN; CHOI, 2015).

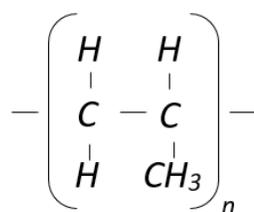
Hoje em dia, os polímeros são usados em larga escala em todos os ramos da indústria e na vida cotidiana. Devido ao fato dos polímeros serem facilmente processados (e em sua grande maioria, processos contínuos) e apresentarem custo reduzido, sua utilização tornou-se fundamental para o desenvolvimento da economia e crescimento do mercado. Além da sua alta processabilidade e baixo custo, polímeros são isolantes elétricos e térmicos, apresentam baixa densidade, regulares propriedades mecânicas e são recicláveis, o que os tornam mais atraentes em uma relação custo-benefício se comparados com os metais e as cerâmicas (MANO; MENDES, 1999; MARINHO, 2005).

Os polímeros podem ser classificados em função da sua fusibilidade formando dois grandes grupos, os *termoplásticos* e os *termorrígidos*. Desde a sua introdução em 1954, o poli-

propileno (PP) se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, continuando ainda como a resina de maior crescimento. Hoje em dia o polipropileno é o terceiro termoplástico mais vendido no mundo - abaixo do polietileno de baixa densidade (LDPE) e do poli(cloreto de vinila) (PVC) (MANO; MENDES, 1999; ^aMARINHO, 2005).

O polipropileno é um polímero derivado do propeno, seu mero é constituído por dois átomos de carbonos ligados por ligação covalente, estes conectados a três átomos de hidrogênio e um radical metil (-CH₃), como ilustrado na Figura 1 (MANO; MENDES, 1999).

Figura 1- Representação do mero do PP



Fonte: O autor, 2016.

O PP tem ótimas propriedades dielétricas (são afetadas pela presença de resíduos de catalisador); pode ser usado em temperaturas mais altas que o polietileno; apresenta alta impermeabilidade à água; resiste a graxas, óleos, ácidos minerais e bases; é atacado por halogênios, hidrocarbonetos aromáticos e clorados e ácido nítrico. Seu filme é 200 a 300 vezes mais impermeável do que o celofane e sua inércia química o torna recomendável para o contato com produtos farmacêuticos. Sua molécula isotática, por ter estrutura linear e regularmente ordenada, pode ser facilmente orientada por estiramento para proporcionar fibras de excelentes qualidades mecânicas (^bMARINHO, 2005).

Os filmes de polipropileno, obtidos por extrusão, fornecem um produto brilhante, transparente e forte. A demanda está crescendo muito para uso em embalagens, graças à fidelidade na transmissão de cores e melhor acabamento. Apresenta vantagens sobre os filmes de polietileno de baixa densidade, com maior resistência à tração e maior impermeabilidade a gases e vapores. Com o aumento de sua orientação biaxial por estiramento, melhora-se ainda mais sua resistência a esses gases, assim como a resistência ao impacto (especialmente em baixas temperaturas) (^bMARINHO, 2005).

Outros usos do PP podem ser encontrados na indústria farmacêutica – seringas descartáveis, frascos para remédios; indústria de embalagens – sacaria (fibras substituindo a juta);

papelão sintético (polionda); recipientes (garrafas térmicas, bacias); indústria têxtil – camisas, meias, toalhas, carpetes; e, uso geral – móveis, peças para construção civil (^bMARINHO, 2005).

O polipropileno deve ser visto hoje como um conjunto de três tipos: homopolímero, copolímero alternado e o copolímero estatístico (ou randômico). Cada um desses tem aplicações específicas. Os três tipos de PP ainda podem ser modificados e adaptados às utilizações específicas (PETRY, 2011).

O copolímero estatístico de polipropileno se obtém através da adição de eteno ao propeno. O produto é um pouco mais resistente ao impacto do que o homopolímero, mas há uma melhoria acentuada da transparência. O copolímero alternado é fabricado em duas etapas na polimerização. O homopolímero, produzido na primeira etapa, é em seguida copolimerizado com o eteno. A proporção do eteno é bem mais elevada do que na produção do copolímero estatístico. A parte copolimerizada se torna emborrachada, o que permite melhorar a absorção da energia no impacto (PETRY, 2011).

1.2 Café

1.2.1 História do café

A fruta vermelha (Figura 2) que nasce da flor branca e perfumada do pé de café tem sua origem geográfica nas terras quentes a nordeste da África, em tempos muito remotos. Ali, nascia o verdadeiro café selvagem, em meio à mata, no centro da também lendária região de Kafa, no interior da Etiópia, país de clima árido-tropical, onde hoje se localiza a cidade de Bonga. Até o presente, o arbusto do café é parte daquela vegetação natural (MARTINS, 2008).

Os etíopes iniciaram seu consumo na forma de fruto. Alimentavam-se de sua polpa doce, por vezes macerada, ou a misturavam em banha, para refeição. Produziam um suco, que fermentado se transformava em bebida alcoólica. Suas folhas também eram mastigadas ou utilizadas no preparo de chá (MARTINS, 2008).

O passo seguinte foi sua produção comercial no Iêmen. Ali, desde o século XIV, os pés de café foram cultivados em terraços, com a irrigação facilitada pela água dos poços que serviam à população. Detendo o controle sobre a produção em escala comercial, o país manteve

por bom tempo o monopólio de sua comercialização. A partir de 1615, o café começou a ser saboreado no Continente Europeu, trazido por viajantes em suas frequentes viagens ao Oriente. Até o século XVII, somente os árabes produziam café. Alemães, franceses e italianos procuravam desesperadamente uma maneira de desenvolver o plantio em suas colônias. Mas foram os holandeses que conseguiram as primeiras mudas e as cultivaram nas estufas do jardim botânico de Amsterdã, fato que tornou a bebida uma das mais consumidas no velho continente, passando a fazer parte definitiva dos hábitos dos europeus (MARTINS, 2008).

Figura 2 – Pés de café



Fonte: www.google.com/imagens.

O café chegou ao norte do Brasil, mais precisamente em Belém, em 1727, trazido da Guiana Francesa para o Brasil pelo Sargento-Mor Francisco de Mello Palheta a pedido do governador do Maranhão e Grão-Pará, que o enviara às Guianas com essa missão. Já naquela época o café possuía grande valor comercial. Devido às nossas condições climáticas, o cultivo de café se espalhou rapidamente, com produção voltada para o mercado doméstico. Em sua trajetória pelo Brasil o café passou pelo Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais. Em um espaço de tempo relativamente curto, o café passou de uma posição relativamente secundária para a de produto-base da economia brasileira. Desenvolveu-se com total independência, ou seja, apenas com recursos nacionais, sendo, afinal, a primeira realização exclusivamente brasileira que visou a produção de riquezas (MARTINS, 2008; ABIC, 2016).

Atualmente, segundo o Ministério da Agricultura, o Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café e o segundo maior consumidor do produto. Apresenta um parque cafeeiro estimado em 2,25 milhões de hectares. São cerca de 287 mil produtores, predominando mini e pequenos, em aproximadamente 1.900 municípios, que, fazendo parte de associações e coope-

rativas, distribuem-se em 15 Estados: Acre, Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Pará, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro, Rondônia e São Paulo. A exportação brasileira de café na safra 2014/15 (julho de 2014 a junho de 2015) registrou recorde histórico de 36,49 milhões de sacas de 60 kg. O volume corresponde a um aumento de 6,9% em comparação com os 12 meses anteriores, segundo levantamento do Conselho dos Exportadores de Café do Brasil (CeCafé) (ABIC, 2016).

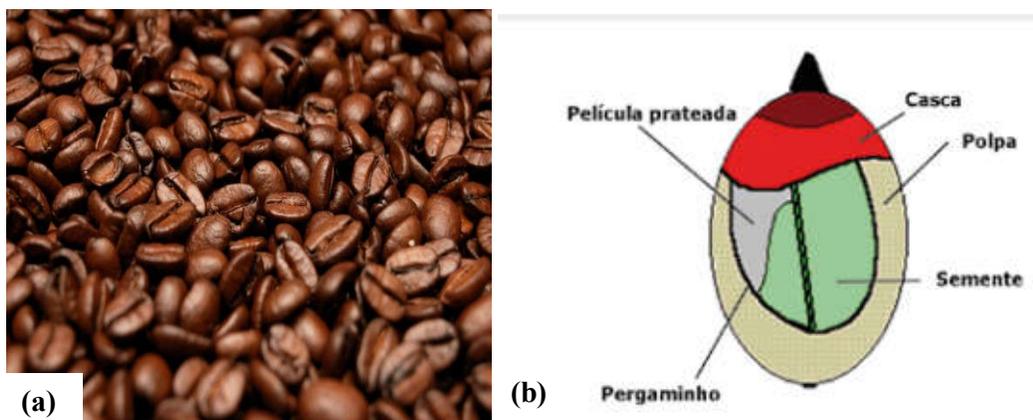
1.2.2 Botânica do café

A planta do café foi originalmente classificada como pertencente à família dos evônimos (do latim *evonymos*), arbusto com propriedades medicinais, também cultivado como ornamental. Em seguida mereceu a classificação como jasmim (do árabe *yasmim*), designação das várias espécies do gênero *Jasminum arabicum*, da família das oleáceas. Mas entrou definitivamente nos compêndios de botânica pelas mãos do naturalista Lineus, no seu *Systema Naturae*, publicado em 1735 (MARTINS, 2008).

O fruto origina-se de um arbusto da família das *rubiaceae*, que se desenvolve em regiões tropicais ou subtropicais, e está presente na natureza em mais de sessenta espécies, tendo sido batizado com o nome *Coffea* pelo naturalista Antoine-Laurent Jussieu. Produz flores com aroma de jasmim e frutos conhecidos como cerejas. Dentro de cada cereja, protegidos por dois invólucros – uma polpa e um pergaminho –, estão dois grãos de café (Figura 3). Os pés de café atingem de 2,0 a 2,5 metros, podendo chegar a 10,0 m de altura (MARTINS, 2008).

Existem pelo menos 25 espécies importantes, originárias da África e de algumas ilhas do Oceano Índico. Para consumo comercial, há duas espécies importantes: a *Coffea arábica*, que fornece o café arábica, de gosto suave, aromática, redondo e achocolatado, o único que pode ser vendido puro, sem nenhum *blend*; e a *Coffea canephora*, variedade robusta, que produz o café *conillon*, mais resistente às pragas e às intempéries, mas não oferece bebida tão qualificada, possuindo um sabor adstringente e mais amargo (MARTINS, 2008).

Figura 3 - (a) Grão de café torrado; (b) Estrutura simplificada do fruto do café



Fonte: www.google.com/imagens

1.2.3 Beneficiamento do café

O café está pronto para a colheita quando os frutos atingem o estágio “cereja”, no qual o fruto maduro apresenta-se vermelho ou amarelo conforme a variedade. A colheita pode ser realizada por derriça manual no pano ou mecanizada. Após a colheita, o produto segue para o beneficiamento, onde impurezas e resíduos devem ser eliminados. Através de métodos seletores (ar e peneira) e métodos lavadores (água), o café é purificado e começa a entrar em condições de consumo. Na verdade, a limpeza e a separação influencia bastante na qualidade do café, pois esses processos são responsáveis por eliminar terra, coquinhos, cascas, paus e pedras. Além disso, a seleção realizada nessa fase do beneficiamento possibilita que o café seja classificado como leve ou pesado (ANDRADE, 2016).

O processamento do café é relativamente simples, porém demanda alguns conhecimentos técnicos para a formação de um produto final de qualidade. O processo envolve as seguintes etapas: limpeza, processamento, lavagem, separação, secagem e beneficiamento. Por sua vez, o beneficiamento é dividido em: composição do café (“blend”), torrefação, moagem, embalagem e armazenamento (ANDRADE, 2016).

A limpeza tem a função de separar os frutos das impurezas trazidas do campo, e pode ser feita por peneiramento manual, ventilação forçada ou por máquinas de ar e peneira. O processamento pode ocorrer de três formas: por via seca, úmida ou semiúmida. A primeira delas é

a mais comum, no qual a secagem do café é realizada com casca para, em seguida, acontecerem as etapas de lavagem, separação e secagem (ANDRADE, 2016).

No preparo por via úmida, primeiramente é feita a lavagem e separação dos frutos com diferentes pontos de maturação e, em seguida, esse material segue para o despoldador, sendo descascado e despoldado. Para eliminar a mucilagem³, que ainda resta do fruto, há imersão em tanques de fermentação e depois lavagem (ANDRADE, 2016.).

No preparo por via semiúmida, os frutos são limpos e separados por densidade, sendo que o café que “boia” (menos denso) vai direto para a secagem enquanto que o café verde e cereja (frutos em diferentes pontos de maturação), por apresentarem densidades semelhantes, seguem para o descascador. No descascador, o café verde será separado da cereja por pressão (pois a casca é fortemente aderida e não passa pelo descascador devido a regulagem da máquina), sendo levado para o terreiro de secagem. Já os frutos cereja serão descascados mecanicamente, passarão pelo degomador mecânico para retirada da mucilagem e seguirão para a secagem, também no terreiro (ANDRADE, 2016).

Na etapa de lavagem e separação, a lavagem serve para a retirada das impurezas que ainda permaneceram, devendo ser realizada no mesmo dia da colheita. Aproveitando esse procedimento faz-se a separação entre frutos com diferentes pontos de maturação que, geralmente são colhidos todos juntos, para que no final de todo o processo, esses frutos não sejam beneficiados juntos, o que resultaria em uma bebida de menor qualidade. A separação dos grãos é feita de forma muito simples, por separação hidráulica. Os frutos que secaram na planta flutuam e são chamados de frutos boia ou mal granados. Já os frutos que descem são aqueles maduros (cereja) ou de meia maturação. Feita a separação, os frutos serão secos para garantir segurança e qualidade do café (ANDRADE, 2016).

A secagem pode ser feita em terreiros, secadores mecânicos ou a partir da combinação entre os dois. Na secagem realizada em terreiro, o café deve ser esparramado em finas camadas e conforme forem secando essa camada pode ir aumentando de tamanho até chegar no máximo 4 cm (até o segundo dia). Para que ocorra a correta secagem dos grãos e para evitar a fermentação no interior da massa de grãos, independente da etapa de secagem, os grãos devem ser sempre protegidos de chuvas. Os frutos devem ser revolvidos várias vezes ao dia (10 vezes) para acelerar e uniformizar a secagem. O terreiro deve ser sempre limpo e ter superfície lisa. Depois do segundo dia, ao final da tarde os frutos devem ser *enleirados* de 15 a 20 cm de altura

³A **mucilagem**, no sentido botânico é uma secreção rica em polissacarídeos. Retém a água aumentando de volume. Encontra-se, em alta concentração, em raízes aquáticas para sua proteção, envolvendo algumas sementes, etc (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Mucilagem>).

e na manhã seguinte ser esparramados novamente em uma altura de até no máximo 4 cm. Caso ocorram chuvas, a leira deve ser revolvida até secagem completa do terreiro. No final, o café deve apresentar umidade de 11 a 12%, variando o período de secagem entre 10 e 20 dias dependendo das variações climáticas do local (ANDRADE, 2016).

De forma prática, a umidade pode ser determinada por dureza, coloração dos grãos e relação volume/peso quando 1 L de café pesa entre 420 – 450 g. A umidade baixa impede o crescimento dos fungos *Aspergillus ochraceus* e *Penicillium verrucosum* produtores de micotoxina⁴ (ANDRADE, 2016).

A secagem artificial é feita por secadores com fomalha de fogo indireto ou queimador de gás. O café que passará pela secagem deve ser colocado na máquina com umidade uniforme para que o processo seja mais eficiente. A temperatura de secagem não deve ultrapassar 39°C para café em casca. A temperatura deverá ser controlada e chegar, no máximo, até 30°C quando houver muitos frutos verdes. Para ser uniforme a secagem não pode ser rápida, levando cerca de 24 a 36 horas (ANDRADE, 2016).

O armazenamento do café pode ser feito na própria propriedade, podendo ser armazenado em coco (ainda não beneficiado), a granel ou ensacado. Devem ser conservados em locais secos, ensolarados e bem ventilados. O café não deve estar em contato com o chão, os diferentes lotes deverão ser devidamente separados, armazenados com umidade inferior a 12% e deve-se controlar a presença de insetos e roedores. Após ser beneficiado, o café deve ser armazenado em armazéns-padrão com ventilação, luminosidade, temperatura e umidade adequados (ANDRADE, 2016).

1.3 Compósitos

O desenvolvimento industrial do século XIX e do início do século XX efetuou-se a partir de materiais com pouca melhoria, cujo comportamento podia ser descrito por leis relativamente simples. O lançamento dos grandes programas tecnológicos e as mudanças impostas aos materiais pela crise de energia e pela evolução do mercado levaram à constatação de que a maioria dos materiais tradicionais havia chegado a seu limite. A procura por performances técnicas que

⁴**Micotoxinas** são substâncias químicas tóxicas produzidas por fungos. Na sua ação de decomposição dos alimentos, os fungos são capazes de produzir metabólitos secundários, não essenciais para sua manutenção primária, mas capazes de atingir outras espécies (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Micotoxina>).

aliassem otimização e leveza motivou a concepção e utilização de materiais específicos, adaptados à solução tecnológica dos problemas impostos. Assim, surgiram materiais reforçados, heterogêneos, chamados de *compósitos* (MARINHO, 2005).

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. De acordo com esse *princípio da ação combinada*, melhores combinações de propriedades são criadas através de uma combinação judiciosa de dois ou mais materiais distintos. Também são feitos intercâmbios de propriedades para muitos materiais compósitos (MARINHO, 2005; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Existe também uma variedade de compósitos de ocorrência natural. Por exemplo, a madeira consiste em fibras de celulose resistentes e flexíveis, que são envolvidas e mantidas unidas por meio de um material mais rígido chamado de lignina. Também, os ossos são um compósito constituído pela proteína forte, porém mole, conhecida por colágeno, juntamente com o duro e frágil mineral apatita.

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases. Uma fase é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada frequentemente de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, por "geometria da fase dispersa" subentende-se a forma das partículas, e seu tamanho, sua distribuição e sua orientação (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Como matriz para os materiais conjugados podem ser empregados polímeros, metais ou cerâmica. A matriz mantém o reforço preso a uma unidade estrutural, protegendo-o de danos, transfere e distribui a carga recebida ao reforço e, em muitos casos, contribui com propriedades como ductilidade, dureza ou isolamento elétrico. A ligação de interface entre o reforço e a matriz é desejável, de modo que a matriz seja capaz de estabelecer ligação química ou mecânica com o reforço. Além disso, deve haver compatibilidade química entre a matriz e o reforço para que não ocorram reações indesejáveis na interface entre ambos. Como tais reações tendem a ser um problema em altas temperaturas, a temperatura de serviço é um fator limitante na seleção de um material como matriz (MARINHO, 2005).

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos consiste em três divisões principais: *os compósitos reforçados com partículas*; *os compósitos reforçados com fibras*; e, *os compósitos estruturais*. Ainda existem pelo menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa em compósitos reforçados com partículas apresenta as mesmas com eixos

equivalentes (isto é, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções); para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem a geometria de uma fibra (isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro). Por sua vez, os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Os *compósitos com partículas grandes* e os *compósitos reforçados por dispersão* são as duas subclassificações dos compósitos reforçados com partículas. A distinção entre essas subclassificações está baseada no mecanismo do reforço ou aumento da resistência. O termo "grande" é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas no nível ou ponto de vista atômico ou molecular; em vez disso é empregada a mecânica do contínuo. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. Essas partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz nas vizinhanças de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

No caso dos compósitos que têm a sua resistência aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 10 e 100 nm. As interações partícula-matriz que levam ao aumento de resistência ocorrem no nível atômico ou no nível molecular. Enquanto a matriz suporta a maior parte de uma carga que é aplicada, as pequenas partículas dispersas evitam ou dificultam o movimento de discordâncias. Dessa forma, a deformação plástica é restringida de modo tal que o limite de escoamento e o limite de resistência à tração, bem como a dureza, são melhorados (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Materiais poliméricos que usam como aditivos cargas, podem ser classificados como compósitos com partículas grandes. Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para alterar suas propriedades e/ou substituírem parte do volume do polímero, mais caro, reduzindo o custo do produto final. Pó de madeira, pó e areia sílica, vidro, argila, talco, calcário e até mesmo alguns polímeros sintéticos são usados como carga (MARINHO, 2005; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

1.4 A utilização de resíduos de biomassa

Os materiais ligno-celulósicos incluem vários tipos de resíduos agrícolas como, por exemplo, bagaço de cana, cascas de arroz, cascas de pinus, cascas de café, caroços de azeitonas, cascas de soja, palhas de milho, cascas de amêndoas, talos de girassol, cascas de avelã e outros provenientes da agroindústria (TAVARES, 2003; ROCHA *et al.*, 2006; CRUZ *et al.*, 2011).

Essa biomassa⁵ vegetal é constituída, basicamente, por três frações que se encontram intimamente associadas, dando origem a uma estrutura de caráter recalcitrante ao vegetal, sendo estas frações constituídas por polímeros de açúcares (celulose e hemicelulose) e lignina⁶. A celulose é o composto principal e mais abundante na fibra vegetal, correspondendo a cerca de 35-50% da estrutura da biomassa, seguido da hemicelulose com 20-35% e da lignina variando entre 10-25%, respectivamente, sendo uma pequena quantidade desta biomassa representada por cinzas e extrativos (Figura 4) (CRUZ *et al.*, 2011; FREITAS *et al.*, 2013).

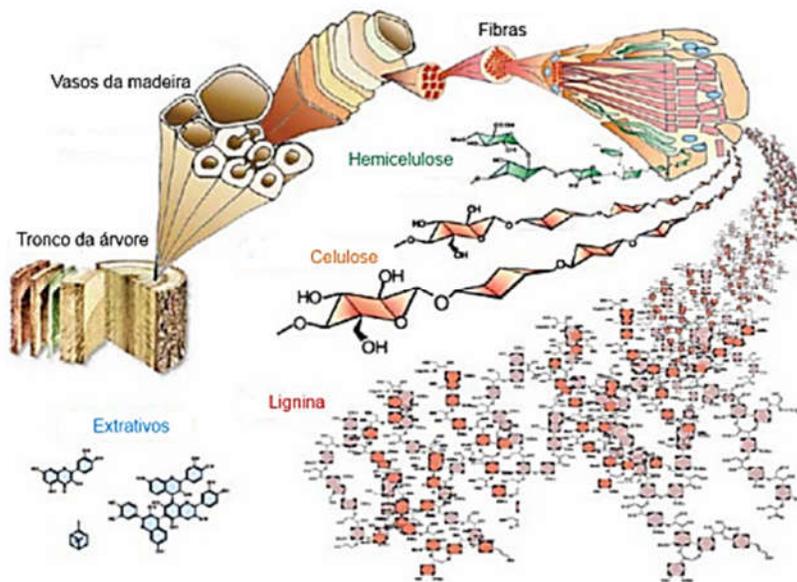
No Brasil, o beneficiamento do café é feito por via seca e o subproduto gerado é a casca de café, cujo rendimento pode atingir 50% do *peso* na colheita. A riqueza em matéria orgânica de tal resíduo representa a possibilidade de utilização de tecnologias para a obtenção de novos produtos a partir dele, visando sua valorização. Por outro lado, seu potencial poluente não pode ser ignorado, justificando, assim, a pesquisa de novas alternativas tecnológicas para as cascas dos grãos de café, sendo que uma das possíveis utilizações deste subproduto é como substrato (TAVARES, 2003; ROCHA *et al.*, 2006; CRUZ *et al.*, 2011).

Os resíduos da agroindústria podem, por exemplo, assumir importante papel na alimentação dos ruminantes, principalmente em situações em que a disponibilidade natural de forragens nas pastagens é baixa e as reservas de forragens conservadas são insuficientes para atender às necessidades dos rebanhos. Neste caso, é necessário formular misturas múltiplas para animais em pastejo ou a disponibilidade, o valor nutritivo, o volume produzido e o custo do resíduo permitem sua inclusão em concentrados, substituindo parcialmente os alimentos nobres comumente utilizados (TAVARES, 2003; ROCHA *et al.*, 2006).

⁵Na definição de **biomassa** para a geração de energia excluem-se os tradicionais combustíveis fósseis, embora estes também sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou mineral (petróleo e gás natural), mas são resultado de várias transformações que requerem milhões de anos para acontecerem. A biomassa pode ser considerada um recurso natural renovável, enquanto que os combustíveis fósseis não se renovam a curto prazo. A biomassa é utilizada na produção de energia a partir de processos como a combustão de material orgânico produzida e acumulada num ecossistema, porém nem toda a produção primária passa a incrementar a biomassa vegetal do ecossistema. Parte dessa energia acumulada é empregada pelo ecossistema para sua própria manutenção. Suas vantagens são o baixo custo, é renovável, permite o reaproveitamento de resíduos e é menos poluente que outras formas de energias como aquela obtida a partir de combustíveis fósseis (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Biomassa>).

⁶A **lignina** é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada nas plantas terrestres, associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Lignina>).

Figura 4 - Principais estruturas de uma biomassa



Fonte: SILVA, 2012.

Por ser uma excelente fonte de potássio e nitrogênio, as cascas são recomendadas como fonte de matéria orgânica para utilização no plantio e condução do próprio cafeeiro, sendo recomendado 2 a 3 kg de cascas por cova ou cafeeiro. A recuperação de cafezais decadentes e o controle de plantas daninhas através da utilização da casca de café nas ruas de cafezais também são ações sugeridas e que demonstram excelentes resultados (EMBRAPA, 2016.).

SHANKARANAND e LONSANE (1994) demonstraram o potencial econômico do uso das cascas de café como substrato para a obtenção de ácido cítrico através de fermentação no estado sólido com *Aspergillus niger*. OLIVEIRA *et al.* (2009) apresentam uma rota química para a obtenção de carvão ativado usando como matéria-prima as cascas de café misturadas ao cloreto férrico (FeCl_3), cloreto de zinco (ZnCl_2) ou a uma mistura 1:1 de ambos os reagentes. De acordo com os autores, áreas superficiais acima de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ foram obtidas para os carvões ativados. ENOKIHARA *et al.* (2015) realizaram experimentos de remoção do corante violeta reativo 5 utilizando bagaço de cana de açúcar e casca de café como adsorventes. As biomassas, ambas de tamanho entre 0,297 mm a 0,500 mm, foram ativadas - irradiadas a 100 kGy seguida de tratamento com peróxido de hidrogênio em meio básico.

Na literatura técnica também podem ser encontrados uma vasta gama de exemplos de usos de diversos materiais ligno-celulósicos em polímeros. Por exemplo, compósitos de PP /

serragem⁷ foram preparados em uma larga faixa de composições em um misturador interno por DÁNYÁDI *et al.* (2007). A adesão interfacial foi modificada pela introdução de polipropilenos graftizados com anidrido maleico com diferentes massas molares e funcionalidades. Por sua vez, NAGARAJAN *et al.* (2013) apresentaram o potencial uso de materiais ligno-celulósicos derivados de resíduos agrícolas tais como talos de soja, hastes de milho, palhas de trigo e gramineas perenes (*Panicum virgatum* e *Miscanthus*) como materiais de reforço em compósitos de engenharia. Os autores avaliaram o efeito da incorporação de 30% das diferentes fibras ligno-celulósicas em matrizes poliméricas biodegradáveis – poli(3-hidróxibutirato-co-3-hidróxivaleato) (PHBV) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT).

ALVAREZ *et al.* (2004) prepararam compósitos biodegradáveis baseados em misturas de derivados de celulose / amido reforçados com fibras de sisal. De acordo com os autores, a incorporação das fibras à matriz polimérica promove significativa melhora na resistência à fluência dos compósitos. XU *et al.* (2011) avaliaram o efeito do tratamento químico interfacial e do teor de carga na resistência à fluência de compósitos de polietileno de alta densidade / fibras de bambu. Por sua vez, OJHA *et al.* (2014) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi contendo cascas de coco e cascas de *Limonia acidissima*⁸ (maçã de madeira - *wood apple*).

NUÑEZ *et al.* (2003) analisaram o desempenho de diferentes compósitos de PP / serragem quando submetidos a diferentes modificações na interface carga/matriz termoplástica. A serragem foi incorporada na matriz após esterificação com anidrido maleico ou sem qualquer modificação, mas com adição de um agente compatibilizante (copolímero de anidrido maleico-polipropileno). JULSON *et al.* (2004) avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno ou polietileno com fibras de pinheiros, a gramínea *Andropogon gerardi*⁹, cascas

⁷**Serragem** é o resíduo de madeira ou rochas, quando esses são serrados, ou seja, divididos em partes menores. A serragem é normalmente o excedente de trabalhos manuais com madeira e costuma ser constituída por pequenas lascas ou pó de madeira acumulados na zona de trabalho. Em inglês os termos *sawdust* e *wood flour* são encontrados em trabalhos técnicos (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Serragem>).



8

Limonia é um gênero botânico pertencente à família Rutaceae.



⁹*Andropogon gerardi* é uma gramínea alta da família *Poaceae*. São espécies tolerantes a uma grande variedade de solos e nativas em diversas regiões da América do Norte. Em trabalhos técnico são comumente chamadas, em inglês, de *big blue stem* (Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Andropogon_gerardi).

de soja ou grãos secos do processo de destilação de bebidas. Por sua vez, BROSTOW *et al.* (2016) investigaram o reforço de polietileno de alta densidade (HDPE) com serragem modificada pela aplicação de agentes de acoplamento do tipo silano. O 3-metacriloxipropil-trimetóxi-silano (3MPS) foi aplicado de forma convencional e combinado a sílica por um processo sol-gel.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Nesta Dissertação foram utilizadas como matérias-primas básicas o polipropileno (PP) e as cascas de café.

O polipropileno (homopolímero – H 501HC) utilizado neste trabalho foi doado gentilmente pela empresa Braskem em forma de *pellets*. Suas propriedades são apresentadas na Tabela 1.

De acordo com o fabricante, o índice de fluidez do PP escolhido é de 3,5 g/10 min (ASTM D1238 – condições: 230°C, 2,16 kg), sendo que o H 501HC é um homopolímero de baixo índice de fluidez especialmente desenhado para aplicações que necessitam elevadíssima rigidez com boa processabilidade. O produto apresenta excelente resistência química e propriedades de barreira e é destinado a fabricação de peças termoformadas¹⁰ de elevada rigidez (BRASKEM, 2016.).

¹⁰O processo *vacuum forming* ou termoformagem alia a precisão técnica ao baixo custo na confecção dos moldes e na própria moldagem das peças. Por tais características a termoformagem pode ser utilizada para produção de quantidades grandes ou pequenas, mas que exigem precisão, beleza, durabilidade, resistência e opções de design. O perfeito balanceamento entre calor e poder de sucção durante o processo de moldagem dão as peças termoformadas precisão nos dimensionais e ótima qualidade no acabamento, quer sejam peças de alto ou baixo relevo. As peças são moldadas nas mais variadas cores e textura em resinas como poliestireno (PS), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), ABS e PET. Os moldes são desenvolvidos de acordo com as necessidades e incorporam soluções como: cantos com ângulos retos, inclinados ou arredondados; encaixes para empilhamento, aletas para ventilação, sistemas de encaixe e travamento para peças, aplicação de logotipos, etc. (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Termoformados>).

Tabela 1 - Propriedades do PP (H 501HC) de acordo com informações do fabricante

Propriedade	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1 %	D 790	MPa	1800
Resistência a Tração	D 638	MPa	37
Alongamento no Escoamento	D 638	%	8
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	107
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	105
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	62
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	160

Fonte: BRASKEM, 2016.

As cascas de café foram adquiridas junto ao representante da empresa Café Porto Novo Ltda., localizada em Cordeiro, região serrana do Rio de Janeiro. A empresa importa o café do estado de Minas Gerais e conduz o seu beneficiamento em suas instalações.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação das cascas de café

A fim de tornar possível a adição das cascas de café (CC) na resina termoplástica, as cascas de café foram moídas em moinho de bolas inicialmente em dois intervalos de tempo – 24 horas e 72 horas. Em seguida, o material moído foi peneirado, de forma manual, em peneira com abertura de 100 mesh (150 µm).

As distribuições granulométricas das amostras de cascas de café foram obtidas através do equipamento Hydro 2000 Master Sizer – Malvern Instruments® (Figura 5), o qual encontra-se no Laboratório de Biomateriais (IPRJ/UERJ). Para promover a separação dos aglomerados, o fluido dispersante utilizado foi água destilada.

Figura 5 - Equipamento de análise de distribuição granulométricas



Fonte: O autor, 2016.

O funcionamento do aparelho é baseado na emissão de feixes de raio laser sobre as partículas da amostra. O ângulo da luz refratada é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Assim, partículas pequenas terão desvios maiores em comparação às partículas maiores. Com isso, o resultado da análise granulométrica é obtido em um tempo rápido, com reprodutibilidade, alta precisão e o próprio programa do equipamento gera curvas gaussianas em função do volume e tamanho de partícula (FRANÇA; COUTO, 2007).

O uso do dispersante é para promover a separação dos aglomerados de partículas, evitando erros nas medidas de tamanho (FRANÇA; COUTO, 2007).

2.2.2 Preparação dos compósitos e corpos de prova

O polipropileno puro e os diferentes compósitos de polipropileno e cascas de café (PP / CC), após *pesagem* das concentrações pré-determinadas (Tabela 2), foram processados em uma extrusora monorosca, modelo AX-35, do fabricante AX Plásticos Máquinas Técnicas (Figura 6).

As cascas de café foram previamente secas em estufa com circulação de ar a 80°C durante 1 hora, a fim de se retirar a unidade presente

Os parâmetros de processamento escolhidos com base na literatura foram: velocidade de rotação da rosca de 100 rpm; perfil de temperatura, desde a zona de alimentação até a zona de dosagem, de 180/190/200/210/220°C. Para melhorar a dispersão, as misturas com diferentes

teores de CC foram processadas duas vezes consecutivas. Os extrusados do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC foram resfriadas em água e, posteriormente, granuladas em máquina peletizadora.

Tabela 2 - PP puro e os diferentes compósitos PP / CC preparados

Amostra	Porcentagem em massa de PP	Porcentagem em massa de CC
PP	100%	0
PP / 5% CC	95%	5%
PP / 15% CC	85%	15%
PP / 25% CC	75%	25%
PP / 30% CC	70%	30%
PP / 35% CC	65%	35%

Fonte: O autor, 2016.

Figura 6 - Extrusora monorosca



Fonte: O autor, 2016.

Os compósitos, em formato de pellets, foram previamente secos e, posteriormente injetados em moldes contendo cavidades com as dimensões específicas dos corpos de prova destinados aos ensaios mecânicos de tração e impacto.

Uma injetora Arburg, modelo Allrounder 270 S (400 – 170) (Figura 7) foi utilizada. Os parâmetros escolhidos foram: perfil de temperatura de 200/190/180/170/160°C; pressão de injeção de 800 bar; e, velocidade de injeção de 30 cm/s. O tempo permitido de resfriamento no molde foi de 30 segundos. O equipamento encontra-se no Laboratório de Apoio Tecnológico (IMA/UFRJ).

Figura 7 - Injetora Arburg, modelo Allrounder 270 S (400 - 170)



Fonte: O autor, 2016.

2.2.3 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) usando-se uma Máquina de Ensaio Universal, Shimadzu AG-X Plus (Figura 8).

Figura 8 - Máquina de Ensaio Universal



Fonte: O autor, 2016.

As amostras foram analisadas após condicionamento a uma temperatura média de 21°C e umidade relativa do ar em torno de 50% durante 48h.

Os parâmetros escolhidos para o ensaio foram: velocidade de afastamento das garras de 10 mm/min; e, célula de carga de 5 kN. Para o PP puro e para cada um dos diferentes compósitos PP / CC foram ensaiados no mínimo 10 corpos de prova do tipo I - norma ASTM D638. Os resultados do ensaio de resistência à tração foram avaliados com auxílio do programa OriginPro 8TM®.

2.2.4 Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) utilizando um ensaio do tipo Izod. O equipamento CEAST 9050 (Figura 9) foi empregado. Pelo menos dez corpos de prova de PP puro e de cada diferente compósito PP / CC foram ensaiados conforme a norma ASTM D256. Um martelo com energia máxima de 0,5 J foi usado.

As amostras foram analisadas após condicionamento a uma temperatura média de 21°C e umidade relativa do ar em torno de 50% durante 48 horas.

Figura 9 - Equipamento usado no ensaio de impacto



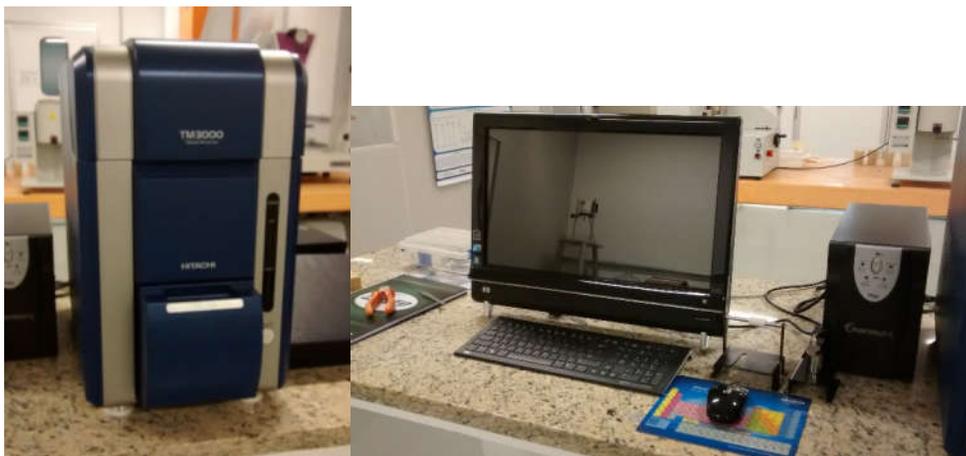
Fonte: O autor, 2016.

2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície das cascas de café, antes e após a moagem, assim como a morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC, após o ensaio de resistência ao impacto, foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM3000 (Figura 10).

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

Figura 10 - MEV usado na análise morfológica



Fonte: O autor, 2016.

2.2.6 Análise térmica

O comportamento térmico do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC, assim como da casca de café moída e peneirada, foi avaliado através da análise termogravimétrica (TGA / DTG) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

O equipamento usado da marca Perkin Elmer, modelo STA-6000 Simultaneous Thermal Analyzer, capaz de realizar em um mesmo teste as análises de TGA/DTG e DSC, encontra-se no Laboratório de Biomateriais (IPRJ / UERJ). Na Figura 11 há uma ilustração do equipamento.

Os termogramas gerados pelas análises de TGA/DTG e DSC foram interpretados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, instalado no próprio equipamento.

Figura 11 - Equipamento usado na análise térmica



Fonte: O autor, 2016.

As condições escolhidas para a análise termogravimétrica (TGA/DTG) e para a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram:

- Atmosfera: atmosfera oxidativa (ar sintético) com fluxo de ar de 20 mL/min;
- Taxa de aquecimento: 3°C/min, 5°C/min e 10°C/min nos estudos de cinética de degradação do PP puro e dos compósitos PP / CC; somente a taxa de 15°C/min na avaliação do comportamento térmico das cascas de café;
- Material do cadinho ou porta amostra: porcelana, cadinho disponível para o modelo de equipamento usado;
- Quantidade de amostra: entre 10,000 e 15,000 mg
- Faixa de varredura de temperatura: 30°C – 700°C

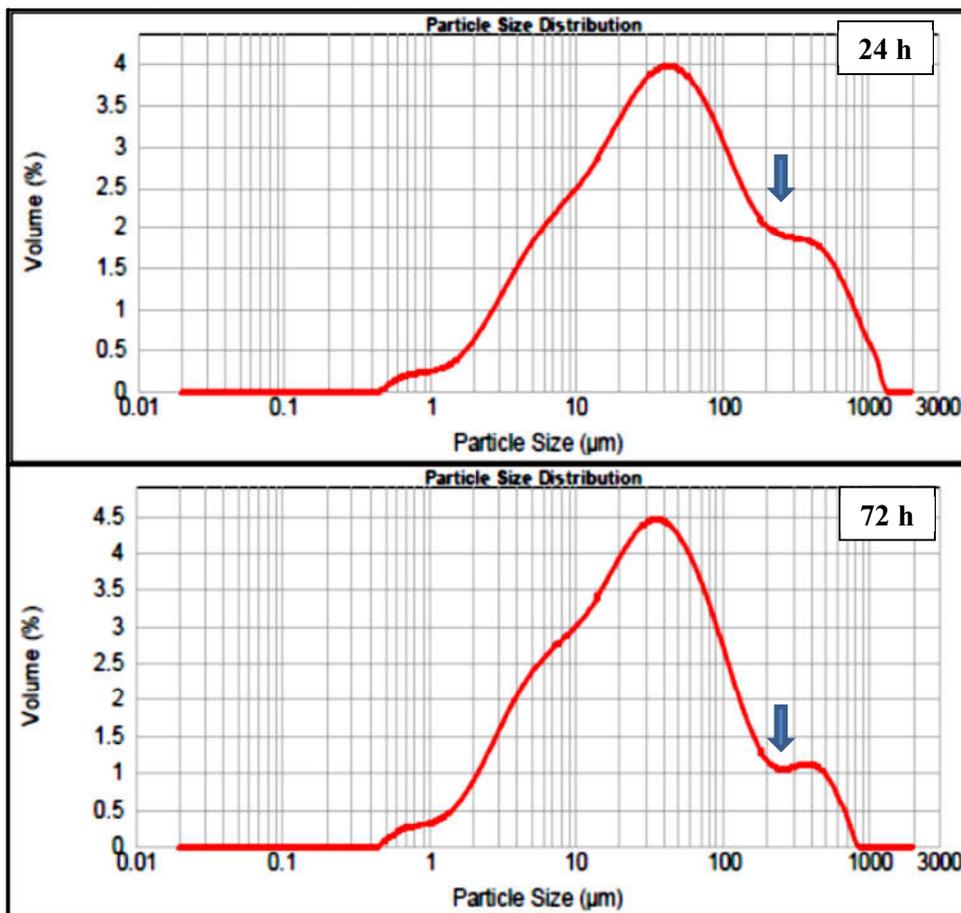
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das cascas de café

As cascas de café (CC) obtidas junto ao representante da empresa Café Porto Novo Ltda. não encontravam-se em condições de uso direto. Desta forma, conforme mencionado no item 2.2.1, as mesmas foram preparadas, ou seja, moídas em moinho de bolas e, posteriormente, peneiradas, de forma manual, em peneira com abertura de 100 mesh.

Dois tempos de moagem foram selecionados previamente - 24 h e 72 h. Na Figura 12 são dispostas as curvas de distribuição granulométrica, obtidas através do equipamento Hydro 2000 Master Sizer, para as amostras moídas e peneiradas.

Figura 12 - Curvas de distribuição granulométricas das cascas de café moídas e peneiradas – tempos de moagem: 24 h e 72 h

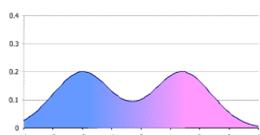


Fonte: O autor, 2016.

A distribuição de tamanho de partículas é uma importante característica das cargas utilizadas na indústria de materiais poliméricos. Uma determinada carga pode possuir uma elevada percentagem de partículas de pequena dimensão, mas a existência de uma pequena percentagem de partículas grosseiras é o suficiente para comprometer a sua qualidade. Em geral, em cargas de boa qualidade, o percentual de partículas com dimensões “degradantes” (> 10 μm) não deve exceder a 0,2% (CTB, 2016.).

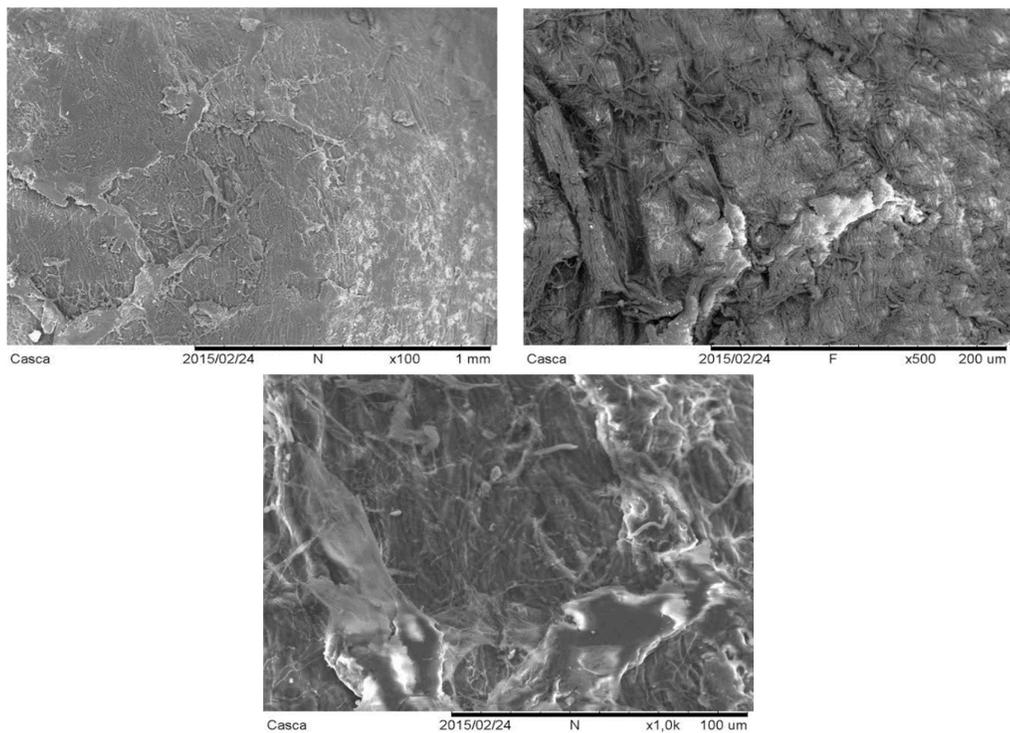
Através da Figura 12 pode ser observado o efeito do tempo de moagem na distribuição granulométrica do material celulósico. Conforme indica a seta, um maior tempo de moagem permite não apenas uma melhor separação nas faixas de tamanho de partícula, mas também evidencia uma distribuição que tende ao caráter polimodal¹¹. Além disso, o tamanho médio de partícula alcançado para a moagem em 72 h (entre 20 e 30 μm) é ligeiramente inferior ao tamanho médio alcançado para a moagem em 24 h (entre 30 e 40 μm). Consequentemente, nesta Dissertação, a moagem por 72 h foi selecionada como a metodologia de tratamento mais adequada para a carga CC.

Nas Figuras 13 e 14 são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as cascas de café antes e após a moagem por 72 h, respectivamente.



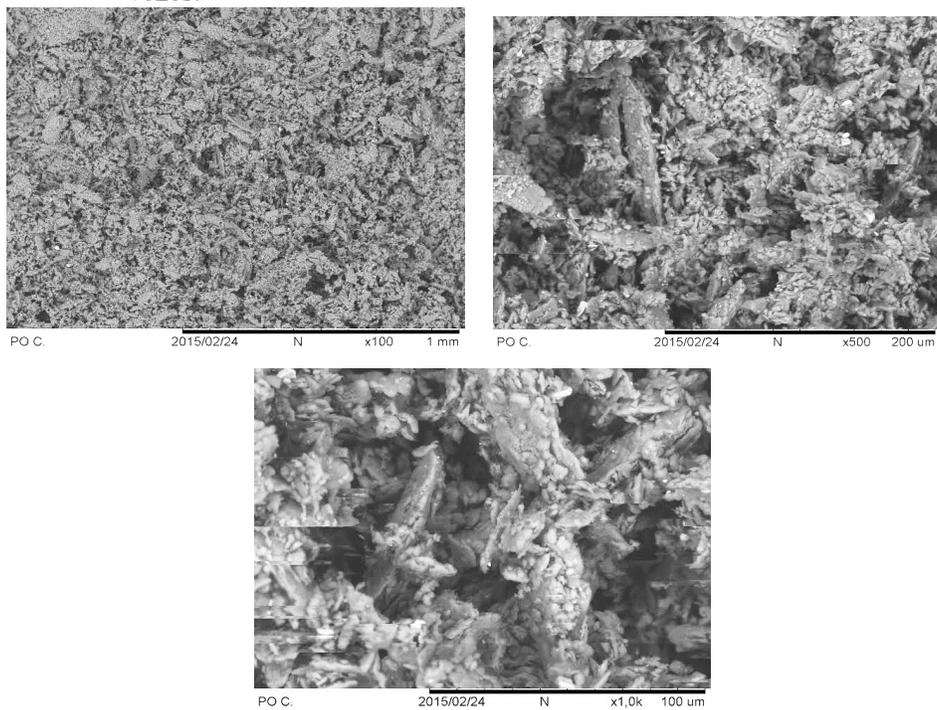
¹¹Em estatística, uma **distribuição bimodal** é uma distribuição de probabilidade contínua com duas modas diferentes. Estas aparecem como picos distintos (máximo local) na função de densidade de probabilidade. Neste tipo de distribuição, não existe a simetria que ocorre no caso da **distribuição normal gaussiana**, e a curva apresenta **dois máximos**. No caso de curvas “**polimodais**”, há um maior número de **picos de máximos** (Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Distribuicao_bimodal).

Figura 13 - Micrografias obtidas por MEV para as cascas de café antes da moagem. Amostras sem metalização. Aumentos de 100, 500 e 1000 vezes.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV das cascas de café moídas por 72 h e peneiradas. Amostras sem metalização. Aumentos de 100, 500 e 1000 vezes.



Fonte: O autor, 2016.

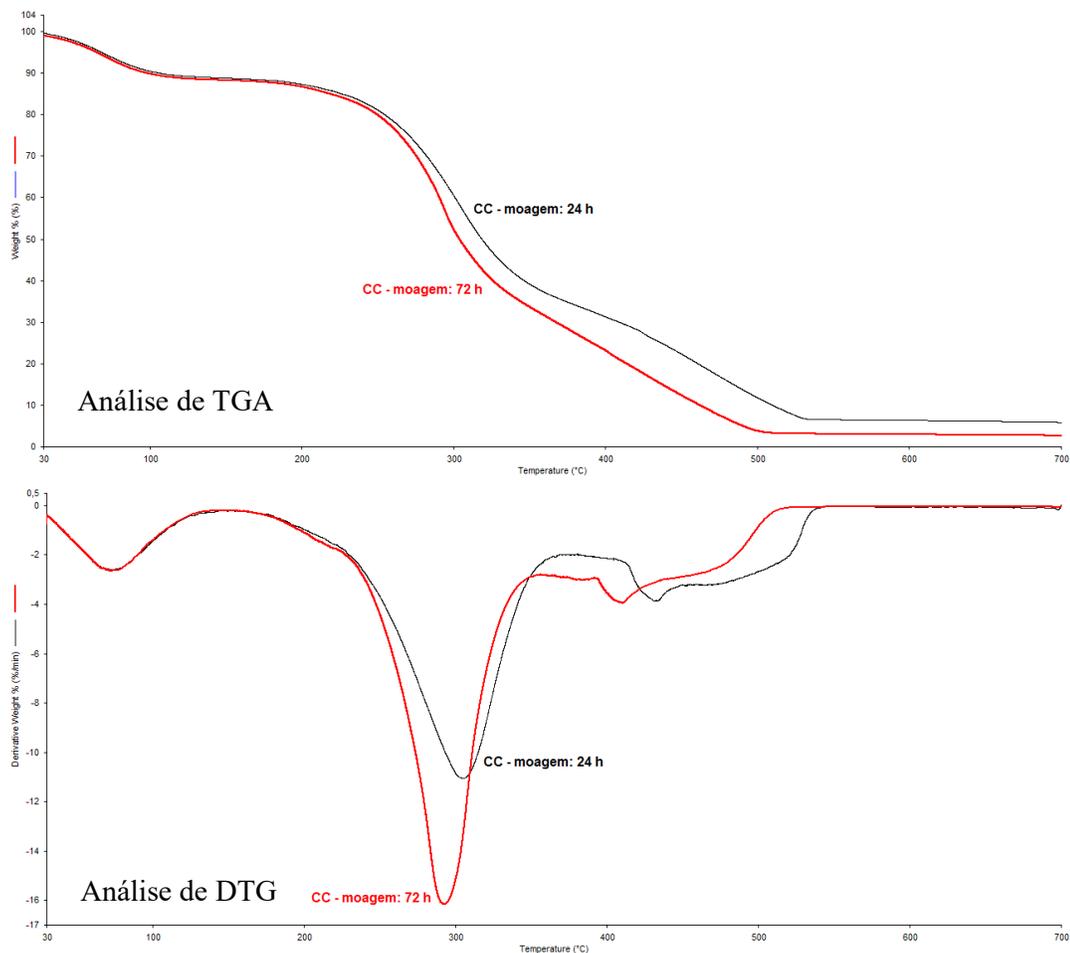
A Figura 13 apresenta a superfície das cascas de café como uma estrutura heterogênea e compacta, onde as fibrilas características de materiais ligno-celulósicos tornam-se visíveis, em aumento de 1.000 vezes, mostrando-se emaranhadas. Na Figura 14, após a moagem das cascas e peneiramento, já há uma considerável distribuição de tamanho de partículas. Além da heterogeneidade de tamanhos, as cascas moídas exibem tendência à formação de variados aglomerados e, em meio a estes, também aparecem pequenos pedaços de fibrilas partidas.

Análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma variação de temperatura controlada. São dois os modos comumente usados (DENARI; CAVALHEIRO, 2012): (i) TGA isométrica, na qual a massa da amostra é medida em função do tempo mantendo-se a temperatura constante; e, (ii) TGA dinâmica, na qual a massa de amostra é submetida a uma taxa de variação constante de temperatura, enquanto uma balança monitora sua massa.

Os estudos da pirólise, gaseificação ou combustão de um material podem ser realizados em função da atmosfera escolhida na análise termogravimétrica, pois na termogravimetria a atmosfera pode ser controlada em: oxidativa (ar ou oxigênio), inerte (nitrogênio ou argônio), corrosiva (dióxido de enxofre) ou pressão reduzida (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Na Figura 15 estão representadas as curvas obtidas pela análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) das cascas de café moídas (tempo de moagem de 24 h e 72 h) e peneiradas.

Figura 15 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) para as cascas de café moídas e peneiradas. Atmosfera: ar sintético. Taxa: 15°C/min. Faixa: 30 – 700°C. Massas: 17,575 mg para CC – moagem: 24 h; 21,162 mg para CC – moagem: 72 h.



Fonte: O autor, 2016.

Baseado na Figura 15, a Tabela 3 resume os eventos térmicos observados para as cascas de café moídas em tempos diferenciados e peneiradas.

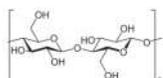
Tabela 3 - Eventos térmicos verificados, em atmosfera de ar sintético, nas curvas de TGA / DTG para as cascas de café moídas (CC – 24 h e CC – 72 h) e peneiradas

Amostra	Eventos térmicos*			Perda de massa (%)*
	1º Estágio	2º Estágio	3º Estágio	
CC – 24 h	Pico: 71,3°C	Onset: 249,0°C	Onset: 341,8°C	1º Estágio: 11,564%
		Endset: 341,8°C	Endset: 533,3°C	2º Estágio: 51,248%
		Pico: 304,6°C	Pico: 431,3°C	3º Estágio: 30,097%
CC – 72 h	Pico: 70,6°C	Onset: 246,4°C	Onset: 326,9°C	1º Estágio: 11,755%
		Endset: 326,9°C	Endset: 505,3°C	2º Estágio: 54,899%
		Pico: 294,8°C	Pico: 403,4°C	3º Estágio: 29,082%

*Determinados com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1.

Fonte: O autor, 2016.

Pela análise dos dados de TGA / DTG, pode ser observado que as cascas demonstram três estágios bem definidos de perda de massa com o aquecimento em atmosfera oxidante (ar sintético). Além disso, a moagem por 72 h proporciona não apenas a ocorrência dos eventos térmicos em temperaturas mais baixas, mas também um menor residual de massa ao final do aquecimento. A biomassa vegetal é composta majoritariamente por três compostos principais com estruturas características: celulose¹², hemicelulose¹³ e lignina. A celulose é o principal



¹²A **celulose** (C₆H₁₀O₅)_n é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose), classificado como polissacarídeo ou carboidrato. É um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas (cerca de 33% da massa da planta), em combinação com a lignina, hemicelulose e pectina; não é digerível pelo homem, constituindo uma fibra dietética. Alguns animais, particularmente os ruminantes, podem digerir celulose com a ajuda de microrganismos simbióticos (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Celulose>).

¹³As **hemiceluloses** (literalmente: "meia celulose") são polissacarídeos. Junto com celulose, a pectina e as glicoproteínas formam a parede das células vegetais. As hemiceluloses referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, são amorfos e possuem massa molecular relativamente baixa. As hemiceluloses são divididas em pentosanas e hexosanas com fórmulas gerais (C₅H₈O₄)_n e (C₆H₁₀O₅)_n, respectivamente onde 'n' é o grau de polimerização. As pentosanas por hidrólise produzem pentoses (xilose e arabinose). As pentoses são monossacarídeos que apresentam em sua estrutura 5 átomos de

componente da parede celular vegetal e pode ser considerado um polímero de alto peso molecular formado basicamente por moléculas de glicose. A hemicelulose é um polissacarídeo ramificado de baixo peso molecular que acompanha a celulose na parede celular, dando origem a uma estrutura chamada de holocelulose¹⁴ (SILVA, 2012).

Ao contrário da celulose, a hemicelulose pode ser dissolvida em água. A lignina (fórmula molecular $C_9H_{10}(OH)_{0,9-1,7}$) é um polímero aromático de um sistema heterogêneo e ramificado, sem nenhuma unidade repetidora definida. É o elemento responsável por dar resistência à planta. A lignina é diretamente responsável pela geração de carvão vegetal a partir da pirólise de biomassas (SILVA, 2012).

Existe ainda um quarto grupo chamado de extrativos, que é um grupo de menor expressão, composto por substâncias aromáticas, alifáticas nitrogenadas, glicosídeos, terpenos, carboidratos e esteroides. São responsáveis, por exemplo, pelo cheiro, cor e resistência natural ao apodrecimento (SILVA, 2012).

Na Figura 16, SILVA (2012) apresenta para cada uma das principais estruturas da biomassa, as fases que compreendem o processo de degradação, bem como a faixa de temperatura correspondente. Na Figura são mostradas cinco etapas: A (secagem), B (transição vítrea/amacimento), C (despolimerização e recondensação), D (desvolatilização¹⁵ limitada e carbonização) e E (desvolatilização extensiva e carbonização). Podemos observar que a termodegradação

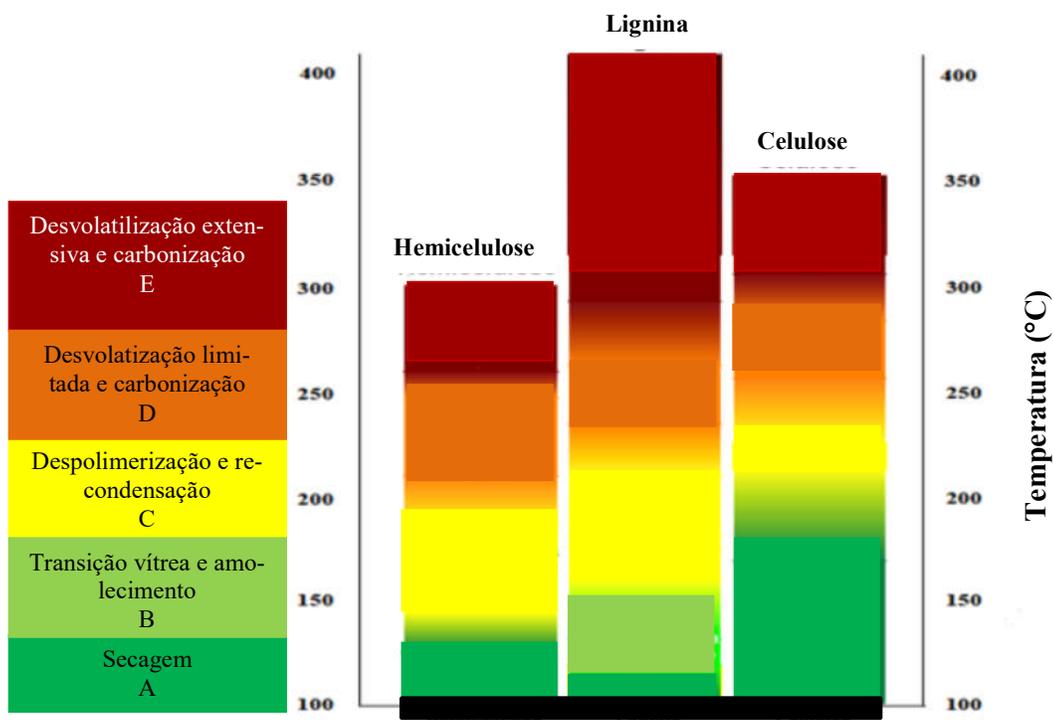
carbono. A hemicelulose é uma classe de diversos polissacarídeos, que, em parte, estão ligados por ligações de hidrogênio à celulose (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Hemicelulose>).

¹⁴A **holocelulose** é um termo designado para a celulose, em conjunto com os demais polissacarídeos da madeira, sendo os polissacarídeos não-celulósicos chamados de hemiceluloses. A obtenção de holocelulose em madeira, sem perda considerável de hemicelulose foi obtida pela primeira vez por Ritter e colaboradores, através de tratamentos alternados de cloração e extração alcalina em soluções alcoólicas. Nos processos de deslignificação da madeira por cloração, o clorito de sódio em meio ácido, à quente, libera dióxido de cloro, o qual por sua vez ataca a lignina para formar um produto solúvel. Os carboidratos são atacados em extensão limitada sob estas condições, e podem ser filtrados como holocelulose. (Fonte: <http://www.sbpnet.org.br/livro/62ra/resumos/resumos/2015.htm>)

¹⁵**Desvolatilização ou pirólise** (do Grego **pyr**, **pyrós** = fogo + **lýsis** = dissolução), em sentido restrito, é uma reação de análise ou decomposição que ocorre pela ação de altas temperaturas. Ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio. Entretanto, em sentido amplo, conceitua-se como pirólise todo e qualquer processo de decomposição ou de alteração da composição de um composto ou mistura pela ação de calor, nas condições acima descritas, como por exemplo a carbonização. Excetua-se talvez, as reações térmicas executadas em presença de catalisador, quando segundo certos autores, seriam melhor definidas como reações de reforma catalítica ou "cracking" catalítico. Este sistema é bastante utilizado pela indústria petroquímica e na fabricação de fibra de carbono. Outra aplicação da pirólise se dá no tratamento do lixo. O processo é auto-sustentável sob o ponto de vista energético, pois, a decomposição química pelo calor na ausência de oxigênio, produz mais energia do que consome (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Pirólise>).

dos principais compostos da biomassa tem comportamentos distintos. Nele a hemicelulose mostra-se mais instável começando o processo de despolimerização (etapa C) ao redor de 125°C. Já a lignina passa por uma fase chamada de transição vítrea (etapa B), onde verifica-se o amolecimento de sua estrutura, processo que ocorre em torno de 110 a 150°C. A lignina também apresenta uma ampla faixa de decomposição térmica (220 a 400°C) conforme mostrado na Figura 16. A celulose, por sua vez, apresenta o início da decomposição de sua estrutura a partir de 200°C e ocorre até em torno dos 350°C.

Figura 16 - Principais etapas do processo de termodegradação dos compostos da biomassa e suas faixas de temperatura



Fonte: Adaptado de SILVA, 2012.

Assim, com base na discussão de SILVA (2012), os seguintes eventos são sugeridos para a interpretação dos dados de TGA / DTG:

- 1ºEstágio: secagem das cascas de café moídas e peneiradas;
- 2ºEstágio: reações complexas que envolvem transição vítrea / amolecimento da lignina; despolimerização e recondensação; e, pirólise limitada e carbonização; e,

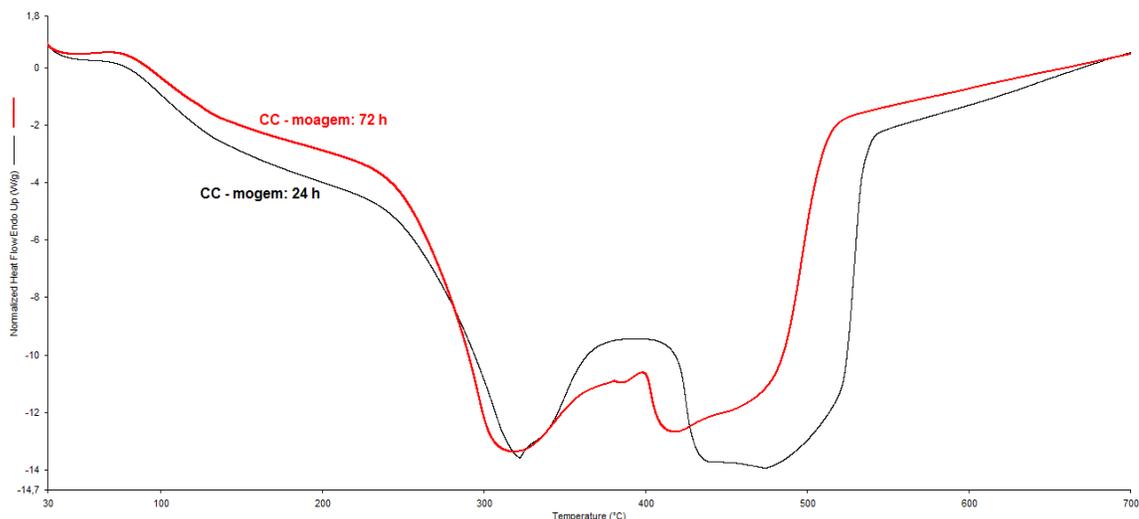
- 3ºEstágio: reações complexas com pirólise extensiva, carbonização e decomposição térmica de celulose e lignina.

A moagem por maior tempo das CC tornou não apenas a distribuição granulométrica e o tamanho médio de partícula mais apropriados para a incorporação na matriz de polipropileno, mas também houve um melhor aproveitamento energético durante a queima, pois existiu menor quantidade residual de amostra ao final do processo (aproximadamente 4,3%).

Para corroborar as observações anteriores, a Figura 17 apresenta as curvas de DSC associadas ao processo de degradação térmica das cascas de café (CC). Com auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, as curvas foram sobrepostas e a entalpia calculada – área entre a linha base e as curva de DSC.

De acordo com os cálculos experimentais: CC – moagem: 24 h, entalpia $\Delta H = - 18,2$ kJ/g; CC – moagem: 72 h, entalpia $\Delta H = - 15,4$ kJ/g.

Figura 17 - Curvas de DSC associadas ao processo de queima das cascas de café em atmosfera oxidante (ar sintético). Faixa: 30°C – 700°C



Fonte: O autor, 2016.

3.2 Propriedades mecânicas do PP puro e dos compósitos PP / CC

3.2.1 Ensaio de resistência à tração

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento (ℓ) como função da carga (P) (GARCIA *et al.*, 2000).

Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais. O ensaio de tração também é bastante utilizado como teste para o controle das especificações da entrada de matéria-prima (GARCIA *et al.*, 2000).

Entre os principais parâmetros obtidos a partir do ensaio de tração temos: **o módulo de elasticidade (E), o limite de resistência à tração (σ_u) e o limite de escoamento (σ_e)**. Os resultados fornecidos pelo ensaio são fortemente influenciados pela temperatura, pela velocidade de deformação, pela anisotropia do material, pelo tamanho de grão, pela porcentagem de impurezas, bem como pelas condições ambientais (GARCIA *et al.*, 2000).

Na Tabela 4 estão resumidos os dados experimentais obtidos a partir do ensaio de tração para o PP puro e para os diferentes compósitos de PP / CC.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração para o PP puro e para as diferentes composições de PP / CC

Composição	Módulo de elasticidade (E), MPa	Tensão no escoamento* (σ_e), Mpa	Tensão máxima** (σ_u), MPa
PP	1724 ± 42	28,5 ± 0,4	34,7 ± 0,5
PP / 5% CC	1782 ± 37	27,7 ± 0,4	32,7 ± 0,3
PP / 15% CC	1806 ± 24	26,4 ± 0,3	30,0 ± 0,4
PP / 25% CC	1825 ± 22	25,1 ± 0,3	27,8 ± 0,4
PP / 30% CC	1875 ± 27	24,8 ± 0,3	26,2 ± 0,6
PP / 35% CC	1908 ± 25	24,4 ± 0,4	25,5 ± 0,6

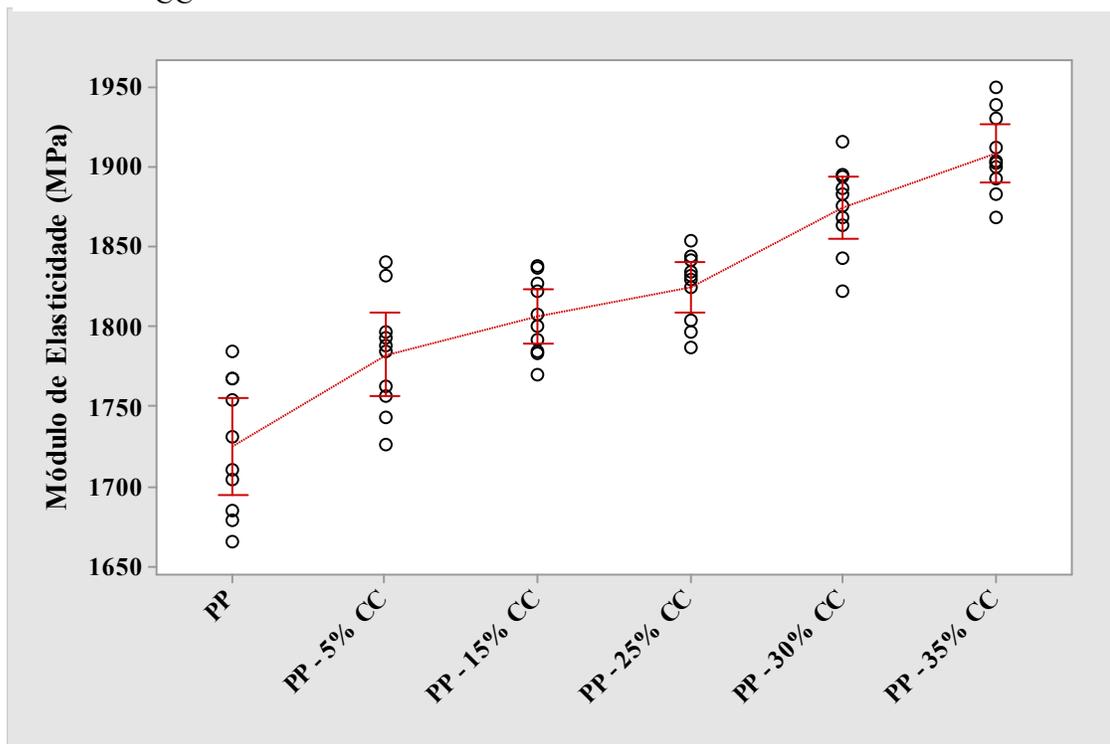
*Limite de escoamento, segundo GARCIA *et al.*, 2000; **Limite de resistência à tração, segundo GARCIA *et al.*, 2000

Fonte: O autor, 2016

O **módulo de elasticidade (E)** fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura. É determinado pelo quociente da tensão convencional pela deformação convencional ou alongamento específico na região linear do diagrama tensão-deformação (GARCIA *et al.*, 2000).

Na Figura 18, os dados obtidos para o parâmetro **E**, resumidos na Tabela 4, são apresentados em representação gráfica apropriada.

Figura 18 - Módulo de elasticidade (E) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC



Fonte: O autor, 2016.

Através da Figura 18 pode ser observado que há uma tendência contínua e quase linear ao aumento do módulo de elasticidade do polipropileno à medida que teores crescentes de cascas de café, moídas e peneiradas, são incorporadas na matriz termoplástica.

A análise de variância ANOVA¹⁶ de um fator foi aplicada aos dados experimentais de módulo de elasticidade com auxílio dos programas Minitab 17.0TM® e SigmaPlot 12.0TM®. Em um nível de confiança de 95%, a comprovação da distribuição normal dos dados experimentais

¹⁶Análises ANOVA testam a importância de um ou mais fatores comparando as médias das variáveis de resposta em diferentes níveis dos fatores. A hipótese nula afirma que todas as médias das populações (médias dos níveis dos fatores) são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente. Para efetuar uma ANOVA, é necessário haver uma variável de resposta contínua e pelo menos um fator categórico com dois ou mais níveis. As análises de ANOVA exigem dados de populações aproximadamente normalmente distribuídas com variâncias iguais entre fatores. Entretanto, os procedimentos de ANOVA funcionam bem mesmo quando a pressuposição de normalidade é violada, exceto quando uma ou mais distribuições são altamente assimétricas ou quando as variâncias são muito diferentes. Transformações do conjunto de dados original podem corrigir essas violações. Por exemplo, você planeja um experimento para avaliar a durabilidade de quatro carpetes experimentais. Você coloca uma amostra de cada tipo de carpete em dez residências e mede a durabilidade após 60 dias. Como você está examinando um fator (tipo de carpete), você usa uma análise ANOVA com um fator (Fonte: <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/anova/basics/what-is-anova>).

(*valor-p*¹⁷ de 0,777) foi obtida através do teste de Shapiro-Wilk ou S-W¹⁸. Após a validação da igualdade de variância dos dados experimentais entre os fatores (*valor-p* = 0,113 para o teste de Levene¹⁹), o procedimento de Holm-Sidak²⁰ foi escolhido como método de comparação múltipla em um nível de confiança de 95%.

De acordo com o *teste post hoc* de Holm-Sidak, os módulos de elasticidade dos compósitos PP /5% CC e PP / 15% CC não diferem do ponto de vista estatístico. De igual maneira, também há equivalência entre os valores experimentais encontrados para **E** quando as os compósitos PP / 15% CC e PP / 25% CC são comparados. Logo, embora a adição de CC ao polipropileno aumente o valor de **E** em relação ao termoplástico puro, este incremento na propriedade só se faz expressivo acima de 25% de CC.

¹⁷Na estatística clássica, o **valor-p**, *p-value* ou *nível descritivo*, é a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema que aquela observada em uma amostra, sob a hipótese nula. Por exemplo, em testes de hipótese, pode-se rejeitar a hipótese nula a 5% caso o *valor-p* seja menor que 5%. Assim, uma outra interpretação para o *valor-p*, é que este é menor nível de significância com que não se rejeitaria a hipótese nula. Em termos gerais, um *valor-p* pequeno significa que a probabilidade de obter um valor da estatística de teste como o observado é muito improvável, levando assim à rejeição da hipótese nula. Em um teste clássico de hipóteses, são definidas duas hipóteses, a *nula* (H_0) e a *alternativa* (H_A). Em muitas aplicações da estatística, convencionou-se definir a hipótese alternativa como a hipótese formulada pelo pesquisador, enquanto a hipótese nula é o seu complemento. A princípio, a hipótese nula é considerada a verdadeira. Ao confrontarmos a hipótese nula com os achados de uma amostra aleatória tomada de uma população de interesse, verifica-se a sua plausibilidade em termos probabilísticos, o que nos leva a rejeitarmos ou não H_0 . Se não rejeitamos H_0 , tomamo-la como verdadeira; caso contrário, tomamos H_A como verdadeira. No entanto, por utilizarmos nesta tomada de decisão uma amostra (uma parte da população) e não a população inteira, podemos cometer dois tipos de erro. Cometemos um erro tipo I quando rejeitamos H_0 e H_0 é verdadeira, e cometemos um erro tipo II quando não rejeitamos H_0 e H_0 é falsa. A probabilidade de cometermos um erro tipo I é chamada de *nível de significância*, denotado pela letra grega α . O nível de significância é geralmente determinado pelo pesquisador antes da coleta dos dados. Em muitas aplicações da estatística, o nível de significância é tradicionalmente fixado em 0,05. Com base nestes conceitos, podemos definir o *valor-p* como a menor escolha que teríamos feito para o nível de significância, de forma que rejeitaríamos H_0 . Por exemplo, vamos supor que o nível de significância foi fixado em $\alpha = 0,05$. Um *valor-p* igual a 0,20 indica que nós teríamos rejeitado H_0 se tivéssemos escolhido um nível de significância de 0,20, ao menos. Como escolhemos $\alpha = 0,05$, não rejeitamos H_0 . Isto leva a uma regra simplista, mas usual, onde rejeitamos H_0 se o *valor-p* é menor que α e não rejeitamos H_0 caso contrário (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Valor-p>).

¹⁸Em estatística, os **testes de normalidade** são usados para determinar se um conjunto de dados de uma dada variável aleatória, é bem modelada por uma distribuição normal ou não, ou para calcular a probabilidade da variável aleatória subjacente estar normalmente distribuída. Mais precisamente, os testes são uma forma de seleção de modelos, e podem ser interpretados de várias maneiras, dependendo de como cada um interpreta as probabilidades (Fonte: <http://www.portalaction.com.br/inferencia/64-teste-de-shapiro-wilk>).

¹⁹O **teste de Levene** permite-nos averiguar da homogeneidade das variâncias. Na teoria da probabilidade e na estatística, a **variância** de uma variável aleatória ou processo estocástico é uma medida da sua dispersão estatística, indicando "o quão longe" em geral os seus valores se encontram do valor esperado (Fonte: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Variância>).

²⁰Quando os resultados da Análise de Variância (ANOVA) levam à rejeição da hipótese nula, que representa a afirmação de que todas as médias (tratamentos) são iguais, temos evidências de que as médias entre os níveis diferem significativamente. Assim, é necessário usar **testes post hoc** para identificar quais pares de médias de tratamentos diferem significativamente entre si, haja vista que a ANOVA apenas identifica diferença(s) significativa(s), não onde essa(s) diferença(s) se encontra(m) (Fonte: <http://www.portalaction.com.br/anova/teste-de-comparacoes-multiplas>).

O escoamento é entendido como um fenômeno localizado, que se caracteriza por um aumento relativamente grande na deformação, acompanhado por uma pequena variação na tensão. Pode ser nítido na curva tensão-deformação ou imperceptível. A principal tensão definida na região de escoamento é σ_e , **limite de escoamento**, que é a máxima tensão atingida na região de escoamento (GARCIA *et al.*, 2000).

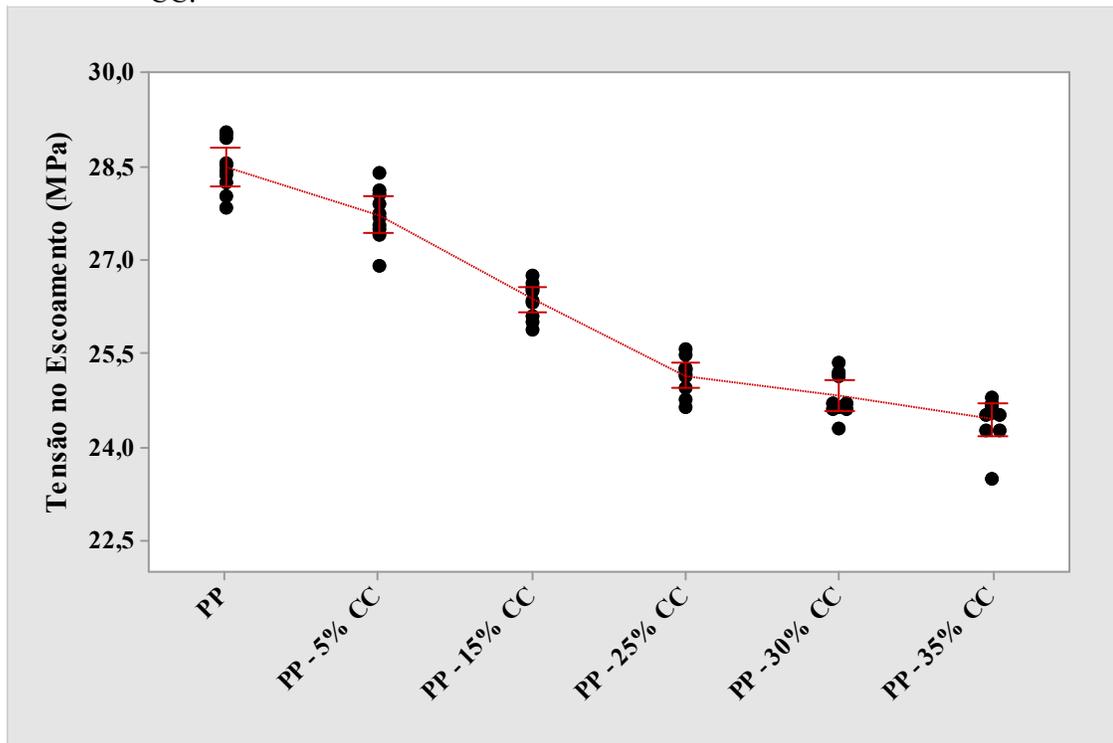
Após o escoamento, o material entra na região plástica do diagrama tensão-deformação, que é caracterizada pela presença de deformações permanentes no corpo de prova. Para materiais de alta capacidade de deformação, o diagrama tensão-deformação apresenta variações relativamente pequenas na tensão, acompanhadas de grandes variações na deformação. Nessa região, pode-se determinar uma série de características do material ensaiado como, por exemplo, o **limite de resistência à tração** (σ_u) – tensão correspondente ao ponto de máxima carga atingida durante o ensaio, igual à carga máxima dividida pela área inicial do corpo de prova. Após este ponto, tem início a fase de ruptura, caracterizada por uma rápida redução local da seção de fratura (fenômeno de estrição) (GARCIA *et al.*, 2000).

Nas Figuras 19 e 20, os dados obtidos para a **tensão no escoamento** (σ_e) e a **tensão máxima** (σ_u), resumidos na Tabela 4, são apresentados em representação gráfica apropriada.

Através das Figuras 19 e 20, pode ser observado que a presença de CC na matriz termoplástica reduz gradativamente tanto σ_e quanto σ_u , embora para este último o decréscimo seja mais acentuado à medida que o teor de carga aumenta, particularmente até 30% de CC.

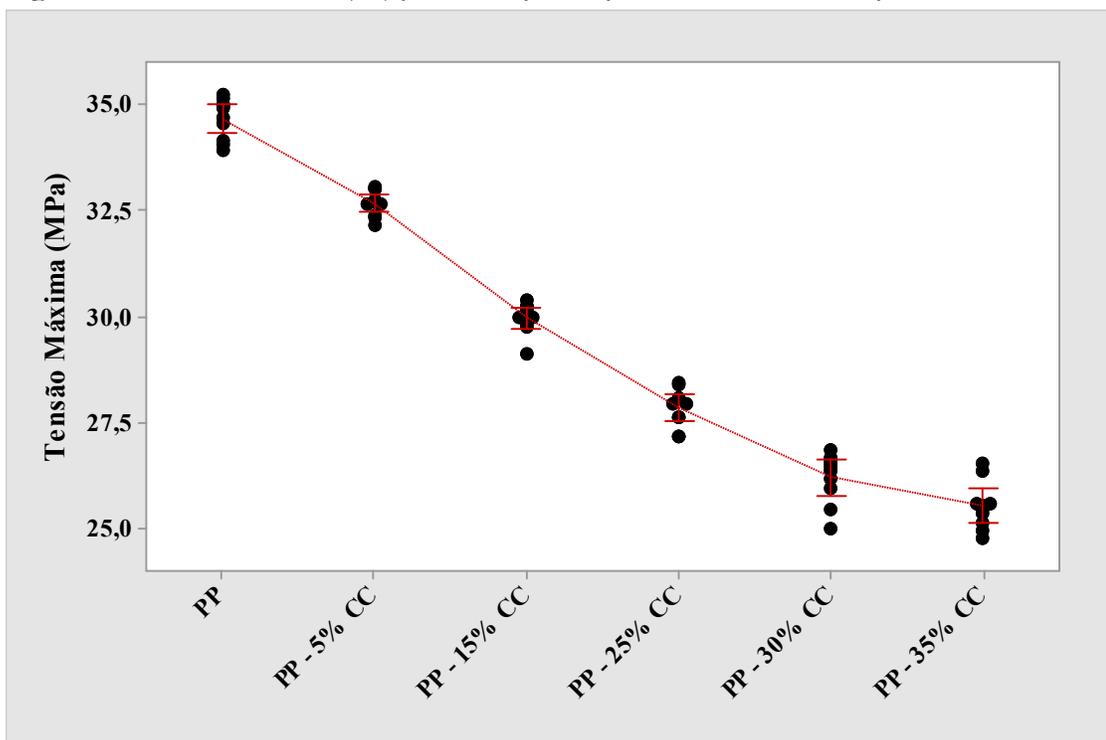
A fim de melhor compreender os valores experimentais obtidos, o procedimento de análise ANOVA foi novamente implementado com auxílio dos programas Minitab 17.0TM® e SigmaPlot 12.0TM®.

Figura 20 - Tensão no escoamento (σ_e) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 19 - Tensão máxima (σ_u) para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.



Fonte: O autor, 2016.

Em um nível de confiança de 95%, a comprovação da distribuição normal dos dados experimentais tanto para σ_e quanto para σ_u foi validada através do teste de Shapiro-Wilk ou S-W - *valor-p* de 0,459 e 0,376, respectivamente. Da mesma forma, a igualdade de variância dos dados experimentais entre os fatores também foi validada - teste de Levene: σ_e , *valor-p* de 0,843; σ_u , *valor-p* de 0,599.

Assim, o procedimento de Holm-Sidak foi escolhido como método de comparação múltipla em um nível de confiança de 95%. De acordo com *teste post hoc* selecionado, as seguintes conclusões foram possíveis:

- Para σ_e , a redução na propriedade é progressiva até a adição de 30% de cascas de café. Os compósitos PP / 30% CC e PP / 35% CC não apresentam diferença estatística significativa, em nível de confiança de 95%, entre os valores experimentais determinados; e,
- Para σ_u , o decréscimo na propriedade é contínuo, ou seja, a adição de crescentes teores de cascas de café traz um efeito adverso no desempenho do compósito, pois, dentro da faixa investigada de porcentagens de CC, os dados experimentais mostram-se estatisticamente diferentes para um nível de 95% de confiança.

De acordo com RABELLO (2000), as cargas (*fillers*) aumentam a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, e, geralmente, podem ser classificadas em: *cargas fibrosas*, que possuem uma elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo); e, *cargas não fibrosas ou particuladas*, que podem ser em forma de escamas ou de partículas mais ou menos anisométricas. De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como: *cargas ativas ou reforçantes*; e, *cargas inertes ou enchimento*.

Em geral, o uso de cargas inertes altera da seguinte forma as propriedades dos polímeros: maior estabilidade dimensional; menor retração de moldagem; menor dependência das propriedades com a temperatura; maior rigidez; maior dureza; maior densidade; maior HDT; acabamento superficial inferior; menor resistência à tração; menor fluência; e, menor custo. Por outro lado, as cargas reforçantes apresentam um custo superior, melhoram a resistência à tração e, no caso de cargas fibrosas, tornam o produto anisotrópico, como resultado da orientação preferencial das fibras (RABELLO, 2000).

O grau de reforço, ou seja, melhora no comportamento mecânico do compósito, depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula. Este grau pode ser avaliado qualitativamente em um compósito pelo limite de resistência. Caso seja superior à do polímero puro, significa

que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que este seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de *interface*, e é resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz, e do contato por fricção entre os componentes (RABELLO, 2000).

De acordo este entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. Dos mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito, os mais significativos para se obter reforço são: *adsorção e molhamento*; e, *ligação química* (RABELLO, 2000; MULINARI, 2009).

O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, fato comum em cargas hidrofílicas. No mecanismo de ligação química, forma mais eficiente de adesão em compósitos, a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga cria pontes entre o polímero e o reforço (RABELLO, 2000; MULINARI, 2009).

TAJVIDI *et al.* (2006) em investigação sobre os efeitos de fibras naturais nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de polipropileno apresentam como principais desvantagens no uso de fibras naturais: (i) a incompatibilidade entre o caráter hidrofílico das fibras e o caráter hidrofóbico dos polímeros; (ii) a necessidade de temperaturas de processamento mais baixas; e, (iii) a potencial absorção de umidade por parte das fibras durante ou após o processamento dos compósitos. Em estudo de FUQUA *et al.* (2012) sobre compósitos de polipropileno e cargas ligno-celulósicas (subprodutos do processo de biodiesel) é afirmado que a baixa afinidade entre a matriz polimérica hidrofóbica e a carga hidrofílica restringe a interação apropriada entre as fases, o que diminui o reforço quando há adição do material particulado.

Em investigações de NUÑEZ *et al.* (2003) e BROSTOW *et al.* (2016), a serragem foi usada como carga em polipropileno e polietileno de alta densidade, respectivamente. Segundo os autores, uma vez que os polímeros são frequentemente hidrofóbicos enquanto a madeira e produtos derivados da madeira são hidrofílicos, a modificação da carga, ou da matriz, ou de ambos, é fundamental na melhor interação carga / matriz. Métodos como branqueamento, acetilação, tratamento alcalino e uso de agentes de acoplamento são indicados para a modificação

química da superfície das cargas; por sua vez, para a matriz, o uso de poliolefinas modificadas com anidrido maleico é sugerido.

Com base no exposto para o mecanismo de reforço em compósitos e considerando que nesta Dissertação as cascas de café (CC), moídas e peneiradas, foram apenas adicionadas à matriz termoplástica de polipropileno em quantidades crescentes, pode ser concluído que: a ausência de tratamento prévio na superfície gerou apenas um efeito de *enchimento* por parte da carga de CC conforme demonstraram os resultados experimentais obtidos no ensaio de resistência à tração. Embora tenha havido um aumento de rigidez dos compósitos, os mesmos apresentaram substancial redução nos limites de escoamento e resistência à tração, particularmente, para teores de CC iguais ou acima de 15%.

3.2.2 Ensaio de resistência ao impacto

A propriedade que determinado artefato possui para absorver choques geralmente é um fator decisivo para substituir um material convencional por um polímero. A resistência ao impacto apresentada por qualquer material depende, além de sua arquitetura molecular, do desenho da peça, das condições de fabricação, das condições ambientais, da natureza e da frequência do golpe (^dMARINHO, 2005).

Os ensaios de impacto podem ser divididos em três classes: (1) aqueles baseados em aparelhos com pêndulo, que empregam corpos de prova entalhados ou não e um ou dois pontos de apoio para o corpo de prova; (2) ensaios com queda de pesos sobre lâminas do material repousando sobre três pontos de apoio; e, (3) um teste de ruptura que é uma variação mais recente do ensaio com pêndulo. Os ensaios mais conhecidos são denominados Charpy e Izod, dependendo da configuração geométrica do entalhe e do modo de fixação do corpo de prova na máquina (^bGARCIA *et al.*, 2000; ^dMARINHO, 2005).

Como resultado do ensaio, obtém-se a energia absorvida pelo material até a fratura. A principal aplicação desse ensaio refere-se à caracterização do comportamento dos materiais, na transição da propriedade dúctil para frágil como função da temperatura, possibilitando a determinação da faixa de temperaturas na qual um material muda de dúctil para frágil. O ensaio de impacto é largamente utilizado nas indústrias naval e bélica, e, em particular, nas construções que deverão suportar baixas temperaturas (^bGARCIA *et al.*, 2000).

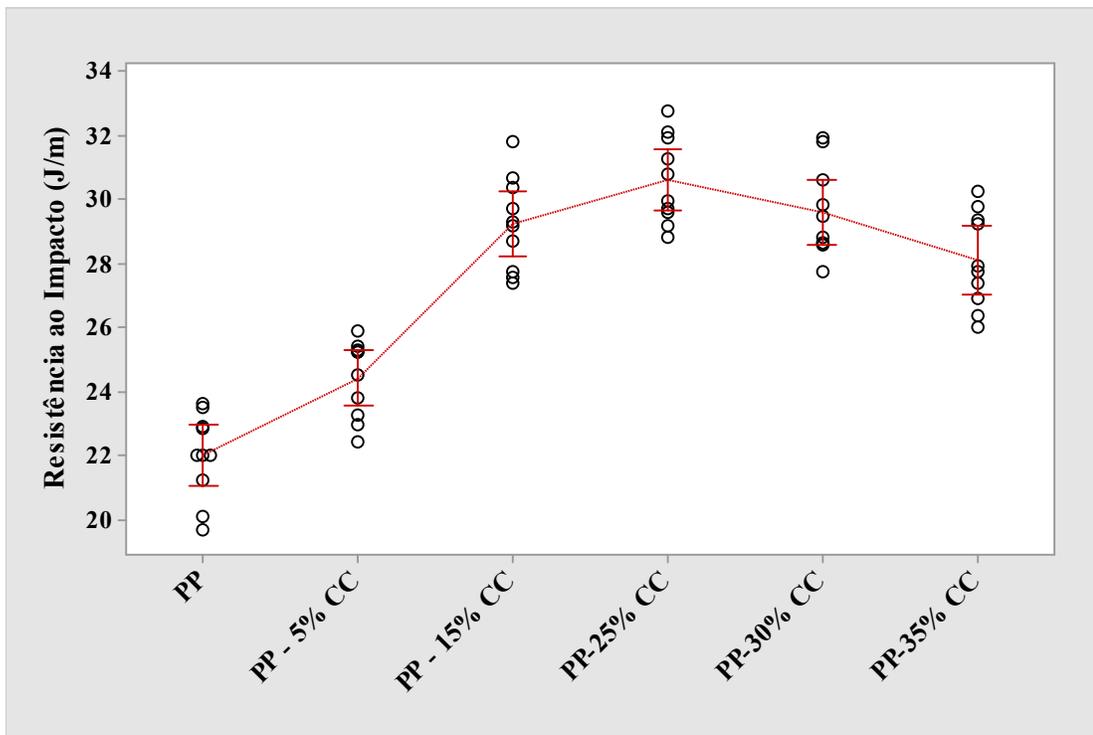
Na Tabela 5 encontram-se os valores experimentais obtidos a partir do ensaio de resistência ao impacto Izod. Na Figura 21, os dados são apresentados em representação gráfica apropriada.

Tabela 5 - Dados de resistência ao impacto Izod obtidos para o PP puro e para as diferentes composições de PP / CC

Composição	Resistência ao impacto (J/m)
PP	22 ± 1
PP / 5% CC	24 ± 1
PP / 15% CC	29 ± 1
PP / 25% CC	31 ± 1
PP / 30% CC	30 ± 1
PP / 35% CC	28 ± 1

Fonte: O autor, 2016.

Figura 21 - Resistência ao impacto para o PP puro e para os diferentes compósitos PP / CC.



Fonte: O autor, 2016.

A adição de teores crescentes de cascas de café à matriz termoplástica ocasiona uma melhora na resistência ao impacto até um limite máximo de 25% em massa de CC na mistura. Teores superiores passam a ocasionar um efeito adverso na propriedade investigada.

A exemplo dos parâmetros avaliados em tração, uma melhor compreensão dos resultados pode ser alcançada pela adoção do procedimento de análise ANOVA, o qual foi implementado para o ensaio de resistência ao impacto através dos programas Minitab 17.0TM® e SigmaPlot 12.0TM®.

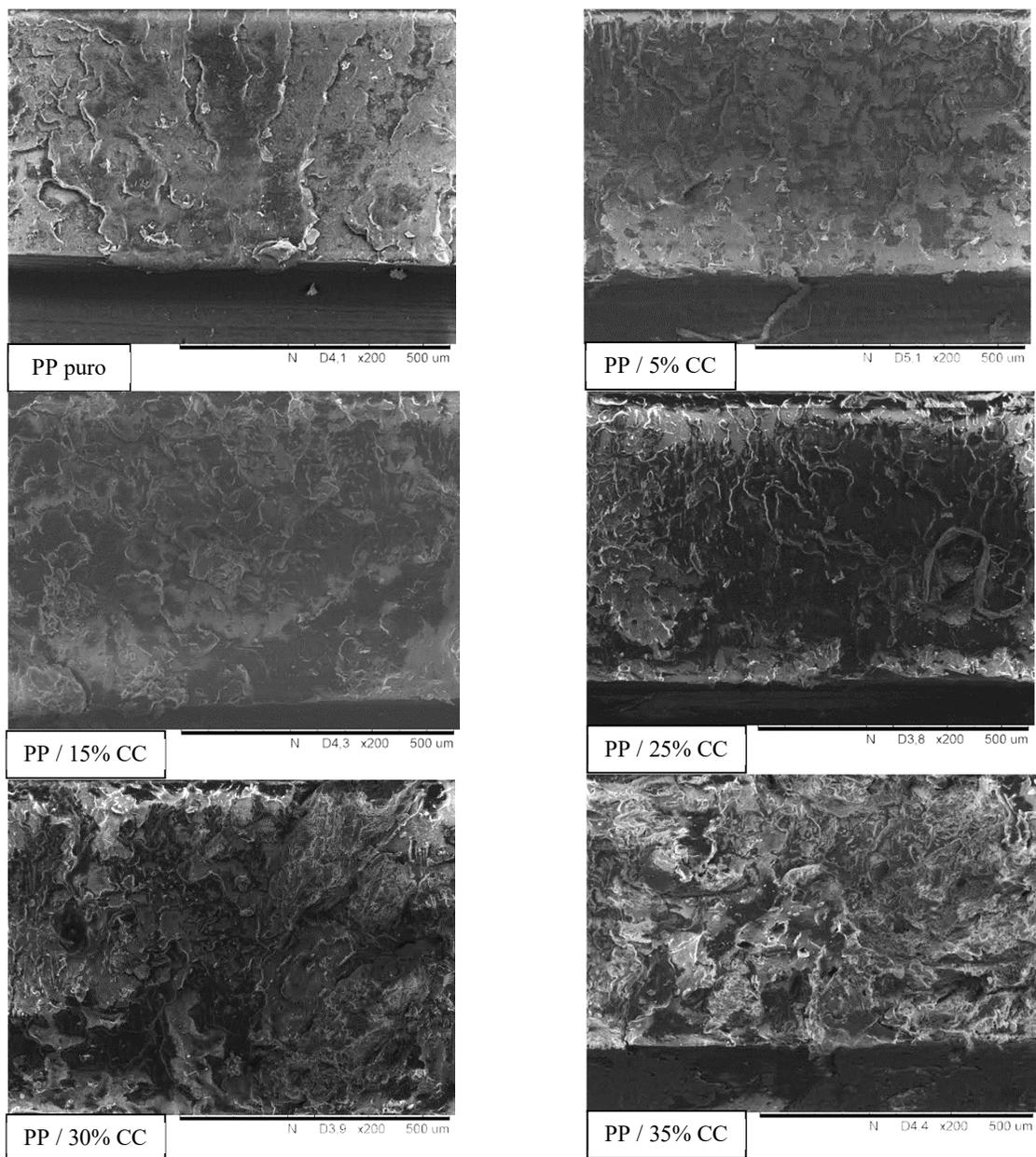
A distribuição normal dos dados experimentais (*valor-p* de 0,070) e equivalência entre as variâncias das amostras (*valor-p* de 0,990) foram validadas pelos métodos já descritos anteriormente. Assim, após a utilização do *teste post hoc* de Holm-Sidak, as seguintes conclusões foram obtidas para um nível de confiança de 95%:

- Houve equivalência entre os dados experimentais obtidos para os pares de compósitos: PP / 15% CC e PP / 25% CC; PP / 15% CC e PP / 35% CC; PP / 25% CC e PP / 30% CC; e, PP / 30% CC e PP / 35% CC; além disso,
- Um efetivo aumento na propriedade de resistência ao impacto, em compósitos de PP / CC, só foi atingido quando um teor máximo, em massa, de 15% de CC foi usado. Percentuais de adição de CC superiores a 15% não refletiram, do ponto de vista estatístico, na melhoria do desempenho.

Na Figura 22 estão dispostas as micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de resistência ao impacto obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a realização do ensaio mecânico, um corpo de prova de cada composição foi tomado para análise.

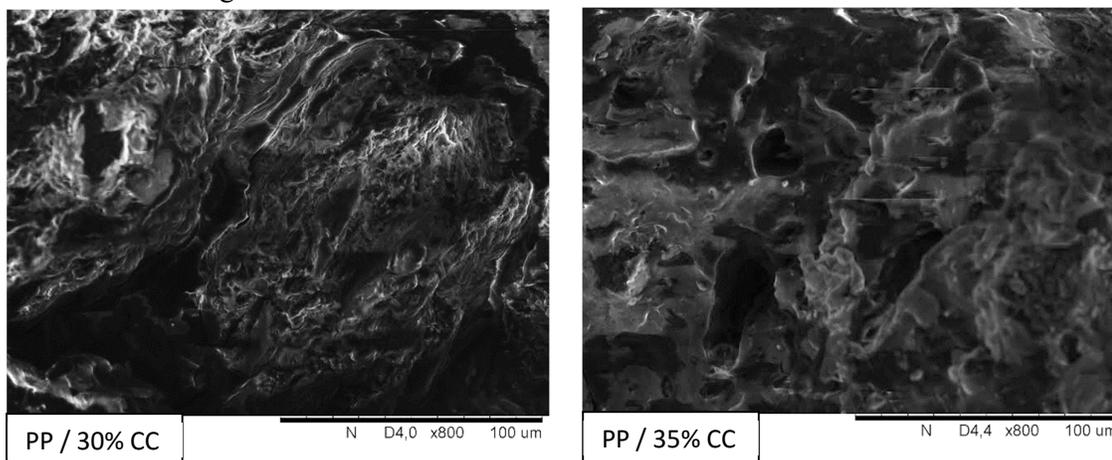
Considerando a falta de afinidade entre o polímero (hidrofóbico) e a carga de natureza celulósica (hidrofílica), conforme discutido no tópico 3.2.1, verifica-se que a adição crescente de cascas de café (CC), moídas e peneiradas, à matriz termoplástica acentua as irregularidades na superfície de fratura. Irregularidades provocadas pela formação de agregados de CC, os quais: (i) impedem o envolvimento completo pela matriz termoplástica (baixo *molhamento*); (ii) concentram tensões; e, sob esforço mecânico, quebram-se e descolam-se (baixa *adesão*) gerando o aparecimento de cavidades (Figura 23, composições PP / 30% CC e PP / 35% CC com superfície de fratura em aumento de 800 vezes).

Figura 22 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: 200 vezes, superfícies sem metalização. Sentido da fratura: baixo para cima



Fonte: O autor, 2016.

Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: 800, sem metalização. Orientação da fratura: baixo para cima. Em evidência as cavidades formadas pelo descolamento da carga de CC



Fonte: O autor, 2016.

Desta maneira, a adição de teores contínuos de CC promove o aparecimento mais acentuado de cavidades na matriz de PP e, portanto, compromete o desempenho mecânico dos compósitos conforme verificado na diminuição da resistência ao impacto para teores acima de 15% de CC. As micrografias de MEV também permitem compreender o baixo desempenho dos compósitos quando submetidos à tração; onde, mesmo em pequenas concentrações de CC, a propriedade já apresenta redução – provavelmente, resultado da baixa adesão e do processo de *descolamento* mais rápido dos agregados da carga celulósica.

3.3 Degradação do pp puro e dos compósitos PP / CC

3.3.1 Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos PP / CC

A *degradação* pode ser entendida como qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a

resistência mecânica, a dureza, etc. Os efeitos da degradação, geralmente, são indesejáveis quando uma alta durabilidade é requerida; entretanto, pode ter efeitos benéficos quando se considera os rejeitos poliméricos não-recicláveis (DE PAOLI, 2008).

Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra- ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso. Outros fatores, relacionados com as propriedades estruturais do polímero, podem também ser associados à estabilidade térmica – grau de cristalinidade; reticulação; ramificação; irregularidades lábeis na cadeia polimérica; massa molar; e, fatores não estruturais como, por exemplo, impurezas (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

A degradação de polímeros pode ser abordada de várias maneiras. Entre estas formas temos (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008):

- *Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação:* cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização; ou,
- *Pelo processo de iniciação destas reações:* térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, biológica, química ou *stress-cracking*.

Esta divisão visa uma melhor compreensão do processo global de degradação de polímeros e suas causas, de modo a entendê-lo e fornecer subsídios para a escolha da forma de estabilização de um determinado material em uma aplicação específica. Por outro ângulo, qualquer que seja a forma ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, quer esta ligação esteja na cadeia principal, quer ela se apresente em uma cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Tais espécies reativas são, na maioria dos casos, *radicais livres*²¹ (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

²¹**Radicais livres** são átomos ou grupos de átomos que apresentam elétrons desemparelhados. Um radical livre pode ser definido como uma molécula capaz de existir independente, que contenha um elétron desemparelhado, podendo ser considerado como um fragmento de moléculas, no orbital atômico. A presença de um elétron não emparelhado produz certas propriedades comuns que são observadas pela maioria dos radicais. Muitos radicais são instáveis e altamente reativos. Eles podem doar um elétron ou aceitar um elétron de outras moléculas, portanto, comportando-se como oxidantes ou redutores (Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Radical_livre).

Os principais métodos térmicos usados em estudos de degradação são a termogravimetria, TGA, e a calorimetria diferencial exploratória, DSC. No caso específico do DSC existe a possibilidade de determinar o tempo de indução de reações de oxidação, OIT. A análise térmica de produção de voláteis, TVA, é menos frequentemente usada, mas há relatos na literatura usando esta técnica (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

A termogravimetria consiste basicamente em uma balança de alta precisão associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento (em geral de 10°C por minuto) ou manter a temperatura constante com precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera à qual a amostra está submetida também pode ser controlada. As possibilidades são atmosferas inertes, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. O que se mede é a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (com rampa de aquecimento) ou do tempo (medida isotérmica) (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

As reações de degradação que ocorrerem com formação de voláteis provocarão uma perda de massa e aquelas que ocorrerem com a formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos frequentes) provocarão um aumento de massa. Os produtos voláteis serão arrastados para fora do sistema pelo gás de purga usado durante a medida. A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Geralmente se registra a temperatura de início de perda de massa (T_i), porém podem ocorrer diversos processos de perda de massa e teremos: T_1, T_2, \dots, T_n . Estes aparecerão na curva na forma de patamares (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

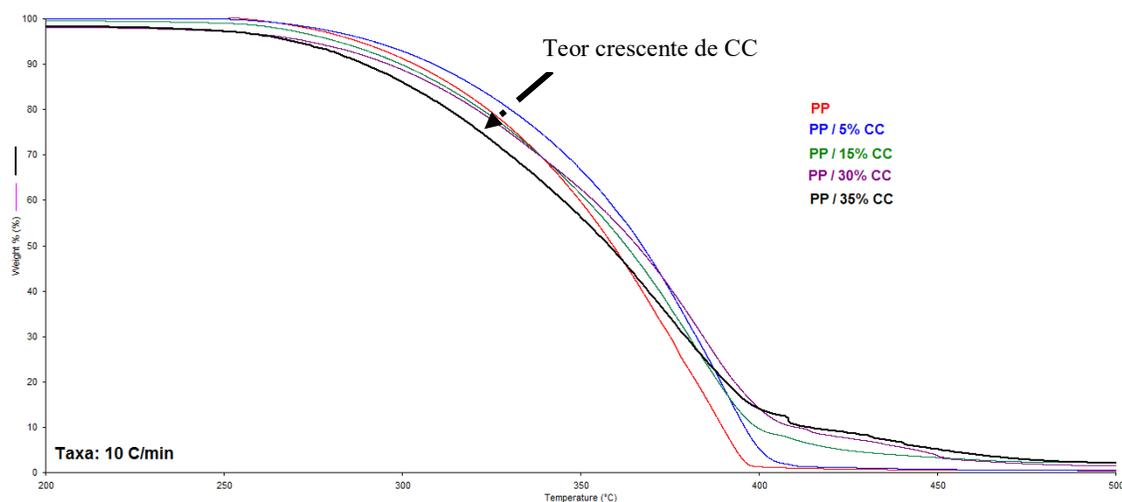
Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa, T_i , menor é a estabilidade de um material nas condições do experimento. O formato da curva, a temperatura na qual ocorre o máximo de velocidade de perda de massa (chamada T_{\max}) e a diferença entre T_i e T_{\max} também são parâmetros utilizados para determinar a estabilidade térmica de um material (WALDMAN, 1996; DE PAOLI, 2008).

Nesta Dissertação, a análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria derivativa (DTG) foram utilizadas para avaliar a cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno (PP) e dos compósitos de polipropileno contendo diferentes teores de cascas de café (CC), moídas e peneiradas.

Nos **Anexos I e II** encontram-se as curvas de TGA e DTG, respectivamente, do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC. As curvas de cada amostra foram sobrepostas para as

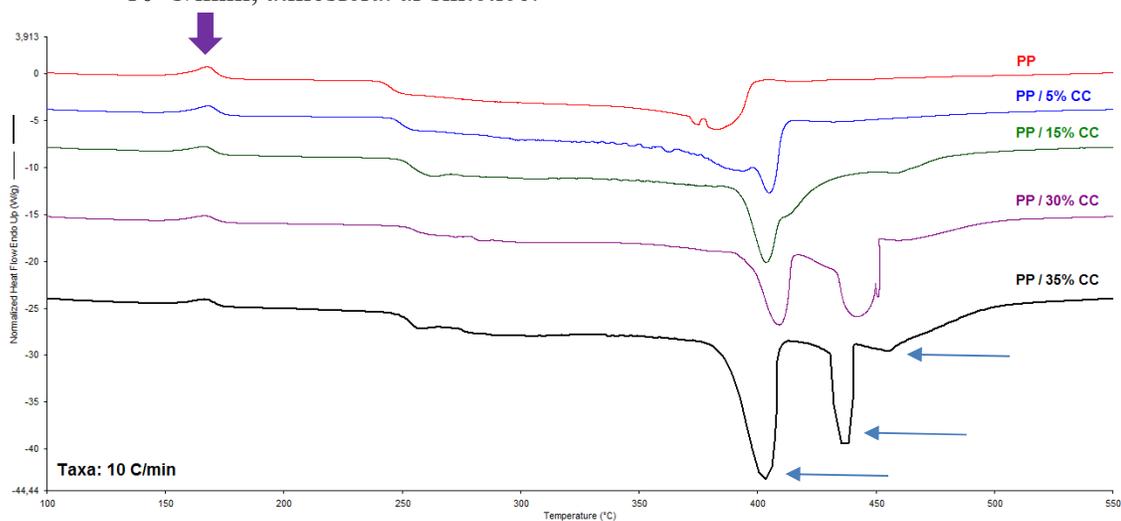
diferentes taxas de aquecimento investigadas: 3°C /min, 5°C/min e 10°C/min. Respectivamente, nas Figuras 24 e 25, as curvas de TGA e calorimetria diferencial exploratória DSC das diferentes amostras também foram sobrepostas, porém apenas para as análises que empregaram 10°C/min de taxa de aquecimento. Na Tabela 6, os dados obtidos a partir das curvas de TGA / DTG usando o programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, são apresentados.

Figura 24 - Curvas de TGA das diferentes amostras de PP e PP / CC sobrepostas – taxa de 10°C/min; atmosfera: ar sintético.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 25 - Curvas de DSC das diferentes amostras de PP e PP / CC sobrepostas – taxa de 10°C/min; atmosfera: ar sintético.



Fonte: O autor, 2016.

Tabela 6 - Eventos térmicos registrados nas curvas de TGA do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC.

Composição	Taxa de aquecimento	T_i[*] (°C)	T_f[*] (°C)	T_{máx}[*] (°C)	Entalpia do processo de degradação (ΔH, kJ/g)**
PP	3°C/min	276,3	353,4	348,6	-16,17
	5°C/min	298,3	373,5	353,0	-12,45
	10°C/min	321,7	396,4	388,6	-5,00
PP – 5%C	3°C/min	275,0	365,2	344,6	-16,82
	5°C/min	286,9	376,6	351,8	-14,38
	10°C/min	317,7	401,3	383,6	-7,33
PP – 15%	3°C/min	273,7	372,1	340,7	-17,23
	CC 5°C/min	284,0	378,4	351,0	-14,72
	10°C/min	308,6	403,7	382,0	-7,83
PP – 30%	3°C/min	261,7	375,0	315,9	-19,73
	CC 5°C/min	283,6	375,1	347,9	-15,04
	10°C/min	301,8	405,1	381,2	-8,29
PP – 35%	3°C/min	260,3	377,0	309,3	-24,10
	CC 5°C/min	276,3	381,4	340,7	-16,81
	10°C/min	289,5	413,7	372,9	-11,95

*Apenas os dados referentes ao primeiro estágio de degradação térmica; **Área sob a curva integrada com o auxílio do programa Pyris Thermal Analysis™®, versão 10.1, após a correção da linha base.

Fonte: O autor, 2016.

De acordo com o observado nas curvas de TG / DTG e DSC, além da análise dos dados registrados na Tabela 6, as seguintes conclusões foram obtidas:

- Houve um claro efeito do aumento da taxa de aquecimento sobre os diferentes valores registrados de T_i, T_f, T_{máx} e ΔH.

GIOLITO (2004) afirma que o maior ou menor efeito da razão de aquecimento sobre as temperaturas em que podem aparecer os picos, depende da natureza da amostra e do suporte de

amostra utilizado. Nos casos em que a amostra sofre apenas uma transição de estado, com exceção dos problemas de transferência de calor, a natureza do suporte é irrelevante. Já as reações que envolvem perdas de massa têm comportamento bem diferente. Nestes casos, à medida que vai se aumentando a razão de aquecimento, podem ocorrer deslocamentos dos picos até 75°C. Estes grandes deslocamentos das temperaturas dos picos podem ser explicados pela presença dos gases provenientes da razão de decomposição. Em certos casos, estes deslocamentos dos picos podem ocorrer de maneira desigual, com relação a dois picos adjacentes, de modo a mascarar um deles.

- Embora não tenha havido influência sobre a temperatura de fusão do polipropileno (ver a seta presente na Figura 25), a adição de teores crescentes de cascas de café (CC) reduziu a temperatura de início (T_i) e aumentou a temperatura do final (T_f) do primeiro estágio de degradação do PP (ver dados da Tabela 6). Provavelmente, a presença do material ligno-celulósico em maior quantidade na matriz termoplástica trouxe uma maior complexidade às reações de degradação, particularmente, em termos da degradação da fração lignina, conforme discutido na **seção 3.1** desta Dissertação. Além disso, nas curvas sobrepostas de DTG (**Anexo II**) dos compósitos de PP / 30% CC e PP / 35% CC foram identificados eventos térmicos não presentes no PP puro.

ZHOU *et al.* (2006) investigaram o comportamento de co-pirólise das misturas de plástico (polietileno de alta densidade; polietileno de baixa densidade; ou, polipropileno) / biomassa (serragem de madeira de pinho chinês) usando TGA / DTG. De acordo com os autores, os resultados experimentais revelaram um significativo efeito sinérgico dos materiais nas regiões de alta temperatura do processo.

- O gráfico das curvas sobrepostas de DSC (Figura 24) corroborou com as observações anteriores. A carga de CC, à medida que foi incorporada à matriz de PP em quantidade crescente, fez surgir picos de natureza exotérmica na faixa de 350 - 500°C. Particularmente, no compósito PP / 35% CC, três picos foram claramente identificados (setas horizontais, em azul, na Figura 24). Tais picos guardam similaridade, em termos de faixa de temperatura registrada, com os picos registrados nas curvas de DSC para as cascas (Figura 17).

3.3.2 Cinética de degradação termo-oxidativa dos compósitos de PP / CC

Diferentes modelos cinéticos são propostos para o conhecimento do mecanismo de degradação de polímeros através da estimativa de parâmetros cinéticos baseada em dados obtidos a partir de curvas de TGA (DHAR *et al.*, 2014).

Os parâmetros cinéticos (constante pré-exponencial, A; ordem de reação, n; e, energia de ativação, E_a) podem ser calculados a partir dos dados de TGA usando-se a Equação 1 (DHAR *et al.*, 2014):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Onde: α é a relação entre a perda de massa em um tempo (t) ou temperatura (T) e a perda de massa total para um dado estágio da reação; t é o tempo; $k(T)$ é uma função dependente da temperatura e que pode ser expressa pela equação de Arrhenius; e, $f(\alpha)$ é a função de conversão ou o modelo da reação.

A dependência entre a constante de reação e a temperatura pode ser expressa pela equação de Arrhenius representada na Equação 2 (BROWN *et al.*, 2005; DHAR *et al.*, 2014):

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde: A é o fator de frequência²² relacionado com a frequência de colisões e a probabilidade com que as colisões moleculares sejam orientadas de maneira favorável – um parâmetro constante ou quase constante, à medida que a temperatura varia; E_a é a energia de ativação, ou seja, a quantidade de energia mínima para iniciar a reação, pois do contrário as moléculas se movem muito lentamente, com pouca energia cinética, e simplesmente colidem entre si sem mudanças (quebra e formação das ligações químicas); R é a constante universal dos gases, 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹; e, T é a temperatura em kelvin. O termo $\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ corresponde à fração de colisões que apresentam um mínimo de energia (E_a) necessária para reagir.

²²O modelo de colisão, baseado na teoria cinética molecular, explica os efeitos no nível molecular para a ocorrência das reações químicas. A ideia central é de que as moléculas devem colidir para reagir e quanto maior o número de colisões por segundo, maior a velocidade da reação. Contudo, para a reação ocorrer é necessário mais do que apenas uma colisão. Na maioria das reações, as moléculas devem ser orientadas de certa maneira durante as colisões para que a reação ocorra – **fator de orientação**. Fonte: BROWN *et al.*, 2005.

Combinando-se as Equações 1 e 2, temos a Equação 3 (CHRISAFIS, 2009; SANTOS, 2010; DHAR *et al.*, 2014):

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

A fim de determinar o tripleto cinético (A, E e $f(\alpha)$), vários métodos foram desenvolvidos. Esses métodos, em geral, podem ser divididos em duas categorias (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; CHRISAFIS, 2009; SANTOS, 2010):

- Métodos isoconversionais: os quais são “métodos de modelo livre”, isto é, assumem que a função de conversão $f(\alpha)$ não se modifica com a variação da taxa de aquecimento para todos os valores de α . Assim, para valores fixos de α , os métodos envolvem medidas de temperatura tomadas em experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento β . Estes métodos são considerados de boa acurácia na determinação dos valores de energia de ativação. Exemplos são os métodos de Ozawa-Flynn-Wall (OFW); Friedman; Augis e Bennet; Kissinger-Akahira-Sunose (KAS); Li e Tang; Gao e Wang; e, Vyazovkin;
- Métodos de aproximação (*fitting methods*): são métodos que dependem do modelo de reação escolhido e assumem a dependência da constante de taxa $k(T)$ com a temperatura através da equação de Arrhenius. Desta forma, a sensibilidade da taxa de reação com a temperatura depende da extensão de conversão. Como resultado, esses métodos são considerados “aproximados” ou de “ajuste”. Existem diversos métodos não-isotérmicos de ajuste, tais como o método de Coats e Redfern, o método do parâmetro cinético invariante (IKP) e o método multivariado de regressão não-linear.

Vários modelos de reação, $f(\alpha)$, no estado sólido são citados na literatura. A Tabela 7 resume alguns desses modelos. Na prática, a escolha do melhor modelo cinético de uma reação é realizada através do tratamento matemático de cada curva cinética, ou seja, determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O critério de seleção do melhor modelo cinético é, então, baseado no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo de 1 e do menor desvio padrão entre os valores experimentais e calculados. Finalmente, a curva obtida para o modelo que melhor se ajustar aos dados experimentais é utilizada no cálculo dos parâmetros cinéticos (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; SANTOS, 2010; DHAR *et al.*, 2014).

Como os métodos matemáticos possuem certo grau de imprecisão, o que influencia na acurácia dos resultados, uma possível forma de se evitar falsos parâmetros cinéticos é investigar o mesmo processo com diferentes taxas de aquecimento ou se utilizar pelo menos dois métodos diferentes (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; SANTOS, 2010).

Tabela 7 - Várias expressões para os modelos de reação, $f(\alpha)$, e o consequente

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

Modelo reacional	Notação	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Primeira ordem	F1	$(1 - \alpha)$	$\ln(1 - \alpha)$
Segunda ordem	F2	$(1 - \alpha)^2$	$\frac{\alpha}{1 - \alpha}$
Lei das potências	P4	$\frac{2}{3}\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Controlado pelo contorno de fase (restrição pela área)	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Controlado pelo contorno de fase (restrição pelo volume)	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

Fonte: TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; DHAR *et al.*, 2014

A fim de se investigar o efeito da adição da carga ligno-celulósica de casca de café sobre a cinética de degradação termo-oxidativa do polipropileno, os modelos de reação F1, F2 e P4 foram selecionados e aplicados aos modelos cinéticos abaixo:

- Modelo de Coats-Redfern ou modelo CR (AZIMI *et al.*, 2014; DHAR *et al.*, 2014):

Esse método é o mais amplamente usado na análise de dados de TGA quando uma única taxa de aquecimento é empregada. A Equação 4 é a expressão desse método.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a} \times \left(1 - \frac{2 \cdot RT}{E_a}\right)\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

Considerando que $\ln\left(1 - \frac{2 \cdot RT}{E_a}\right) \rightarrow 0$ pela aproximação de Doyle, a Equação 4 assume sua forma final na Equação 5:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

- Modelo de Ozawa-Flynn-Wall ou modelo OFW (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; SANTOS, 2010; DHAR *et al.*, 2014):

O modelo OFW é um método integral isoconversional, obtido através da aproximação de Doyle, que utiliza dados de TGA obtidos em múltiplas taxas de aquecimento. A expressão do modelo é dada pela Equação 6.

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A \cdot E_a}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5,3305 - 1,502 \cdot \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

O gráfico de $\ln \beta$ vs. $1/T$ gera uma linha reta cuja inclinação é igual a $1,502 \cdot E_a/R$ e a partir da qual se obtém o valor da energia de ativação. O fator pré-exponencial, A , pode ser calculado a partir do coeficiente linear (ponto de interseção da reta com o eixo $\ln \beta$) desde que seja conhecido $g(\alpha)$. Se o valor calculado da energia de ativação apresentar mudanças com o aumento da conversão, a existência de um mecanismo de reação complexo pode ser concluído.

- Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose ou modelo KAS (TURMANOVA^{a,b} *et al.*, 2008 e 2011; SANTOS, 2010; DHAR *et al.*, 2014):

O modelo KAS é um modelo isoconversional baseado em aproximações numéricas da equação de Arrhenius integrada em uma grande faixa de temperatura. A Equação 7 representa a expressão do modelo KAS.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

O gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$ proporciona uma linha reta. Os valores de E_a e A podem ser calculados a partir da inclinação e do coeficiente linear, para um dado modelo de reação.

Na Tabela 8 encontram-se os resultados experimentais obtidos pela aplicação dos modelos cinéticos F1, F2 e P4 ao modelo de Coats-Redfern ou modelo CR. No **Anexo III** estão representadas as retas obtidas por regressão linear para cada amostra de PP / CC em cada taxa de aquecimento.

Tabela 8 - Resultados experimentais do modelo CR aplicado aos compósitos PP / CC

(continua)

Composição	Taxa de aquecimento	Energia de ativação, E_a (kJ)	Fator de frequência, A (s^{-1})	Coefficiente de correlação ²³ (r^2)	Função $g(\alpha)$
PP	3°C/min	86,7 ± 1,6	6,9 x 10 ⁴	0,997	F1
		129,2 ± 8,2	4,8 x 10 ⁸	0,968	F2
		97,2 ± 6,1	1,5 x 10 ⁵	0,970	P4
	5°C/min	98,1 ± 1,9	5,7 x 10 ⁵	0,997	F1
		140,9 ± 10,3	7,1 x 10 ⁹	0,959	F2
		106,6 ± 5,6	1,5 x 10 ⁶	0,978	P4
	10°C/min	96,8 ± 1,8	8,5 x 10 ⁵	0,997	F1
		137,9 ± 9,5	7,4 x 10 ⁹	0,963	F2
		105,9 ± 5,6	2,5 x 10 ⁶	0,978	P4
PP / 5% CC	3°C/min	99,8 ± 4,4	6,4 x 10 ⁵	0,984	F1
		130,6 ± 6,1	6,7 x 10 ⁸	0,983	F2
		118,5 ± 8,3	1,5 x 10 ⁷	0,962	P4
	5°C/min	97,9 ± 2,1	4,5 x 10 ⁵	0,996	F1
		138,9 ± 10,3	3,5 x 10 ⁹	0,958	F2
		107,6 ± 4,9	1,5 x 10 ⁶	0,984	P4
	10°C/min	100,5 ± 4,5	6,0 x 10 ⁵	0,984	F1
		146,6 ± 14,5	4,1 x 10 ⁹	0,923	F2
		110,6 ± 2,2	2,0 x 10 ⁶	0,997	P4
PP / 15% CC	3°C/min	89,5 ± 1,6	5,9 x 10 ⁴	0,998	F1
		127,7 ± 8,5	3,0 x 10 ⁸	0,966	F2
		97,8 ± 5,1	1,5 x 10 ⁵	0,979	P4
	5°C/min	90,0 ± 2,1	9,6 x 10 ⁴	0,996	F1
		128,5 ± 9,5	4,9 x 10 ⁸	0,958	F2
		98,5 ± 4,8	2,5 x 10 ⁵	0,981	P4
	10°C/min	86,7 ± 2,5	4,3 x 10 ⁴	0,994	F1
		123,1 ± 10,4	1,1 x 10 ⁸	0,945	F2
		95,9 ± 3,5	1,2 x 10 ⁵	0,989	P4
PP / 30% CC	3°C/min	83,6 ± 2,7	6,9 x 10 ³	0,992	F1
		118,8 ± 10,8	1,3 x 10 ⁷	0,944	F2
		92,4 ± 2,7	1,8 x 10 ⁴	0,993	P4
	5°C/min	88,7 ± 1,2	4,4 x 10 ⁴	0,999	F1
		127,2 ± 6,3	3,7 x 10 ⁸	0,980	F2
		96,8 ± 6,8	1,8 x 10 ⁵	0,962	P4
	10°C/min	77,1 ± 1,9	5,7 x 10 ³	0,995	F1
		111,3 ± 8,4	9,0 x 10 ⁶	0,956	F2
		84,2 ± 4,0	1,0 x 10 ⁴	0,982	P4

²³O **coeficiente de correlação**, também chamado de r^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear, em relação aos valores observados. O r^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o r^2 , mais explicativo é modelo, melhor ele se ajusta à amostra.

Tabela 8 - Resultados experimentais do modelo CR aplicado aos compósitos PP / CC

(continuação)

Composição	Taxa de aquecimento	Energia de ativação, E_a (kJ)	Fator de frequência, A (s^{-1})	Coefficiente de correlação ²⁴ (r^2)	Função $g(\alpha)$
PP / 35% CC	3°C/min	74,7 ± 4,1	3,9 x 10 ³	0,976	F1
		108,3 ± 1,0	9,6 x 10 ⁶	0,999	F2
		80,8 ± 9,4	6,7 x 10 ³	0,901	P4
	5°C/min	74,6 ± 2,0	3,5 x 10 ³	0,994	F1
		108,3 ± 3,9	6,7 x 10 ⁶	0,990	F2
		81,0 ± 7,1	6,0 x 10 ³	0,942	P4
	10°C/min	70,4 ± 1,3	1,7 x 10 ³	0,997	F1
		102,3 ± 5,1	1,8 x 10 ⁶	0,981	F2
		76,6 ± 5,7	2,6 x 10 ³	0,958	P4

Fonte: O autor, 2016.

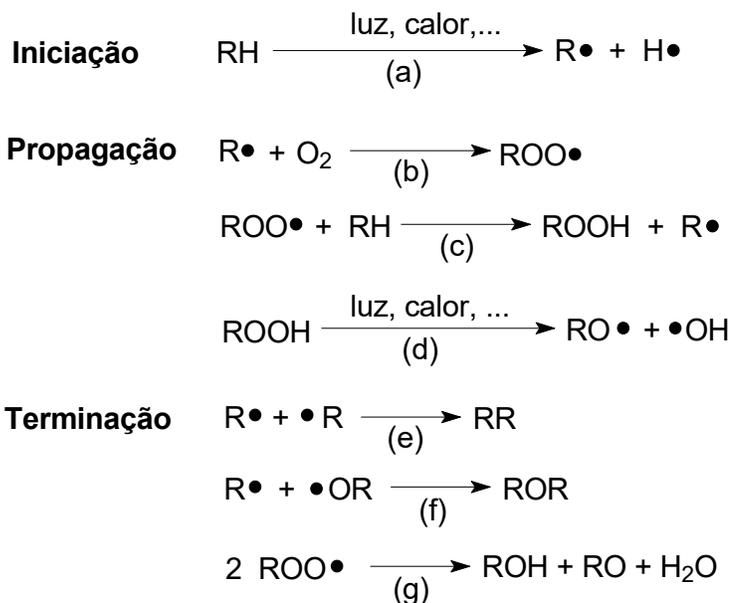
Embora tenha que haver cautela na análise dos experimentos de análise térmica, pois os mesmos foram realizados sem replicatas em função do número excessivo de amostras, a Tabela 8 e as figuras do **Anexo III** permitiram, de modo geral, observar que:

- O modelo de reação F1 ou modelo reacional de primeira ordem respondeu de forma satisfatória para a grande maioria dos dados experimentais, pois o coeficiente de correlação (r^2) mostrou-se quase sempre superior a 0,99;
- O modelo F2 ou modelo reacional de segunda ordem pareceu ganhar maior relevância na modelagem dos dados experimentais dos compósitos PP / 30% CC e PP / 35% CC. Mesmo que a análise tenha sido restrita ao primeiro estágio de degradação térmica da análise de TGA/DTG, a presença de CC em quantidade mais expressiva provavelmente gerou uma maior complexidade nas reações termo-oxidativas, conforme discutido no **item 3.3.1**, e, desta maneira, um modelo reacional de maior ordem tornou-se necessário; e,
- O modelo P4 ou modelo reacional da lei das potências não ofereceu consistência para ser usado, pois ou modelo F1 ou o modelo F2 mostrou, invariavelmente, uma correlação r^2 superior na modelagem dos dados.

²⁴O **coeficiente de correlação**, também chamado de r^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear, em relação aos valores observados. O r^2 varia entre 0 e 1, indicando, em percentagem, o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto maior o r^2 , mais explicativo é modelo, melhor ele se ajusta à amostra.

A degradação de poliolefinas pode ser explicada pelo clássico modelo de propagação radicalar (WALDMAN, 1996), como ilustra a Figura 26.

Figura 26 - Mecanismo geral de degradação termo-oxidativa de poliolefinas



Fonte: adaptado de WALDMAN (1996).

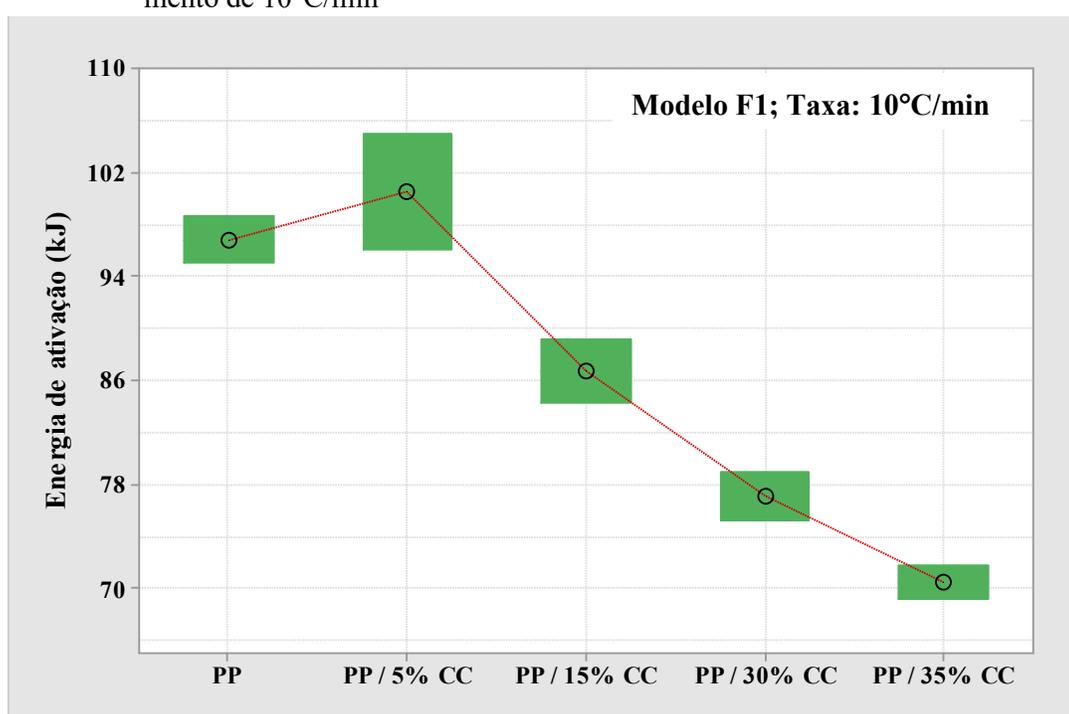
A natureza química das diversas poliolefinas pode provocar uma diferenciação na quantidade dos produtos formados e na cinética de degradação. A etapa (g) da Figura 26 ocorre, aproximadamente, trinta vezes mais rápido para hidroperóxidos secundários do que para hidroperóxidos terciários, o que afeta a cinética de degradação e gera uma velocidade de terminação no mecanismo de degradação radicalar maior para o polietileno de baixa densidade (PEBD) do que para o polipropileno isotático (PPi), por exemplo. A etapa (b) da Figura 26 ocorre 20% mais rápida com átomos de carbono terciários do que com átomos de carbono secundários; e, a etapa (c) acontece cerca de seis vezes mais rápida para um carbono terciário do que para um carbono secundário (WALDMAN, 1996).

Assim, a presença de casca de café (CC) na matriz termoplástica de polipropileno (PP) pareceu não modificar o mecanismo geral de degradação termo-oxidativa, pelo menos quando usada em pequenas porcentagens, o que explicaria a aplicação do modelo reacional F1 de forma

satisfatória. Com a adição contínua, é provável que a carga tenha passado a influir no mecanismo, o que tornou o modelo reacional mais complexo F2 melhor ajustado aos dados experimentais (aumento no valor de r^2).

Na Figura 27, os valores obtidos de energia de ativação para os diferentes compósitos de PP / CC são apresentados. Os valores são relativos à análise de TGA/DTG realizada com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 27 - Valores de energia de ativação (E_a) obtidos para o modelo reacional F1 aplicado ao modelo de Coats-Redfern. Análise de TGA/DTG com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: O autor, 2016.

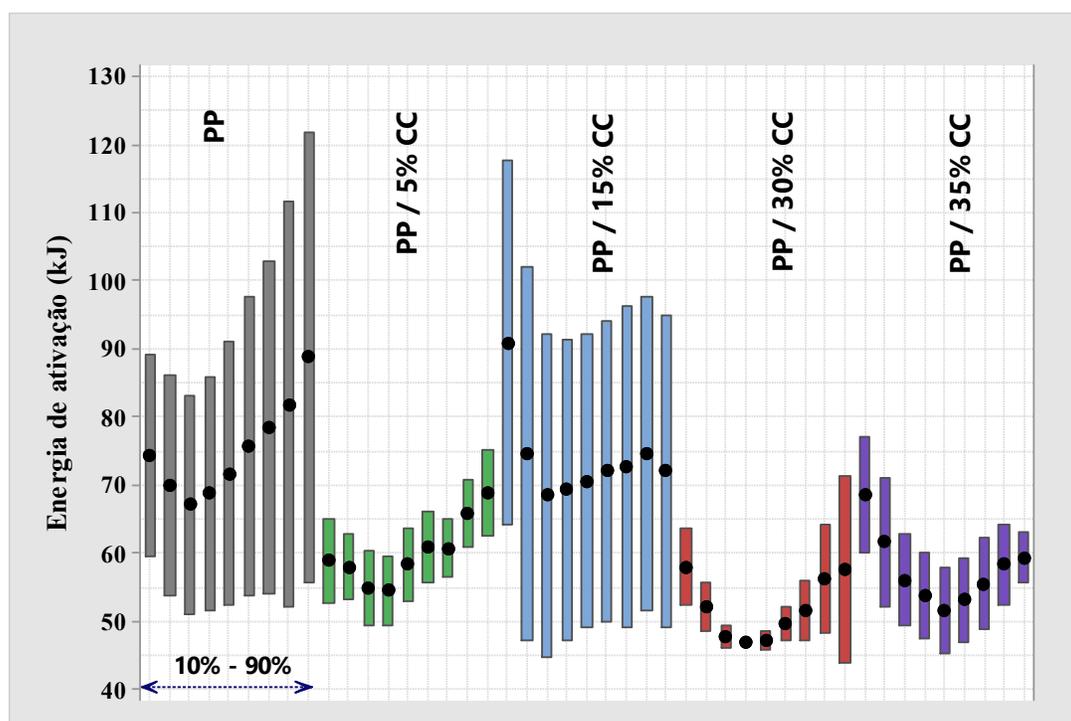
ZHOU *et al.* (2006) em estudo sobre a co-pirólise de biomassa (serragem de madeira do pinho chinês) e termoplásticos (PP, PEAD e PEBD) através de TGA/DTG chegaram as seguintes conclusões: (i) a biomassa se decompõe em temperaturas inferiores aos plásticos; (ii) a faixa de temperatura na região de desvolatilização (pirólise) da matéria orgânica é mais larga para a biomassa do que para os plásticos; e, (iii) esta última região é mais complexa para as misturas do que para os componentes individuais – no caso das misturas, o perfil da pirólise mostra dois picos com diferentes graus de sobreposição.

Logo, o gráfico da Figura 27 parece ser um reflexo das observações de ZHOU *et al.* (2006). Embora o valor experimental de E_a para o compósito PP / 5%CC mereça uma nova

análise, de forma geral, uma redução contínua dos valores de energia de ativação nos compósitos PP / CC pôde ser observado, o que significa um processo de degradação termo-oxidativa facilitado à medida que teores mais expressivos de CC foram adicionados ao termoplástico.

O modelo de Ozawa-Flynn-Wall ou modelo OFW foi aplicado aos dados experimentais obtidos através das curvas de TGA / DTG. No **Anexo IV** encontram-se os gráficos resultantes gerados para cada amostra de PP / CC. Na Figura 28 são apresentados, na forma de gráfico de barras, os valores de energia de ativação (E_a), calculados através da **Equação 6**, para as diferentes faixas de conversão ($\alpha = 10\%, 20\%, \dots, 90\%$).

Figura 28 - Valores de E_a para as diferentes composições de PP / CC. Valores estimados mediante o modelo OFW para as diferentes faixas de conversões (α)



Legenda: Os círculos pretos representam os valores médios encontrados em cada α .

Fonte: O autor, 2016.

A análise do **Anexo IV** e da Figura 28 permitiu concluir que:

- O modelo OFW apresentou problemas para o ajuste experimental dos dados de TGA / DTG à Equação 6. Particularmente, as amostras de polipropileno puro (PP) e do compósito PP / 15% CC mostraram os maiores desvios em relação a linearidade proposta

(r^2 entre 0,750 – 0,900) com valores de E_a apresentando grandes coeficientes de variação²⁵. Talvez a existência de diferentes reações de degradação durante a etapa de propagação (ver Figura 26) tenha ocasionado tal dificuldade no caso do PP puro. Quanto ao compósito, talvez a seleção de amostra com má dispersão da carga de CC na matriz termoplástica seja a causa; e,

- Em todas as amostras pareceu haver o mesmo comportamento – o valor médio da energia de ativação (círculo em preto na Figura 28) foi maior no início do processo de degradação termo-oxidativa; houve uma redução quando o fator de conversão (α) se aproximou de 50%; e, então, existiu novamente um aumento de E_a nos estágios finais do processo.

A exemplo das propriedades mecânicas, uma melhor compreensão dos resultados pode ser alcançada pela adoção do procedimento de análise ANOVA, o qual foi implementado para os dados de energia de ativação através dos programas Minitab 17.0TM® e SigmaPlot 12.0TM®.

A distribuição normal e/ou a equivalência entre as variâncias dos valores de E_a de cada amostra PP / CC foram testadas e foram falhas. Assim, o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis²⁶ foi escolhido e aplicado.

Os resultados demonstraram que as diferenças nos valores médios de E_a de cada amostra em particular não foram grandes o suficiente para excluir a possibilidade de que sejam ocasionadas devido a variabilidade; em outras palavras, não houve diferenças significativas para um nível de confiança de 95% entre os valores de E_a registrados para cada α de cada composição. Portanto, o processo global de degradação de cada amostra parece seguir um mecanismo cinético único, conforme ficou sugerido pela aplicação do modelo de Coats-Redfern. Além disso, houve uma tendência geral de redução dos valores de E_a quando se considera a adição contínua

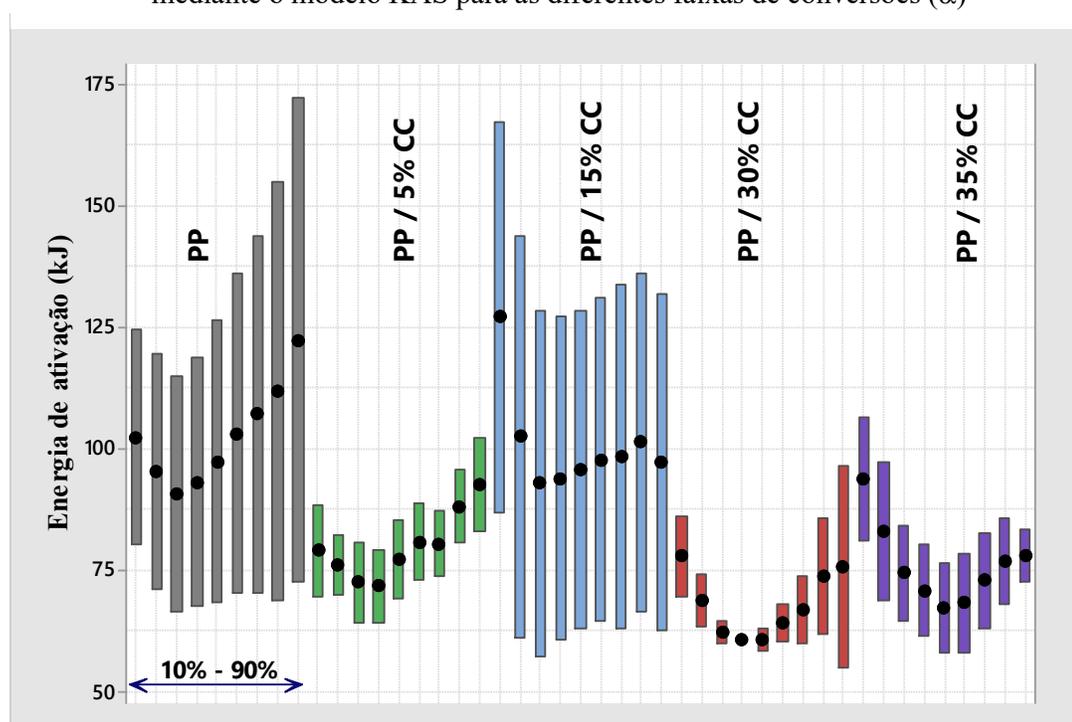
²⁵Em Estatística, o **coeficiente de variação de Pearson** é uma medida de dispersão relativa, empregada para estimar a precisão de experimentos e representa o desvio-padrão expresso como porcentagem da média. Sua principal qualidade é a capacidade de comparação de distribuições diferentes (https://pt.wikipedia.org/wiki/Coefficiente_de_variacao).

²⁶Em estatística, o **teste de Kruskal-Wallis** (nomeado após William Kruskal e W. Allen Wallis) é um método não paramétrico usado para testar se um conjunto de amostras provêm da mesma distribuição, sendo uma extensão do Teste de Mann-Whitney para mais de duas amostras. Ele é usado para testar a hipótese nula de que todas as populações possuem funções de distribuição iguais contra a hipótese alternativa de que ao menos duas das populações possuem funções de distribuição diferentes. O equivalente paramétrico ao teste de Kruskal-Wallis é o teste F utilizado na ANOVA 1 fator. Enquanto a análise de variância dos testes depende da hipótese de que todas as populações em confronto são independentes e normalmente distribuídas, o teste de Kruskal-Wallis não coloca nenhuma restrição sobre a comparação. Quando o teste de Kruskal-Wallis conduz a resultados significativos, então pelo menos umas das amostras é diferente das restantes. O teste não identifica onde ocorrem e quantas são as diferenças (Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Teste_de_Kruskal-Wallis).

de CC ao PP puro - Média global de todos os α 's para o PP foi de $75,1 \pm 23,6$ kJ; enquanto que para o PP / 35% CC obteve-se $57,5 \pm 8,6$ kJ.

O modelo de Kissinger-Akahira-Sunose ou modelo KAS foi aplicado aos dados experimentais obtidos através das curvas de TGA / DTG. No **Anexo V** encontram-se os gráficos resultantes gerados para cada amostra de PP / CC. Na Figura 29 são apresentados, na forma de gráfico de barras, os valores de energia de ativação (E_a), calculados através da **Equação 7**, para as diferentes faixas de conversão ($\alpha = 10\%, 20\%, \dots, 90\%$).

Figura 29 - Valores de E_a para as diferentes composições de PP / CC. Valores estimados mediante o modelo KAS para as diferentes faixas de conversões (α)



Legenda: Os círculos pretos representam os valores médios encontrados em cada α

Fonte: O autor, 2016.

A análise do **Anexo V** e da Figura 29 permitiu concluir que:

- De forma semelhante ao modelo OFW, o modelo KAS também apresentou problemas para o ajuste experimental dos dados de TGA / DTG à Equação 7. Particularmente, as amostras de polipropileno puro (PP) e do compósito PP / 15% CC mostraram os maiores desvios em relação a linearidade proposta (r^2 entre 0,720 – 0,900) com valores de

E_a apresentando grandes coeficientes de variação. Os fatores específicos para tais comportamentos talvez possam ser os mesmos sugeridos no caso anterior do modelo OFW; e,

- Em todas as amostras também houve o mesmo comportamento do modelo cinético anterior, ou seja, o valor médio da energia de ativação (círculo em preto na Figura 29) foi maior no início do processo de degradação termo-oxidativa; houve uma redução quando o fator de conversão (α) se aproximou de 50%; e, então, existiu novamente um aumento de E_a nos estágios finais do processo.

Novamente, para uma melhor compreensão dos resultados, o procedimento de análise ANOVA foi implementado para os dados de energia de ativação através dos programas Minitab 17.0™ e SigmaPlot 12.0™. A distribuição normal e/ou a equivalência entre as variâncias dos valores de E_a de cada amostra PP / CC foram testadas e foram falhas. Assim, o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi escolhido mais uma vez e aplicado.

Os resultados demonstraram que as diferenças nos valores médios de E_a de cada amostra em particular não foram grandes o suficiente para excluir a possibilidade de que sejam ocasionadas devido a variabilidade; em outras palavras, não houve diferenças significativas para um nível de confiança de 95% entre os valores de E_a registrados para cada α de cada composição.

Desta forma, a hipótese de que o processo global de degradação de cada amostra possa ter seguido um mecanismo cinético único foi novamente comprovada. A tendência geral de redução dos valores de E_a , quando se considera a adição contínua de CC ao PP puro, também foi observada pelo modelo KAS - Média global de todos os α 's para o PP foi de $102,6 \pm 35,5$ kJ; enquanto que para o PP / 35% CC obteve-se $76,3 \pm 13,2$ kJ.

Em outra abordagem sobre a cinética de degradação térmica, WALDMAN (1996) propõe para uma reação de ordem n , ou seja, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, a linearização da **Equação 3**, o que permite a obtenção da **Equação 8**:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (8)$$

A Equação 8 pode, então, ser resolvida com o auxílio de uma regressão linear múltipla de forma geral $z = a + bx + cy$, o que representa a equação geral do plano em um gráfico tridimensional. Para a resolução adequada da Equação 8, uma faixa de conversão deve ser estipulada. Esta preocupação é necessária devido a dependência da energia de ativação com a conversão (WALDMAN, 1996).

Nesta Dissertação, as análises de TGA / DTG que foram realizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min foram selecionadas para a aplicação da metodologia proposta por WALDMAN (1996). A faixa de α de 30% a 70% foi selecionada – região aparentemente linear para o primeiro estágio de degradação identificado nas curvas de TG / DTG (**Anexo I**). Os gráficos tridimensionais para os dados experimentais das diferentes amostras de PP / CC são apresentados no **Anexo VI**. Na Tabela 9 e nas Figuras 30 e 31 são resumidos os valores estimados para os parâmetros cinéticos obtidos através da Equação 8.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos estimados para as diferentes composições de PP / CC obtidos a partir da metodologia de WALDMAN (1996)

Mistura	Fator de frequência, A (s⁻¹)	Energia de ativação, E_a (kJ)	Ordem de reação (n)	Coefficiente de correlação (r²)
PP	3,9 x 10 ⁵	77,8 ± 2,4	0,286 ± 0,028	0,999
PP / 5% CC	7,2 x 10 ⁵	82,5 ± 6,3	0,140 ± 0,077	0,997
PP / 15% CC	9,8 x 10 ²	48,8 ± 5,8	- 0,099 ± 0,092	0,995
PP / 30% CC	1,7 x 10 ²	41,2 ± 11,4	- 0,366 ± 0,198	0,982
PP / 35% CC	1,3 x 10 ²	38,2 ± 7,3	0,052 ± 0,129	0,981

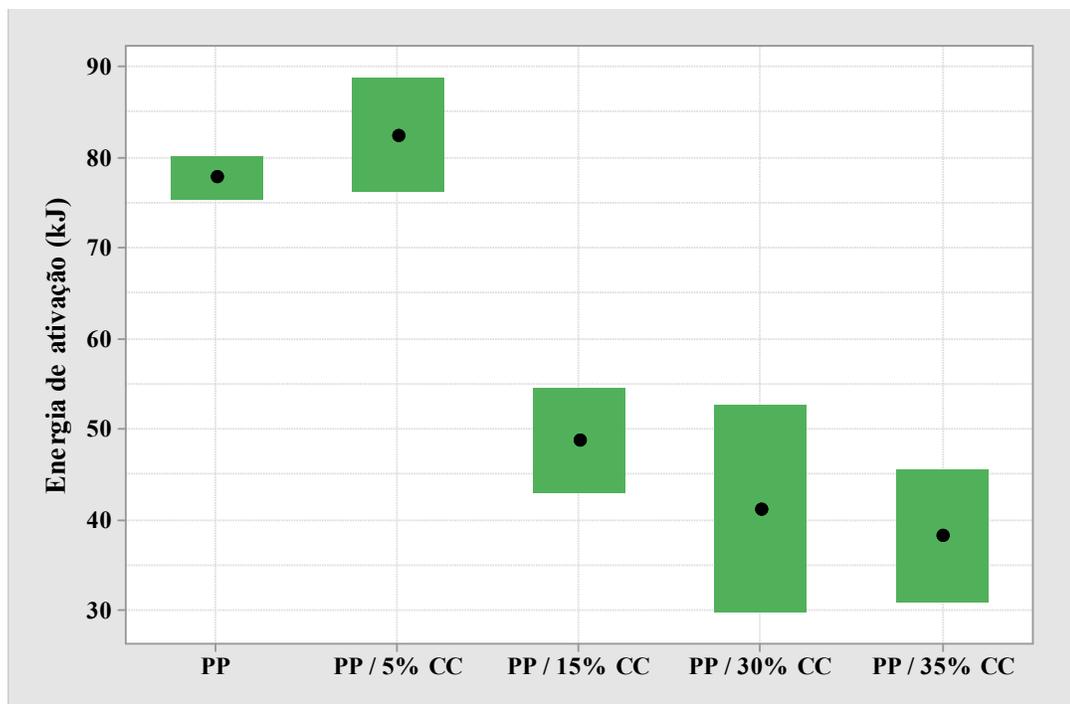
Fonte: O autor, 2016.

Pela análise dos valores dispostos na Tabela 9 e das Figuras 30 e 31, pôde ser verificado que:

- A linearização da **Equação 3** e a adoção de uma reação de ordem n para o formato da equação de $f(\alpha)$ pareceu ter levado a uma modelagem satisfatória dos dados experimentais. Os valores dos coeficientes de correlação foram excelentes ($r^2 > 0,99$), ainda que nos compósitos PP / 30% CC e PP / 35% CC uma diminuição da qualidade de ajuste do modelo tenha sido observada;

- Os valores de energia de ativação (E_a) diminuem à medida que um maior teor de carga de casca de café é adicionado ao termoplástico. Tal fato apenas corrobora com o já observado pelos modelos CR, KAS e OFW, embora os valores de E_a sejam divergentes entre os modelos propostos; e,

Figura 30 - Valores de energia de ativação encontrados para as diferentes misturas de PP / CC através do procedimento de WALDMAN (1996)



Fonte: O autor, 2016.

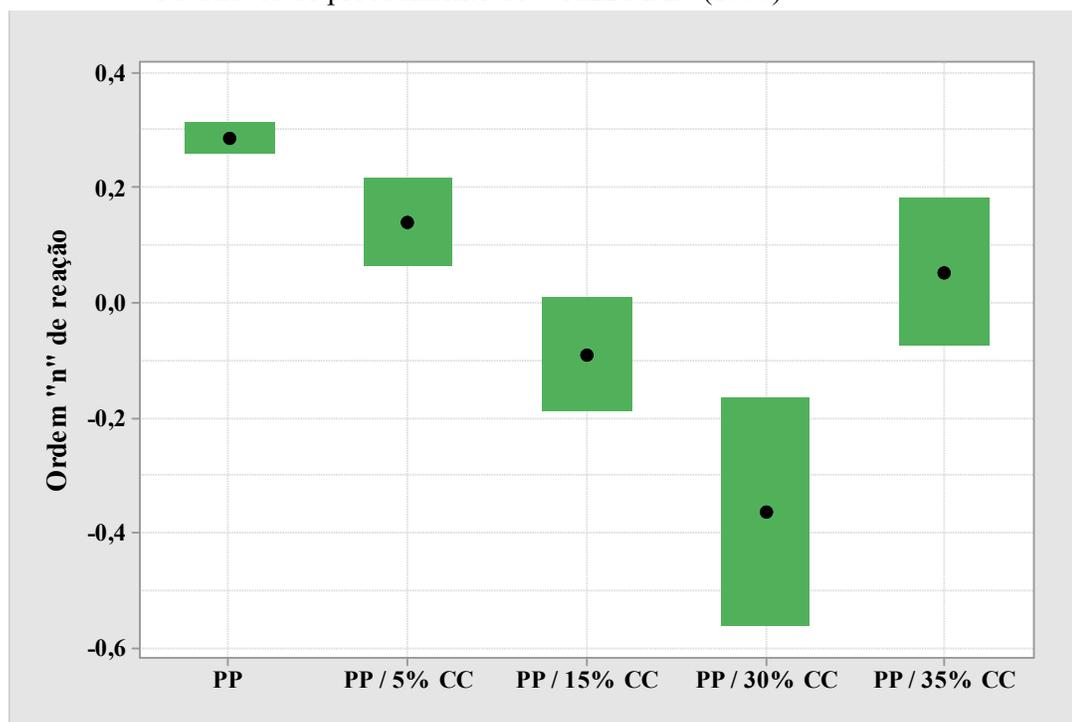
Embora exista a necessidade de replicatas dos experimentos para que uma maior confiabilidade possa ser alcançada, particularmente para o compósito PP / 35% CC, a linearização do triploto cinético pareceu indicar um mecanismo cinético com ordem de reação abaixo de 1. Da mesma forma que o encontrado para os dados de energia de ativação, a ordem n diminuiu conforme teores maiores de CC foram incorporados chegando até a tornar-se negativa.

A ordem de reação é um conceito macroscópico e expressa simplesmente o resultado da cinética. A molecularidade é um conceito microscópico e relaciona-se ao número de moléculas que participam do estado de transição do passo limitante no mecanismo proposto. Em uma reação de primeira ordem ($n = 1$), a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes (BROWN *et al.*, 2005).

Por outro lado, quando $n < 0$ isto significa que a concentração aparece no denominador da lei de velocidade, ou seja, aumentando-se a concentração dessa espécie, geralmente um produto, a reação é retardada porque a espécie participa de uma reação inversa. Por exemplo, a decomposição do ozônio na atmosfera superior (BROWN *et al.*, 2005):



Figura 31 - Valores de n (ordem de reação) estimados para as diferentes misturas de PP / CC através do procedimento de WALDMAN (1996)



Fonte: O autor, 2016.

Uma vez que a concentração da carga ligno-celulósica é crescente e que a mesma possui característica próprias quanto a sua decomposição térmica – conforme discutido no **item 3.1** – é bem provável que as reações complexas de degradação da casca de café estejam ocorrendo ao mesmo tempo que as reações de degradação do PP. Assim sendo, a modelagem dos dados experimentais apenas refletiria a complexidade global da degradação termo-oxidativa em andamento.

Uma ressalva a resolução do triploto cinético através da regressão linear aplicada foi o encontro de valores de VIF superiores a 18 para a geração das equações dos planos. VIF ou *fatores de inflação de variância* medem o quanto a variância dos coeficientes de regressão es-

timados está inflada em comparação a quando as variáveis preditoras não são relacionadas linearmente. VIF é usado para descrever quanta multicolinearidade (correlação entre preditores) existe em uma análise de regressão (MINITAB 17, 2016.).

A multicolinearidade forte é problemática porque pode aumentar a variância dos coeficientes de regressão, tornando-os instáveis. Algumas das consequências de coeficientes instáveis (MINITAB 17, 2016.):

- Os coeficientes podem parecer insignificantes mesmo quando existe uma relação significativa entre o preditor e a resposta;
- Coeficientes para preditores altamente correlacionados variam fortemente de amostra para amostra; e,
- A remoção de quaisquer termos altamente correlacionados do modelo afetará significativamente os coeficientes estimados dos outros termos altamente correlacionados. Os coeficientes dos termos altamente correlacionados pode até mesmo ter o sinal errado.

Esta última consequência da multicolinearidade é particularmente importante, pois os valores de ordem de reação para os compósitos PP / 15% CC e PP / 30% CC foram negativos e, assim sendo, devem ser interpretados com cautela.

CONCLUSÕES

A casca de café (CC), moída e peneirada, foi incorporada em teores variáveis ao polipropileno (PP). As seguintes conclusões puderam ser obtidas, após a avaliação das propriedades mecânicas e dos resultados da análise térmica (TGA / DTG):

- A carga de CC para melhor incorporação à matriz termoplástica necessitou de um maior tempo de moagem – dentro das condições experimentais adotadas nesta Dissertação, por um tempo de 72 h. A moagem por maior tempo permitiu não apenas obter uma distribuição granulométrica e um tamanho médio de partícula mais apropriados, mas também houve um melhor aproveitamento energético durante a queima;
- Em função da fraca adesão interfacial entre carga e matriz, ocasionada pelas diferenças entre as naturezas da CC e do PP, a adição de teores contínuos de CC promoveu o aparecimento mais acentuado de agregados de CC e de cavidades na matriz de PP (*descolamento* dos agregados de CC). Tais fatos foram comprovados pelas micrografias de MEV;
- Baseado nas micrografias de MEV, o baixo desempenho dos compósitos quando submetidos à tração pôde ser compreendido. Mesmo com pequenas concentrações de CC, a propriedade analisada apresentou redução. Para o ensaio de resistência ao impacto, a propriedade chegou a demonstrar uma melhoria, pelo menos até 15% de CC.
- Diferentes modelos cinéticos e modelos reacionais foram usados para a interpretação dos dados de TGA / DTG. Embora replicatas sejam necessárias, os resultados, em princípio, indicam que a adição contínua de CC tornou o processo de degradação termoxidativa mais complexo (ordem de reação $n \neq 1$), embora a energia de ativação (E_a) tenha diminuído progressivamente.

SUGESTÕES

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- Modificação química das cascas de café e/ou a utilização de agentes de acoplamento, a fim de se melhorar a adesão interfacial carga-matriz;
- Replicatas das amostras para melhor interpretação dos dados de TGA /DTG através dos diferentes modelos cinéticos e modelos reacionais;
- Utilização da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a análise do efeito das cascas de café sobre a cinética de cristalização do PP; e,
- Utilização de procedimentos analíticos descritos na literatura para a caracterização química das cascas de café como, por exemplo, a quantificação do teor de lignina e outros componentes.

REFERÊNCIAS

- ABIC. Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em: <http://www.abic.com.br>. Acesso em: Maio 2016.
- ALVAREZ, V. A.; KENNY, J. M.; VÁSQUEZ, A. Creep behavior of biocomposites based on sisal fiber reinforced cellulose derivatives / starch blends. *Polymer Composites*, v. 25(3), June 2004, 280 – 288.
- ANDRADE. Beneficiamento de café. Disponível em: <http://www.colheitadecafemecanizada.com.br/beneficiamentodecafe.php>. Acesso em: Maio 2016.
- AZIMI, H. R.; RAZAEI, M.; MAJIDI, F. The non-isothermal degradation kinetics of St-MMA copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 99, 2014, 240 – 248.
- BRASKEM. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos>. Acesso em: Maio 2016.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6 (2), 2011, 127 - 139.
- BROSTOW, W.; DATASHVILI, T.; JIANG, P.; MILLER, H. Recycled HDPE reinforced with sol-gel silica modified wood sawdust. *European Polymer Journal*, v. 76, 2016., 28 – 39.
- BROWN, T. L.; LEMAY, Jr. H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. Cinética química. In: *Química: A ciência central*, cap. 14, 9.ed. São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2005.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Compósitos. In: *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Capítulo 17. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CHRISAFIS, K. Kinetics of thermal degradation of polymers: Complementary use of isoconversional and model-fitting methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 95, 2009, 273-283.
- CRUZ, G.; LIRA, C. S.; SILVA, J. P.; PÉCOR, A. A. B.; ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. N.; SANTOS, A. M. Estudo da degradação térmica de biomassas utilizando técnicas termoanalíticas e morfológica. In: V ENCONTRO DOS USUÁRIOS DAS TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS. IQSC/USP, São Carlos/SP, 20 a 22/11/2011.
- CTB. Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em: <http://ctborracha.com>. Acesso em: Maio 2016.
- DÁNYÁDI, L.; JANECSKA, T.; SZABÓ, Z.; NAGY, G.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Wood flour filled PP composites: compatibilization and adhesion. *Composites Science and Technology*, v.67, 2007, 2838 – 2846.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Princípios e aplicações de análise térmica*. Material de apoio, curso teórico / prático, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Julho / Agosto, 2012.

DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. 2ª Versão on-line (revisada), Edição por João Carlos de Andrade, Chemkeys, 2008. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: Maio 2016.

DHAR, P.; VANGALA, S. P. K.; TIWARI, P.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Thermal degradation kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) / cellulose nanocrystals based nanobiocomposite. *Journal of Thermodynamics & Catalysis*, v.5(2), 2014, 134 – 140.

ENOKIHARA, G. H.; BIAGGIO, F. C.; SAKATA, S. K. Estudo da remoção do corante violeta reativo-5 utilizando casca de café e bagaço de cana ativas. In: 2015 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC 2015), Associação Brasileira de Energia Nuclear (ABEN), São Paulo/SP, 4 a 9/10/2015.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <https://www.embrapa.br>. Acesso em: Maio 2016.

FRANÇA, S. C. A.; COUTO, H. J. B. *Análise Microgranulométrica*. Comunicação Técnica CETEM/MCT elaborada para o livro Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro Novembro, 2007.

FREITAS, W. L. C.; SAWAYA, J. V. Z.; GONÇALVES, B. C. M.; RODRIGUES, L. C.; ROSA, C. A.; DA SILVA, S. S. Fermentação do hidrolisado hemicelulósico da casca de café destoxificado com diferentes tipos de base. In: *Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia*, III SIMBBTEC, Londrina, 2013.

FUQUA, M. A.; CHEVALI, V. S.; ULVEN, C. A. Lignocellulosic byproducts as filler in polypropylene: comprehensive study on the effects of compatibilization and loading. *Journal of Applied Polymer Science*, v.127, 2013, 862 – 868.

^aGARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. Ensaio de tração. In: *Ensaio dos Materiais*. Capítulo 2. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

^bGARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. Ensaio de impacto. In: *Ensaio dos Materiais*. Capítulo 9, 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

GIOLITO, I. *Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial*. 1.ed. M. Ionashiro. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2.ed. São Paulo: Blücher, 1999.

^aMARINHO, J. R. D. Conceituação e classificação dos polímeros. In: *Macromoléculas e Polímeros*. Capítulo 1, 1.ed. São Paulo: Manole, 2005.

^bMARINHO, J. R. D. Polímeros de importância industrial. In: *Macromoléculas e Polímeros*. Capítulo 5, 1.ed. São Paulo: Manole, 2005.

^cMARINHO, J. R. D. Materiais conjugados. In: *Macromoléculas e Polímeros*. Capítulo 8, 1.ed. São Paulo: Manole, 2005.

^dMARINHO, J. R. D. Propriedades físicas, mecânicas e estruturais. In: *Macromoléculas e Polímeros*. Capítulo 2, 1.ed. São Paulo: Manole, 2005.

MARTINS, A. L. *História do café*. 2.ed. São Paulo: Contexto, 2008.

MINITAB 17. Disponível em: <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/>. Acesso em: Jun. 2016.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. USA: Taylor & Francis, 2005.

MULINARI, D. R. *Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar*. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica - Materiais). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2009.

NAGAJARAN, V.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Sustainable green composites: value addition to agricultural residues and perennial grasses. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v.1, 2013, 325 – 333.

NUÑEZ, A. J.; STURM, P. C.; KENNY, J. M.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E.; REBOREDO, M. M. Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, 2003, 1420 – 1428.

OJHA, S.; RAGHAVENDRA, G.; ACHARYA, S. K. A comparative investigation of bio waste filler (wood apple – coconut) reinforced polymer composites. *Polymer Composites*, v.35, 2014, 180 – 185.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARÃES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165(1-3), 2009, 87 – 94.

PETRY, A. *Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico*. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Química. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Julho de 2011.

RABELLO, M. Cargas. In: *Aditivação de Polímeros*. Capítulo 10, 1.ed. São Paulo: Artliber, 2000.

ROCHA, F. C.; GARCIA, R.; FREITAS, A. W. P.; SOUZA, A. L.; GOBBI, K. F.; FILHO, S. C. V.; TONUCCI, R. G.; ROCHA, G. C. Casca de café em dietas para vacas em lactação: consumo, digestibilidade, produção e composição de leite. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.35(5), 2006, 2163 – 2171.

RUDIN, A.; CHOI, P. Introdução: conceitos e definições. In: *Ciência e Engenharia de Polímeros*. Capítulo 1, 1 - 53, 3.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SANTOS, A. G. D. *Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010.

SHANKARANAND, V. S., LONSANE, B. K. *Coffee husk: an inexpensive substrate for production of citric acid by Aspergillus niger in a solid-state fermentation system*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v.10 (2), 1994, 165 – 168.

SILVA, J. P. *Caracterização da casca de café (coffea arábica, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado*. Dissertação de Mestrado. Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

TAJVIDI, M., FALK, R. H., HERMANSON, J. C. Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.101, 2006, 4341 – 4349.

TAVARES, A. A. C. *Avaliação da casca de café como alimento para vacas leiteiras holandês – Zebu*. Dissertação de Mestrado. Curso de Mestrado em Zootecnia. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2003.

^aTURMANOVA, S. Ch.; GENIEVA, S. D.; DIMITROVA, A. S.; VLAEV, L. T. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, v.2(2), 2008, 133 – 146.

^bTURMANOVA, S.; GENIEVA, S.; VLAEV, L. Kinetics of nonisothermal degradation of some polymer composites: change of entropy at the formation of the activated complex from the reagents. *Journal of Thermodynamics*, v.2011, 2011, 1-10.

WALDMAN, W. R. *Degradação térmica e mecânica de polipropileno isotático (PPi), polietileno de baixa densidade (PEBD) e blenda 1:1 em massa de PPi e PEBD*. Dissertação de Mestrado. Curso de Química. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

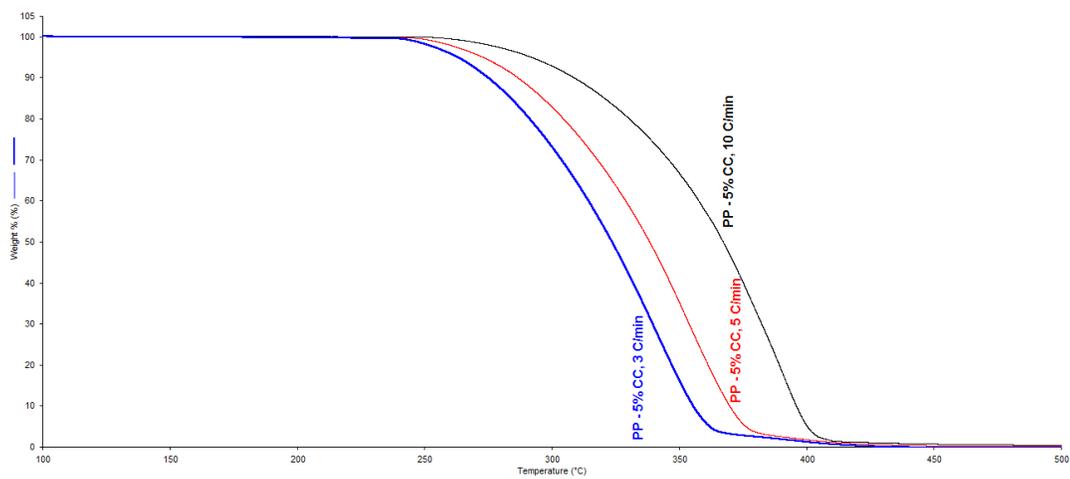
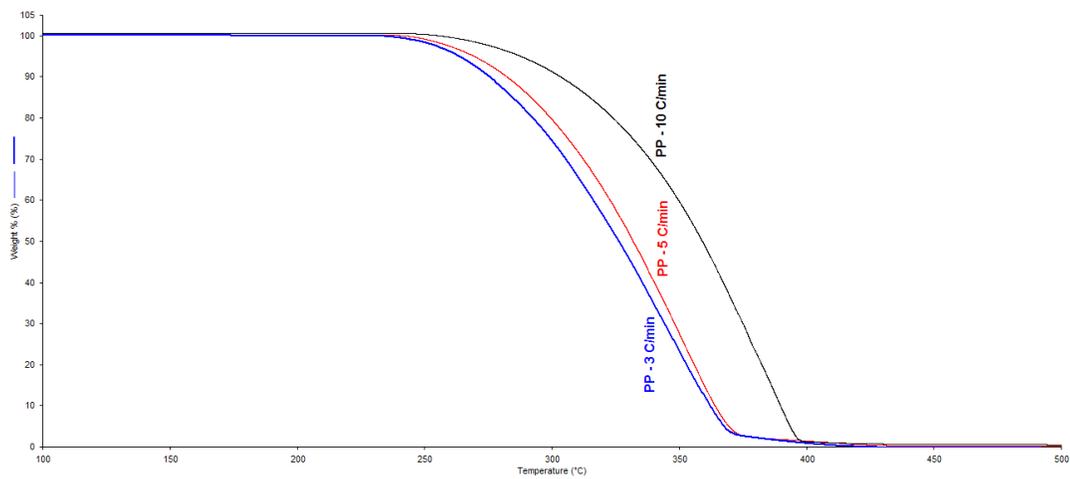
XU, Y.; LEE, S. Y.; WU, Q. Creep analysis of bamboo high-density polyethylene composites: effect of interfacial treatment and fiber loading level. *Polymer Composites*, v.32, 2011, 692 – 699.

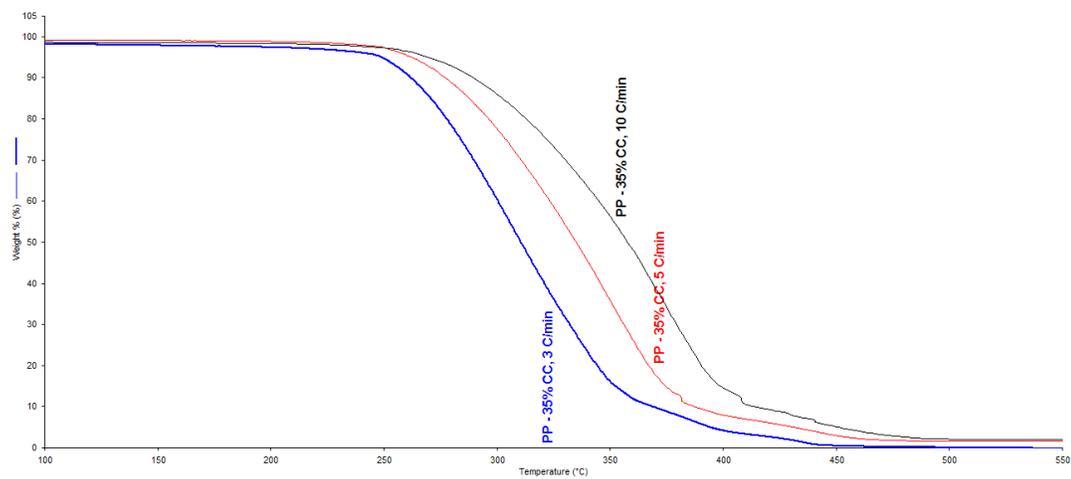
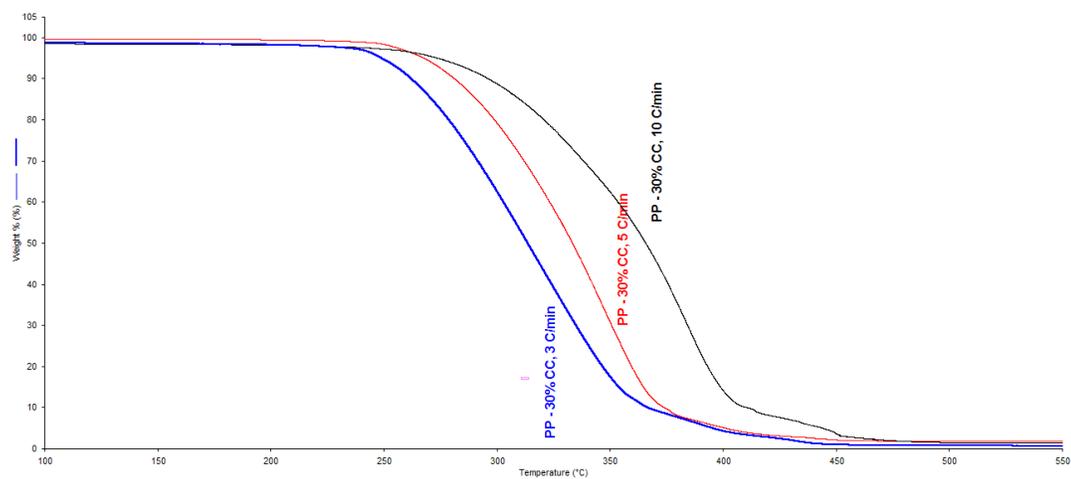
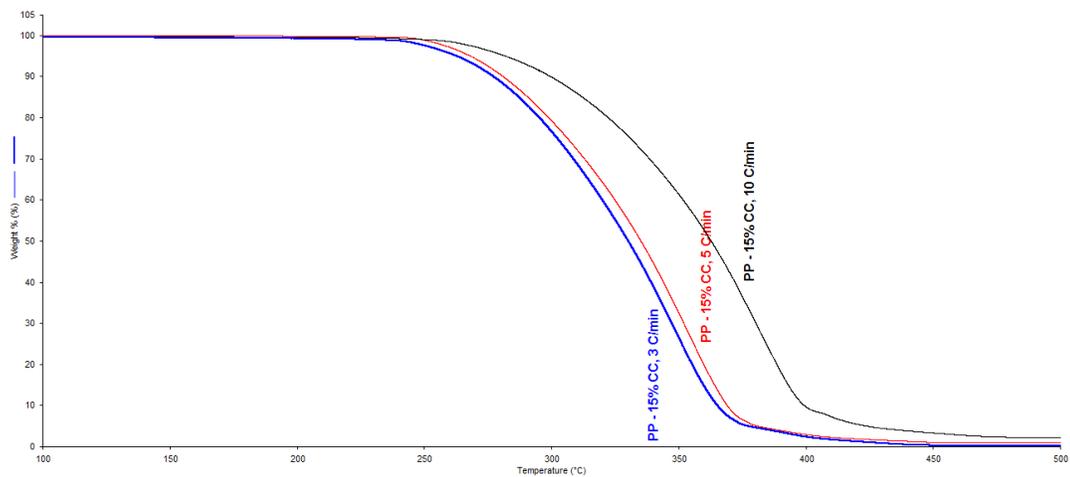
ZHOU, L.; WANG, Y.; HUANG, Q.; CAI, J. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.87, 2006, 963 – 969.

ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green composites: an overview. *Polymer Composites*, v.32, 2011, 1905 – 1915.

APÊNDICE I

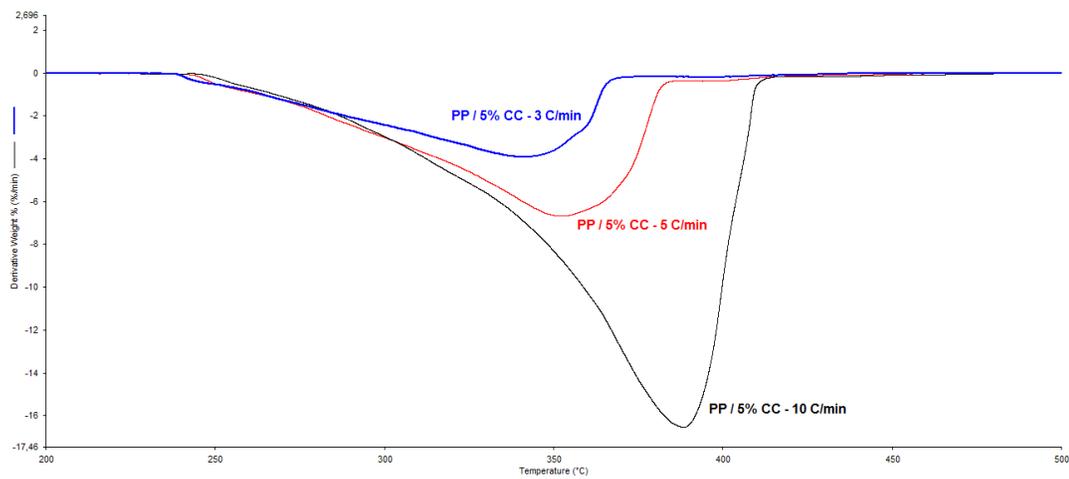
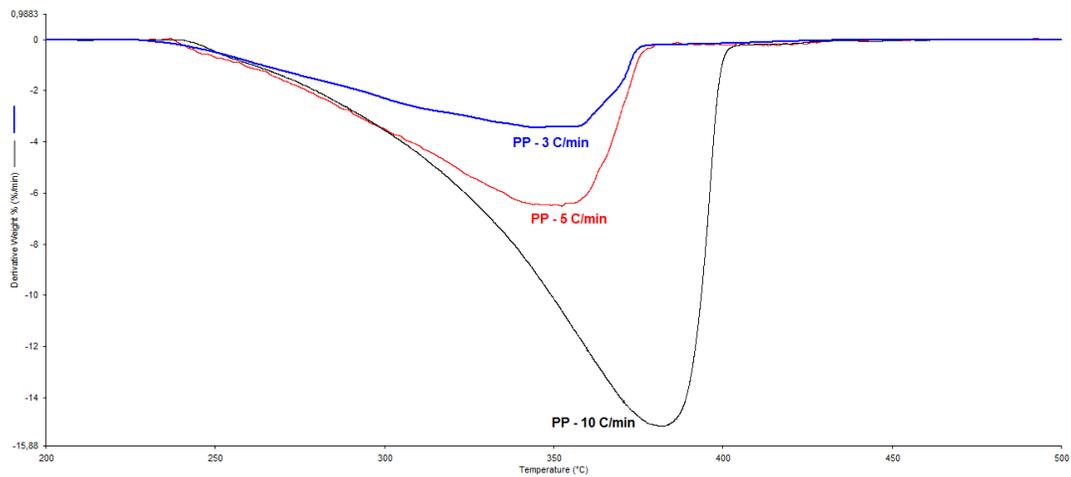
Curvas da análise termogravimétrica (TGA) das diferentes composições de PP puro e PP / CC em três taxas de aquecimento diferentes - 3°C/min, 5°C/min e 10°C/min. Atmosfera: ar sintético. Faixa: 30 - 700°C.

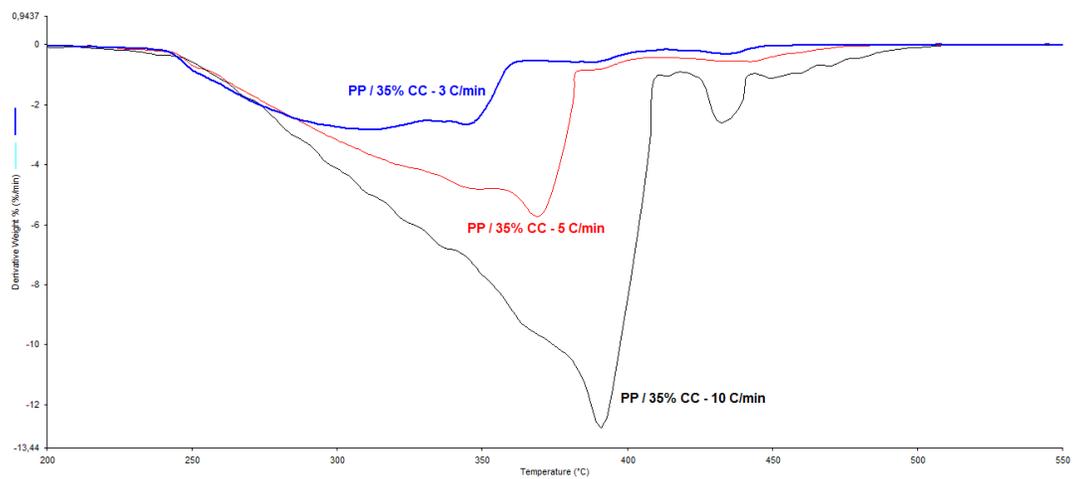
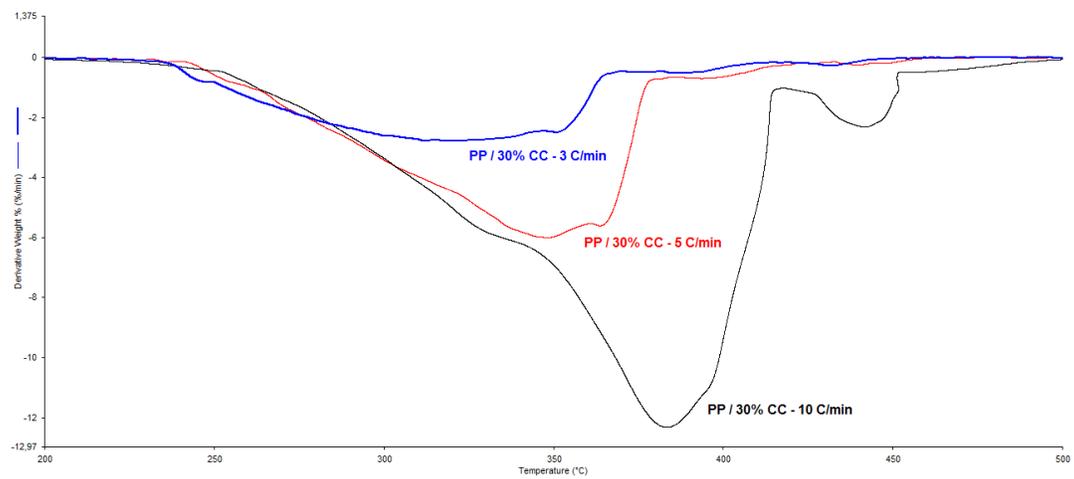
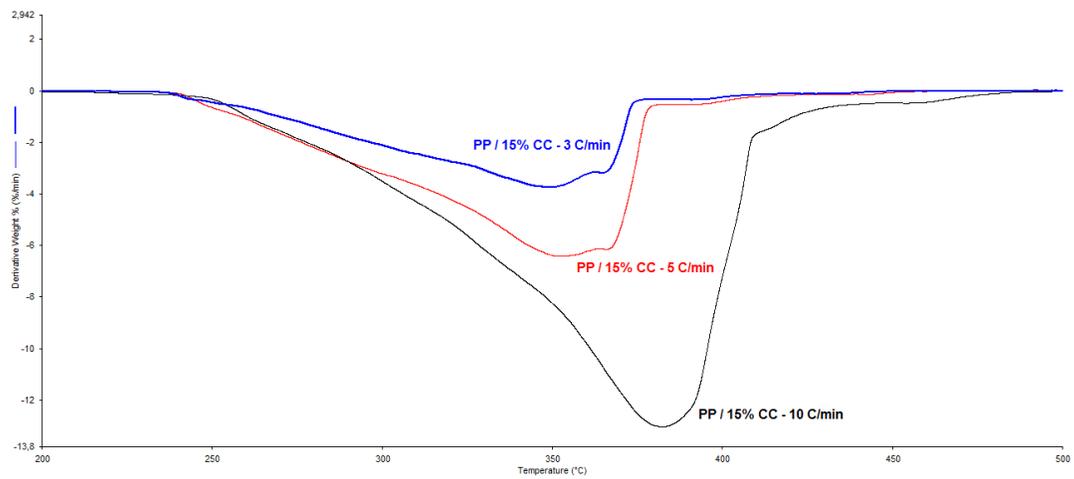




APÊNDICE II

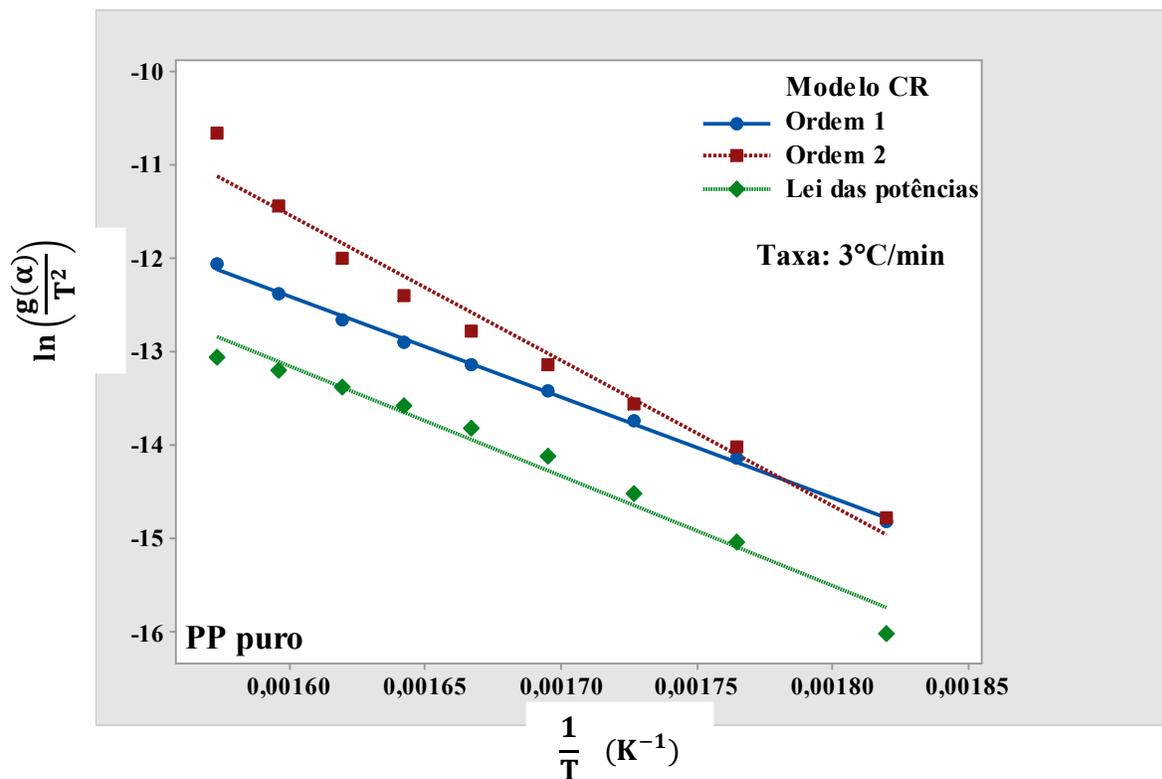
Curvas da termogravimetria derivativa (DTG) das diferentes composições de PP puro e PP / CC em três taxas de aquecimento diferentes - 3°C/min, 5°C/min e 10°C/min. Atmosfera: ar sintético. Faixa: 30 - 700°C.

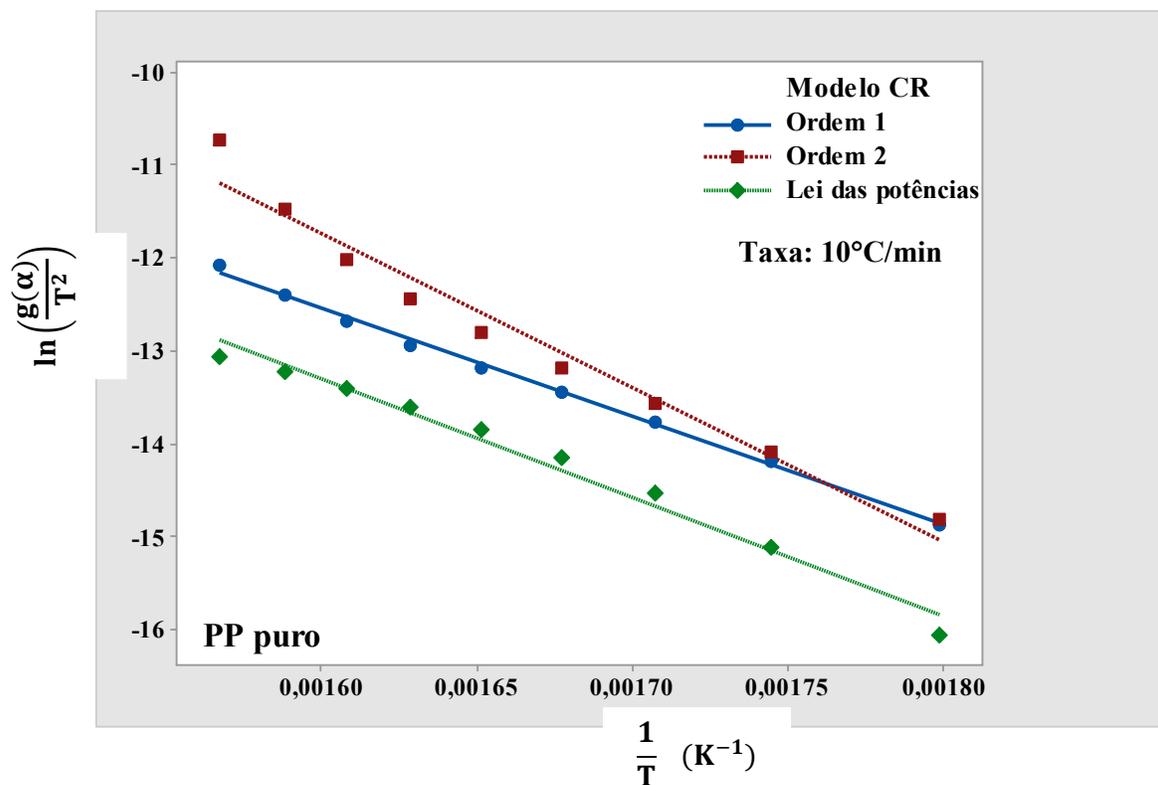
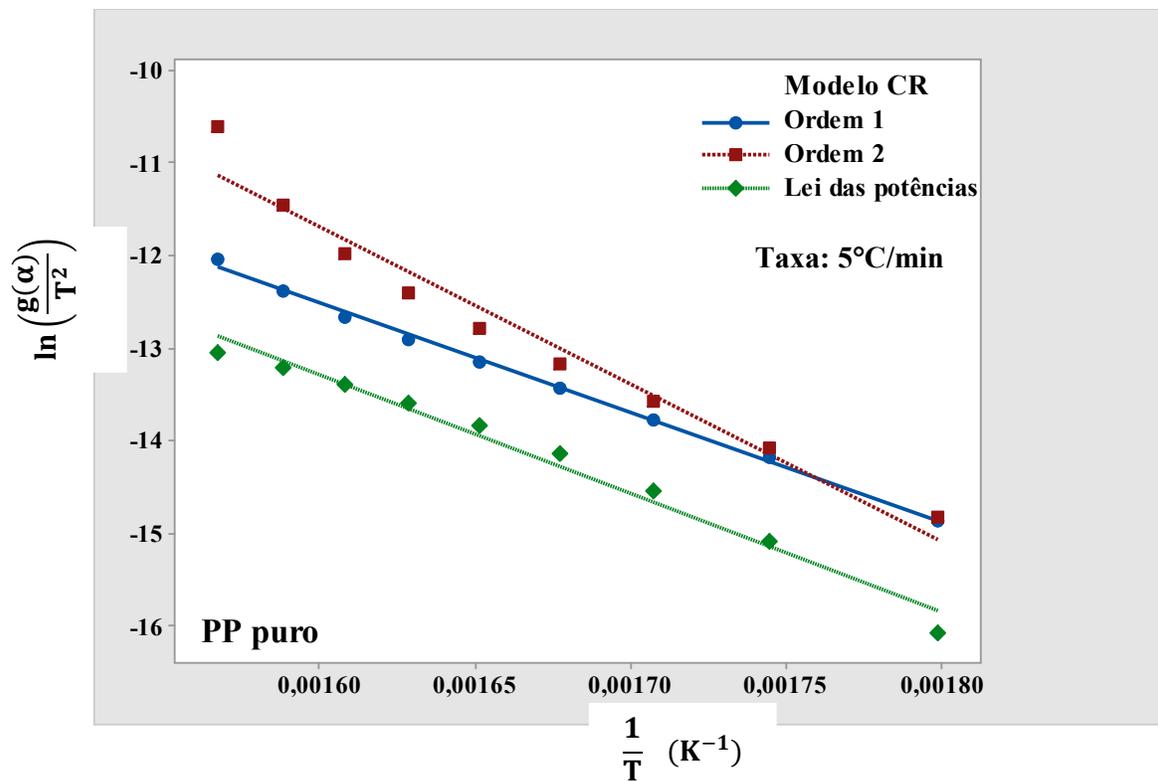


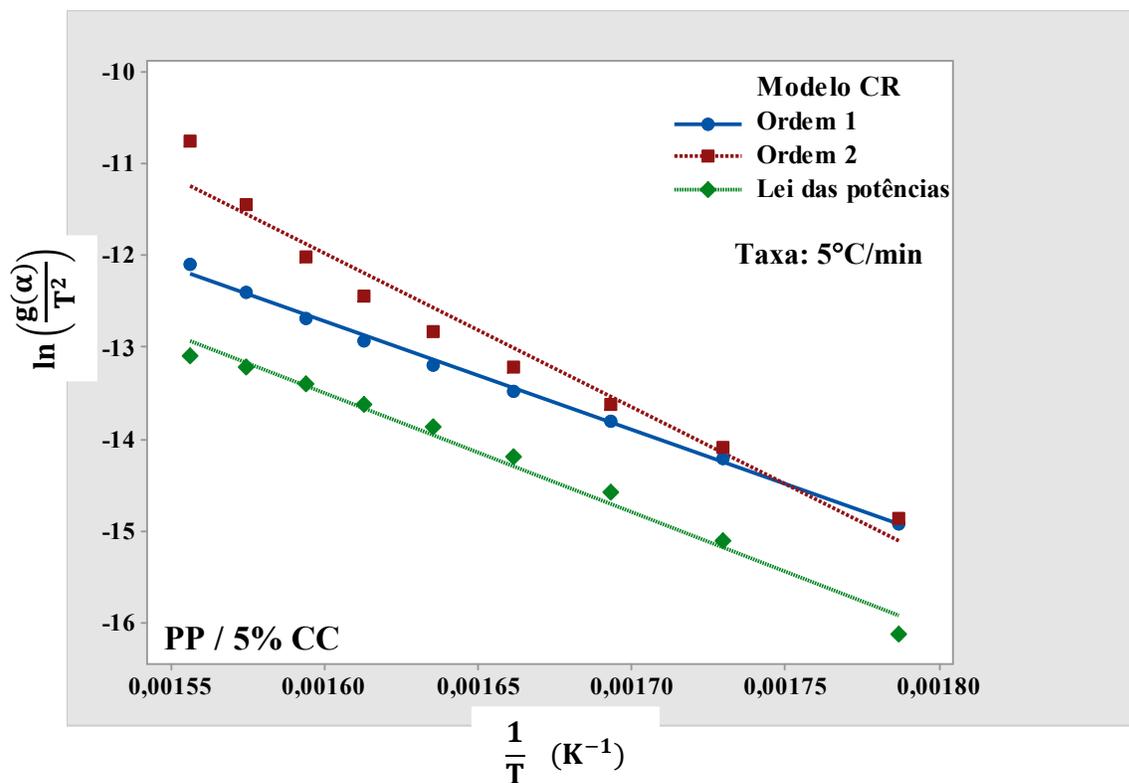
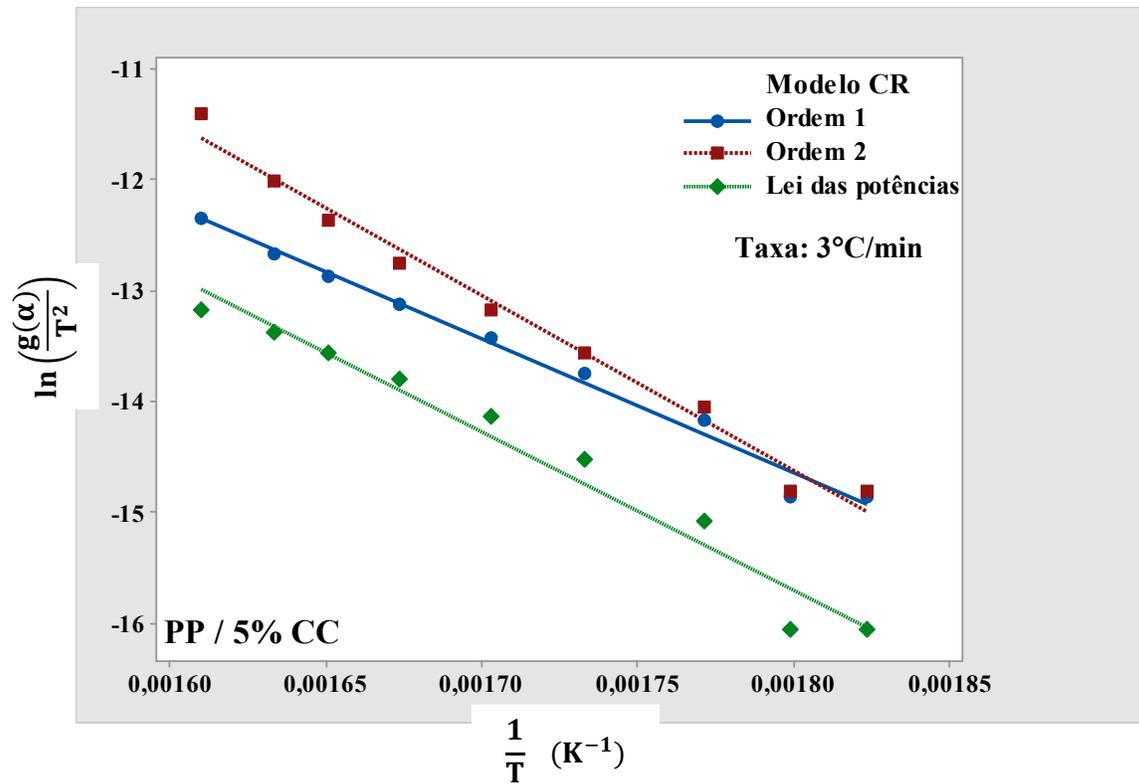


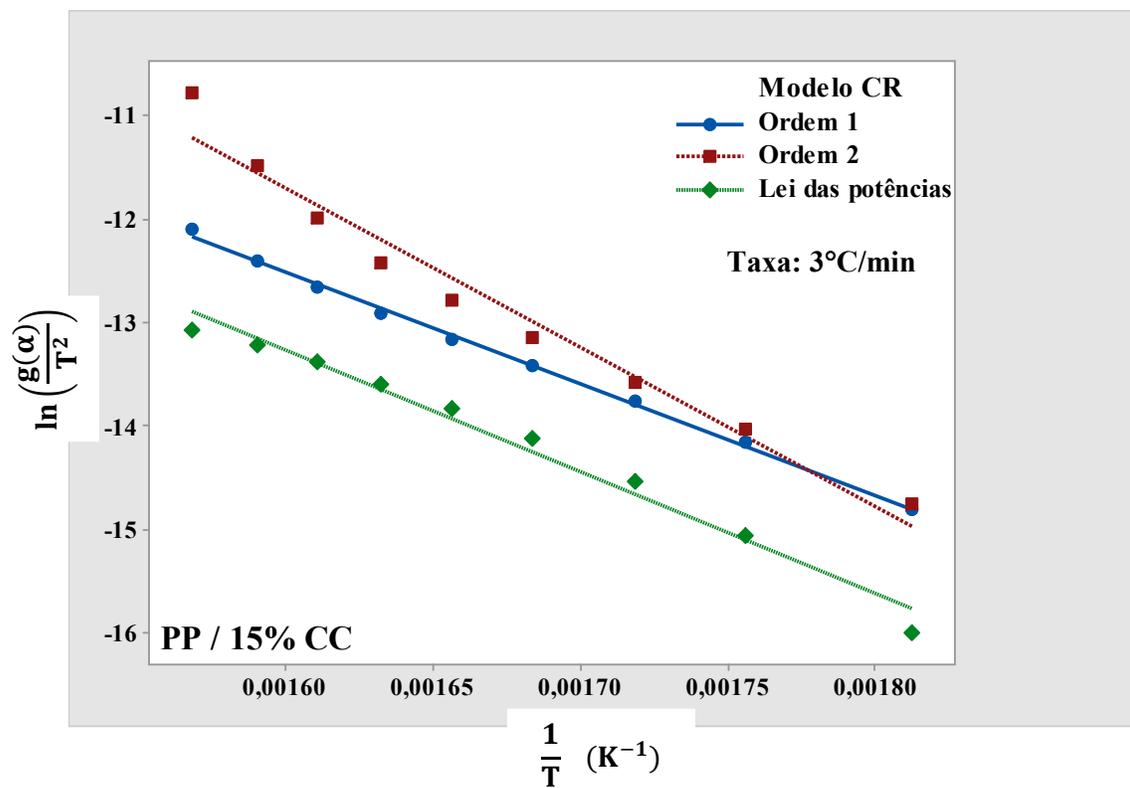
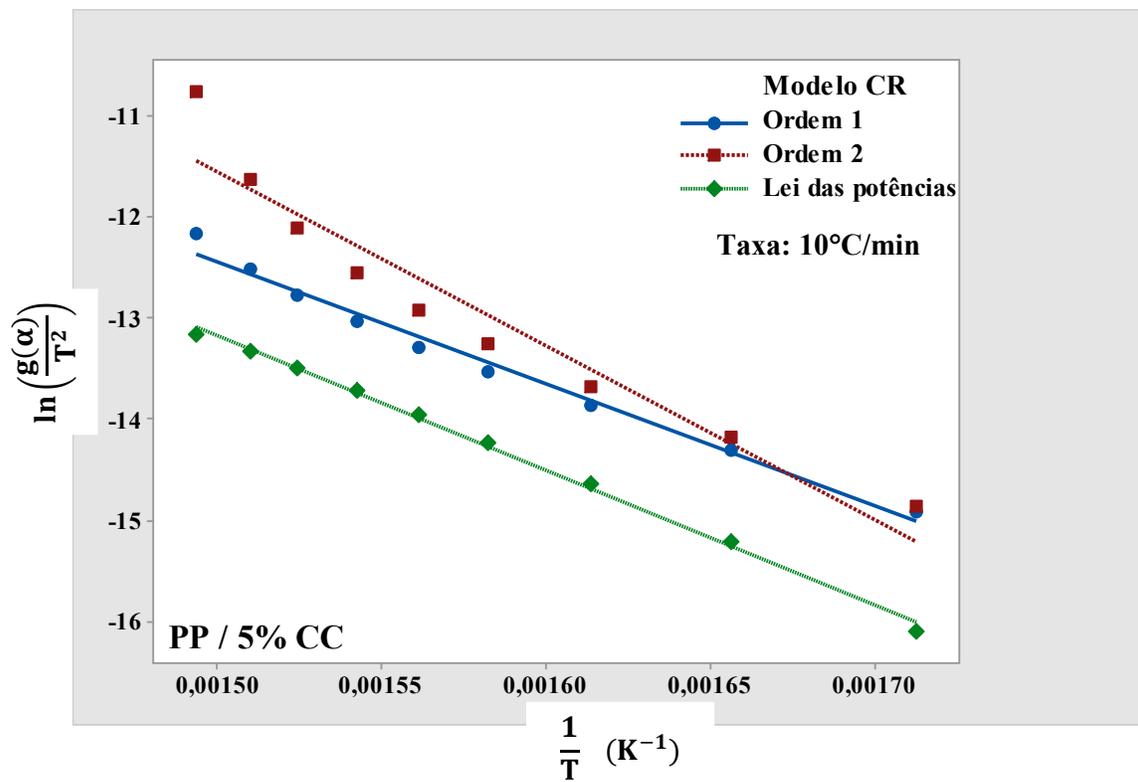
APÊNDICE III

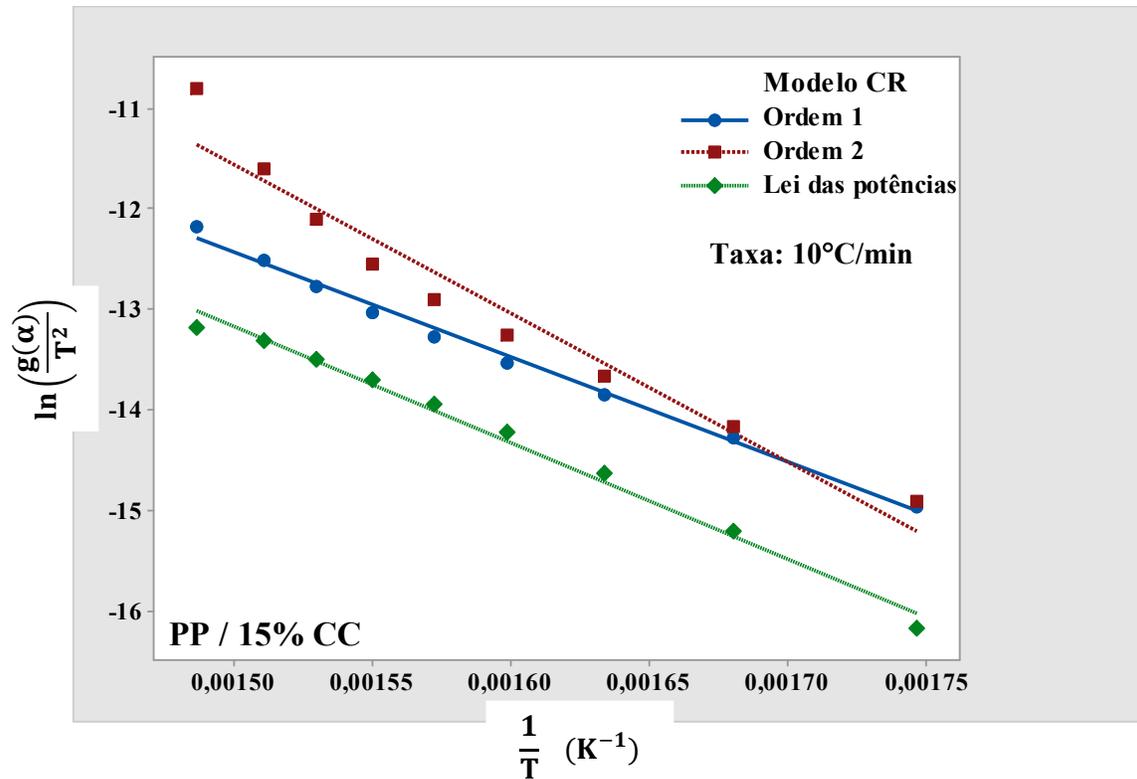
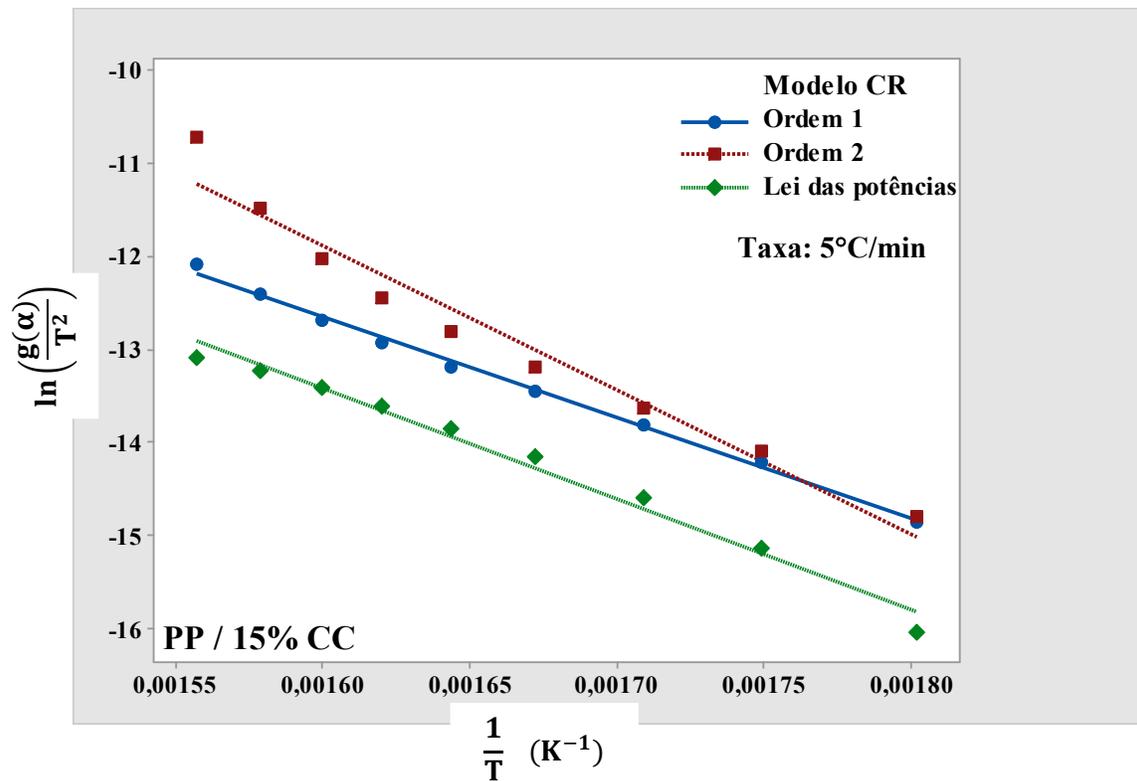
Análise dos dados das curvas de termogravimetria (TGA) obtidas em taxas de 3°/min, 5°C/min e 10°C/min. Modelo cinético de Coats-Redfern (modelo CR), usando diferentes funções de $g(\alpha)$, aplicado aos diferentes compósitos de PP / CC.

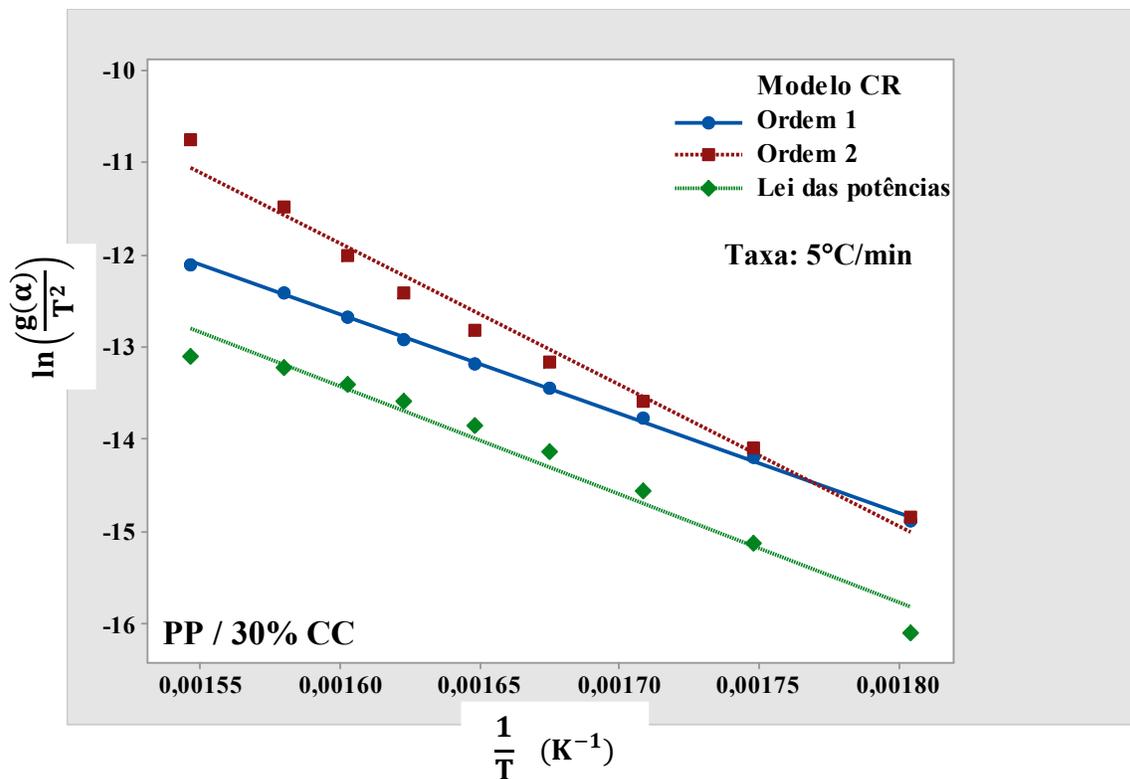
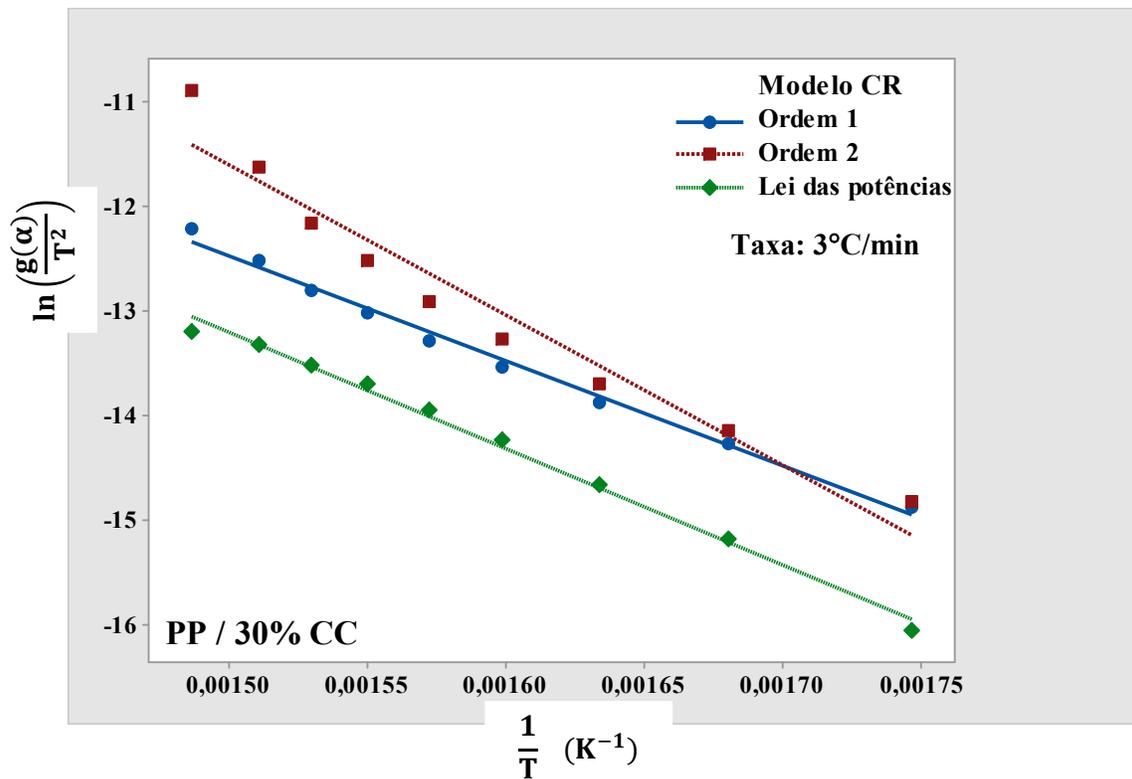


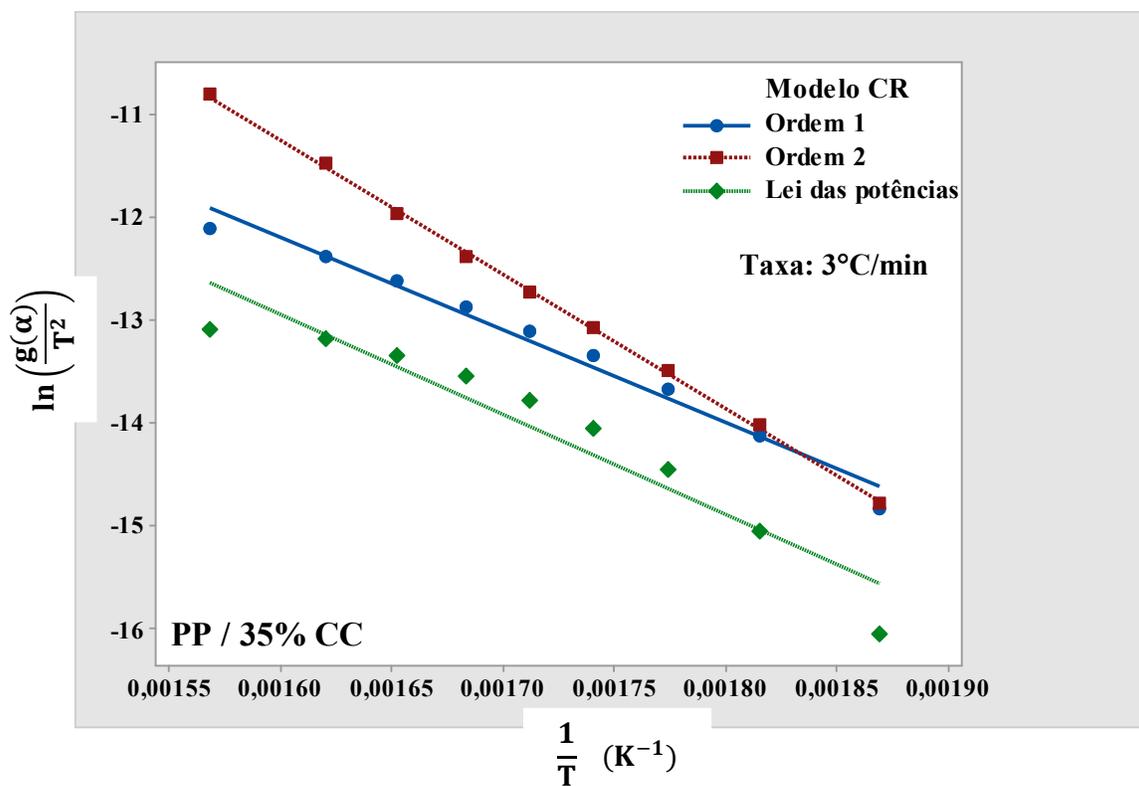
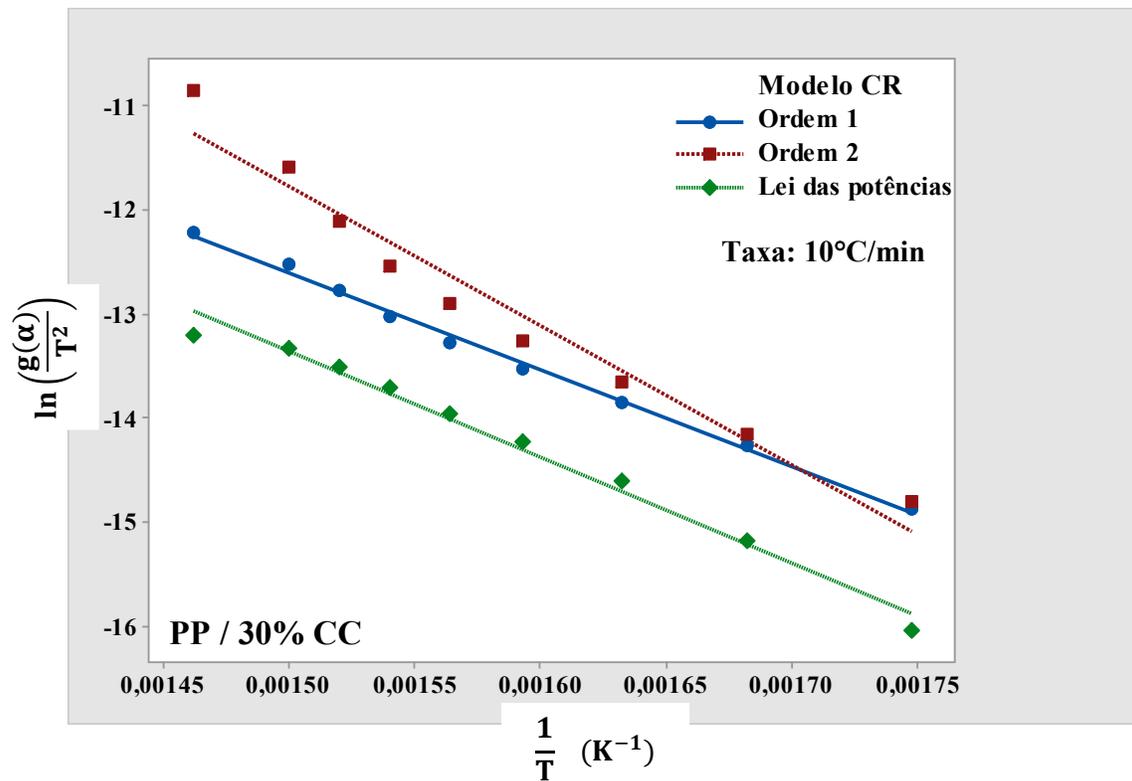


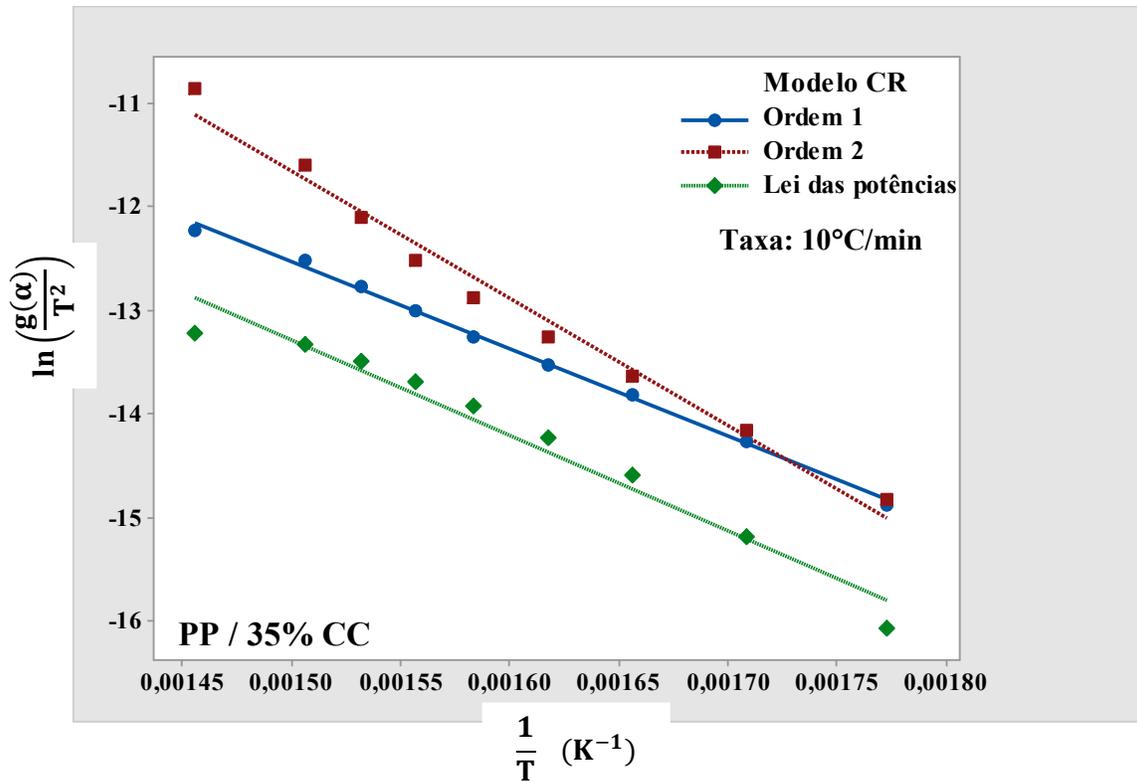
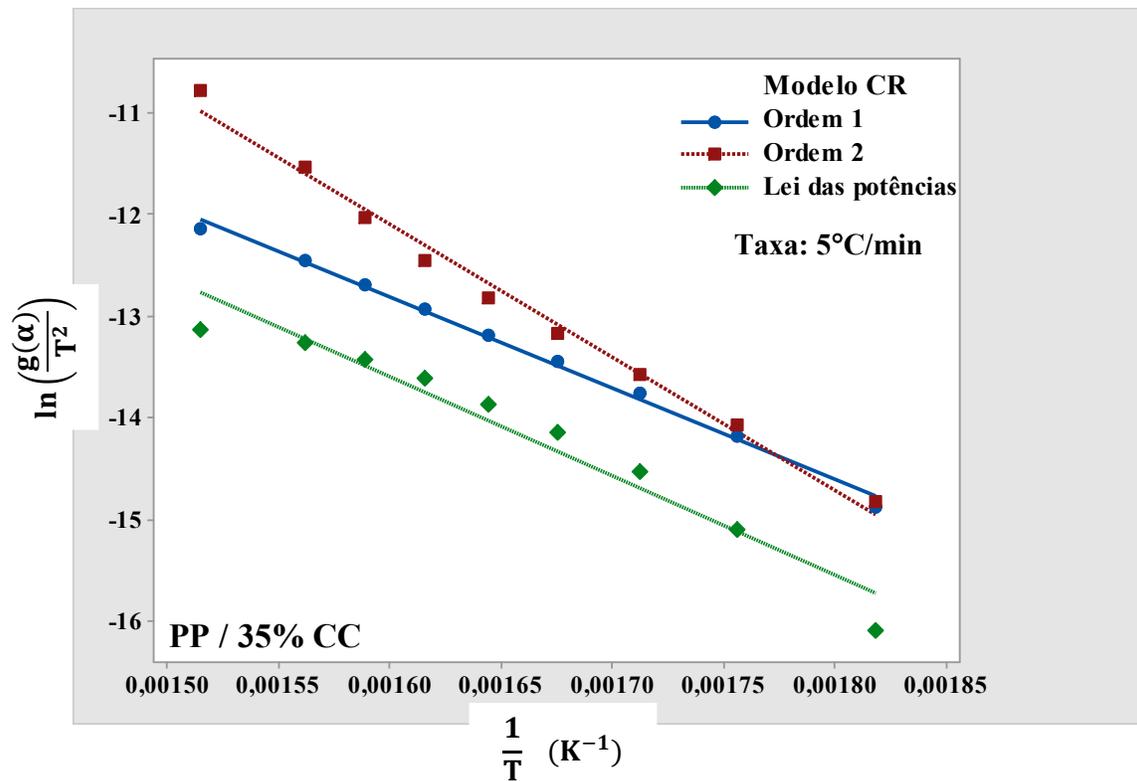






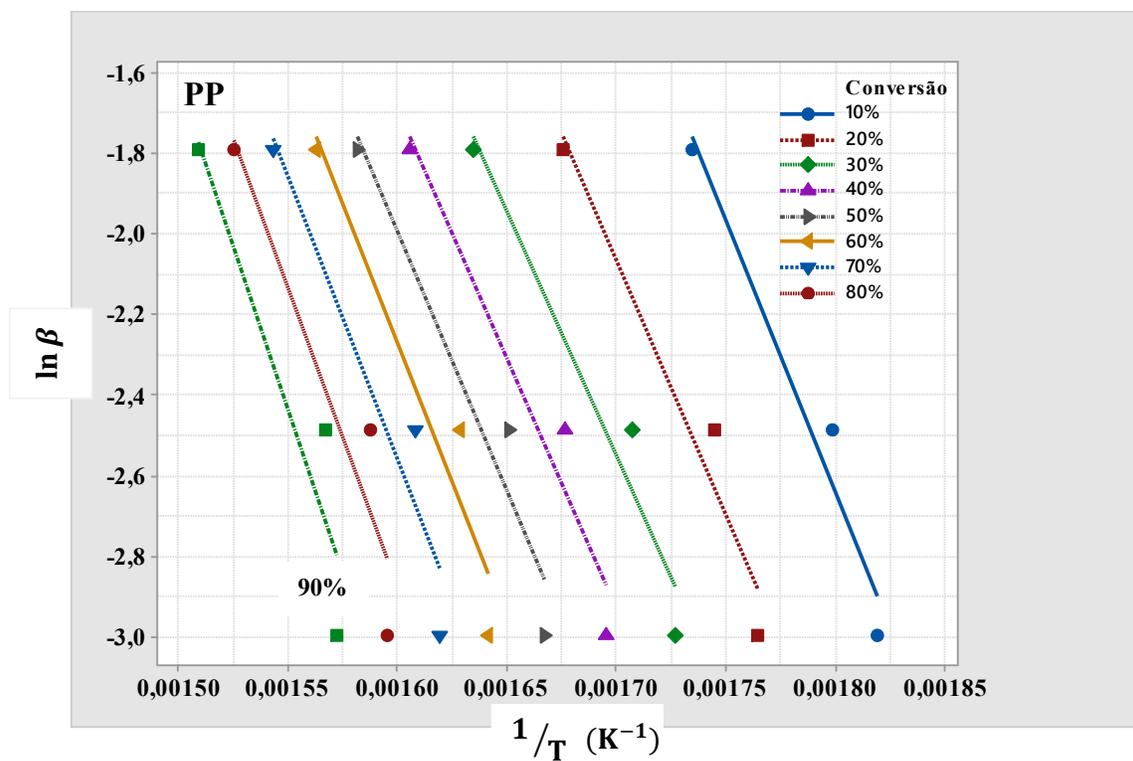


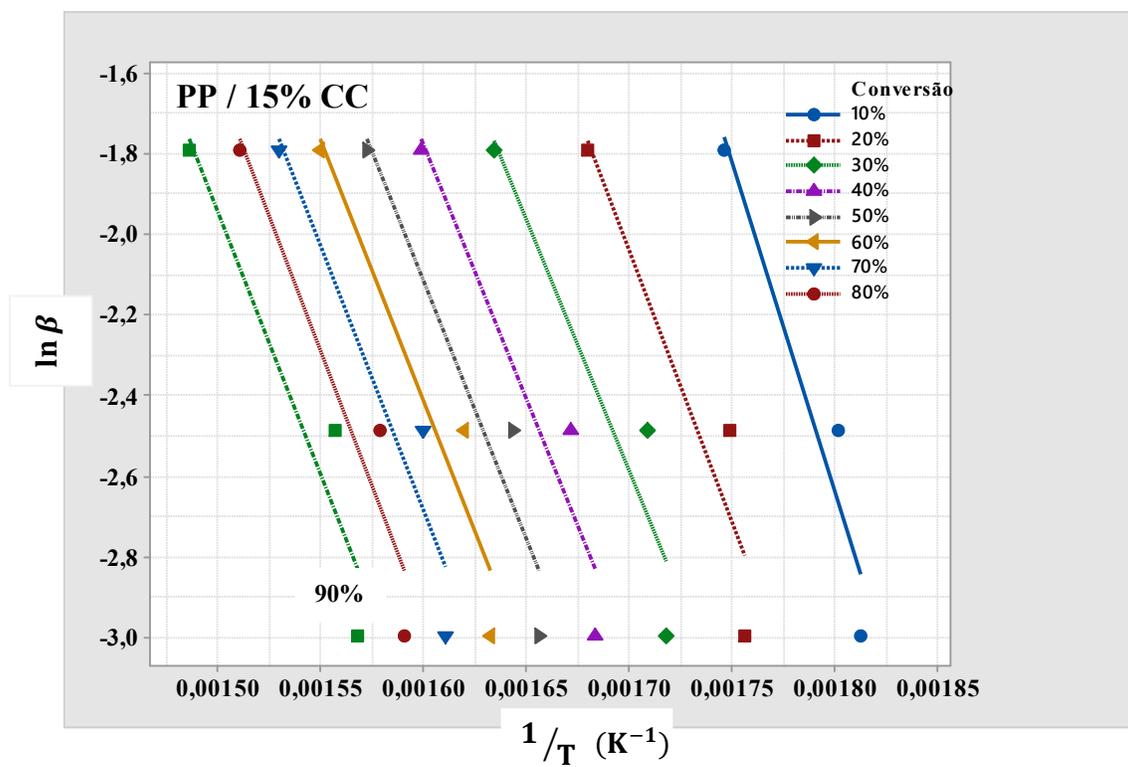
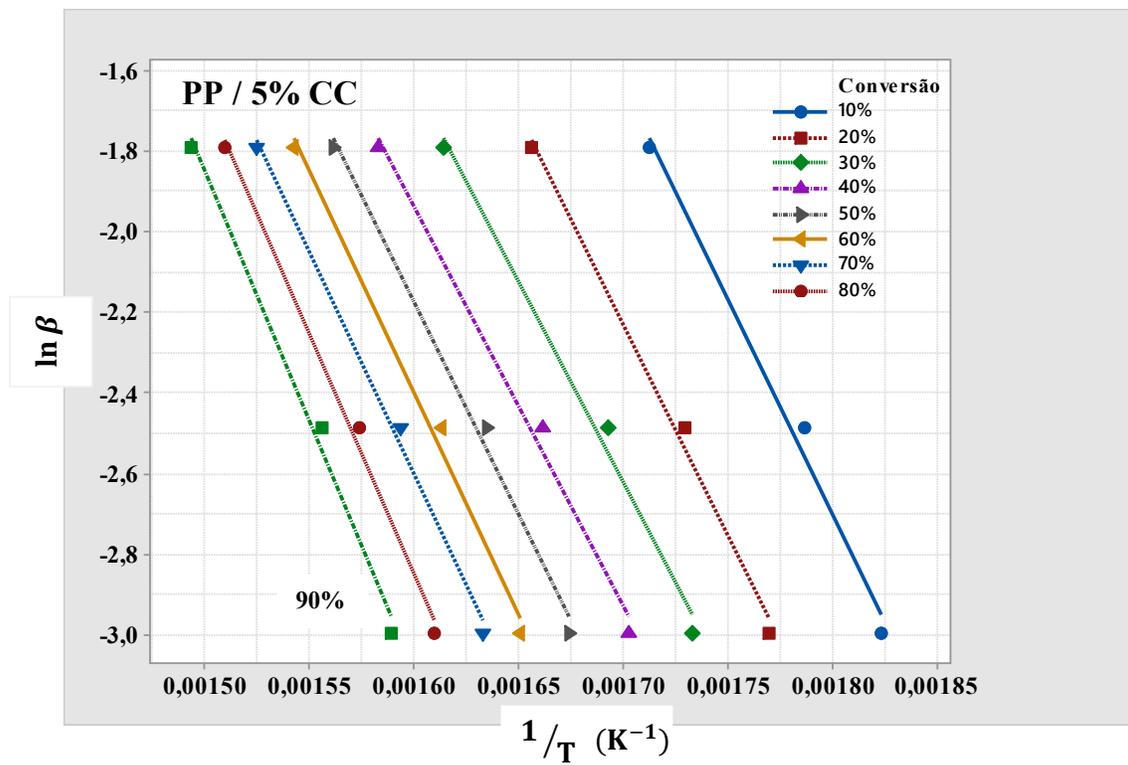


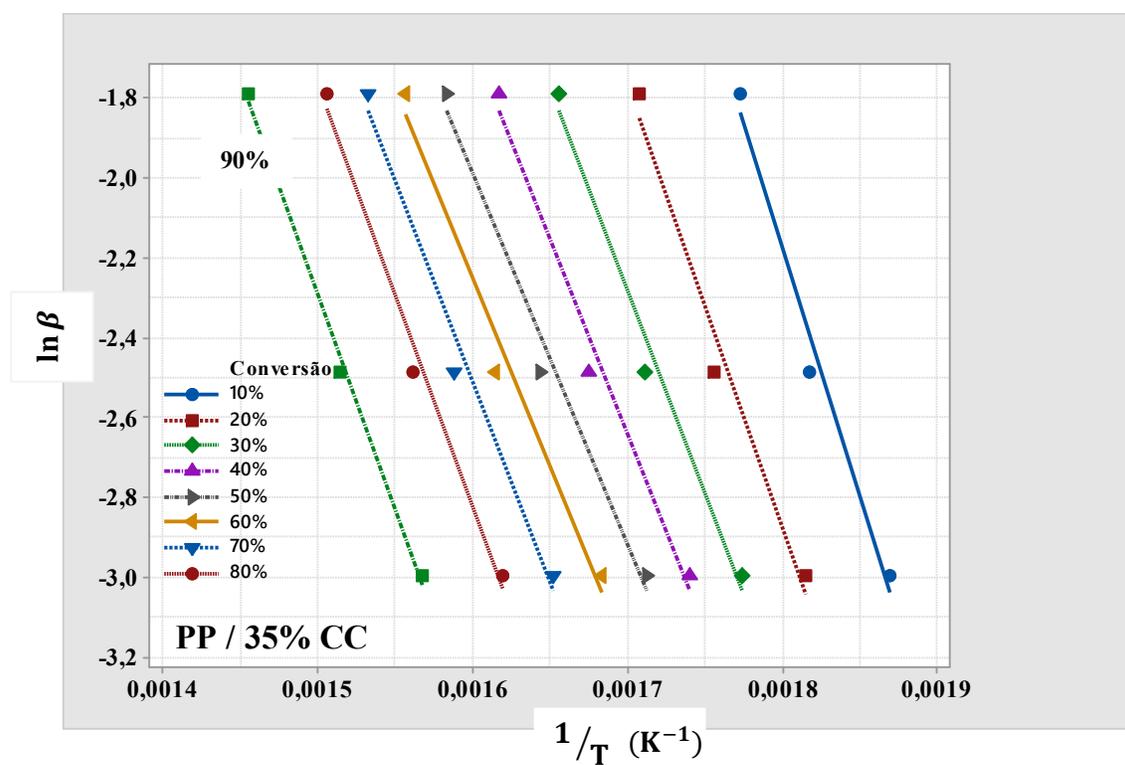
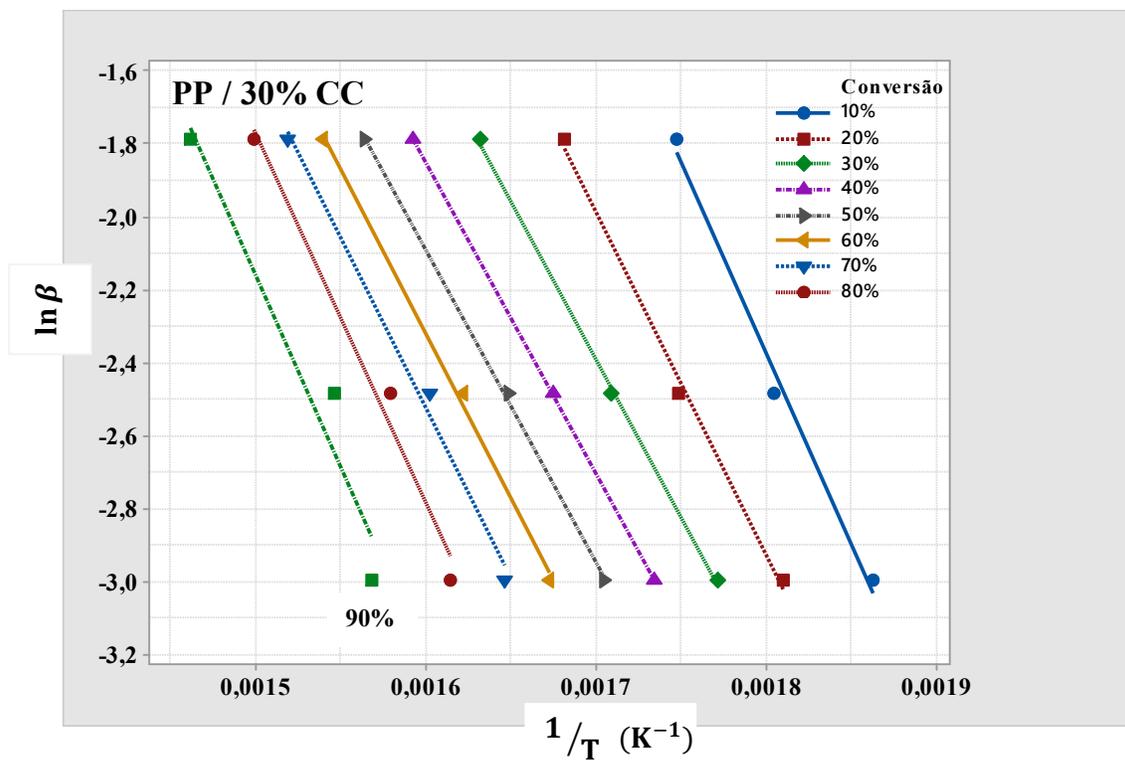


APÊNDICE IV

Análise dos dados das curvas de termogravimetria (TGA) obtidas em taxas de 3°/min, 5°C/min e 10°C/min. Modelo de Ozawa-Flynn-Wall (modelo OFW) aplicado aos diferentes compósitos de PP / CC.

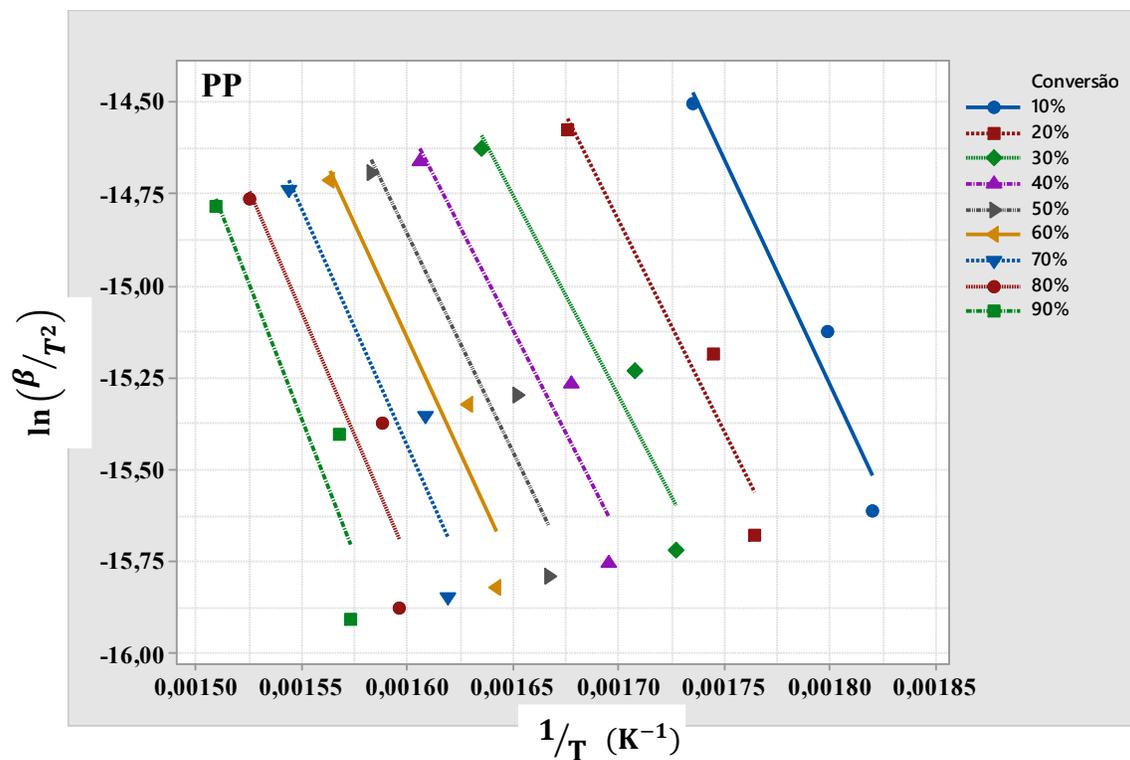


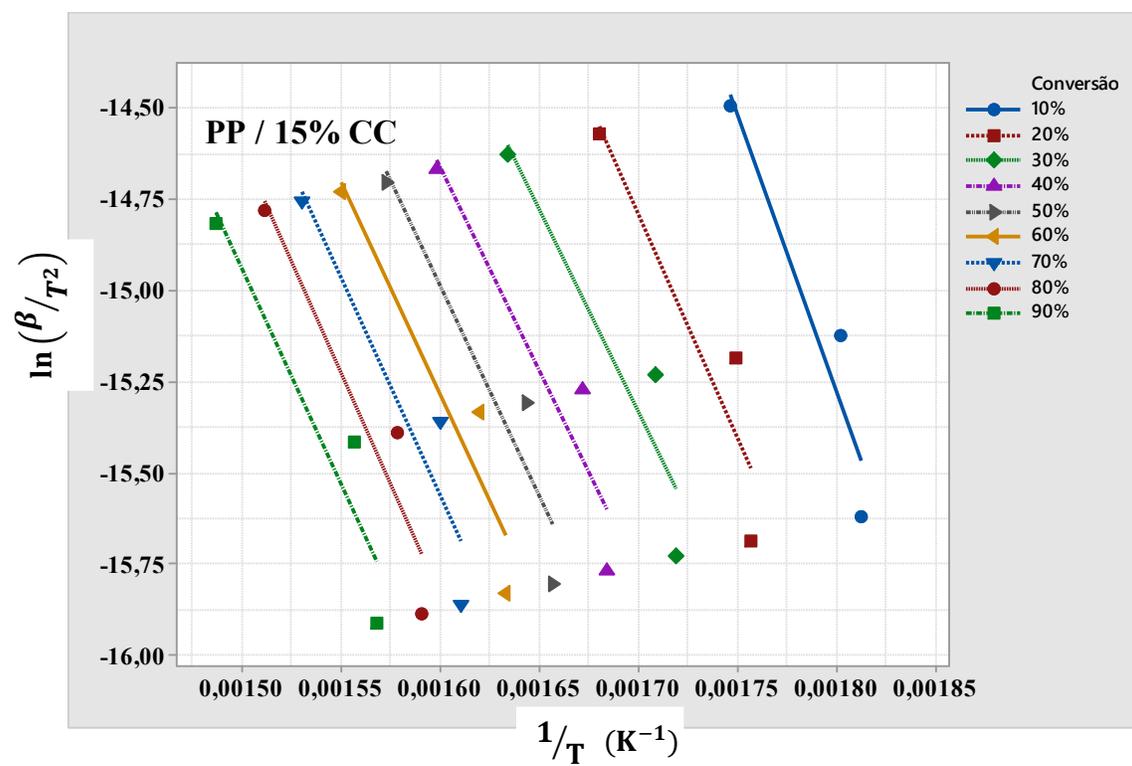
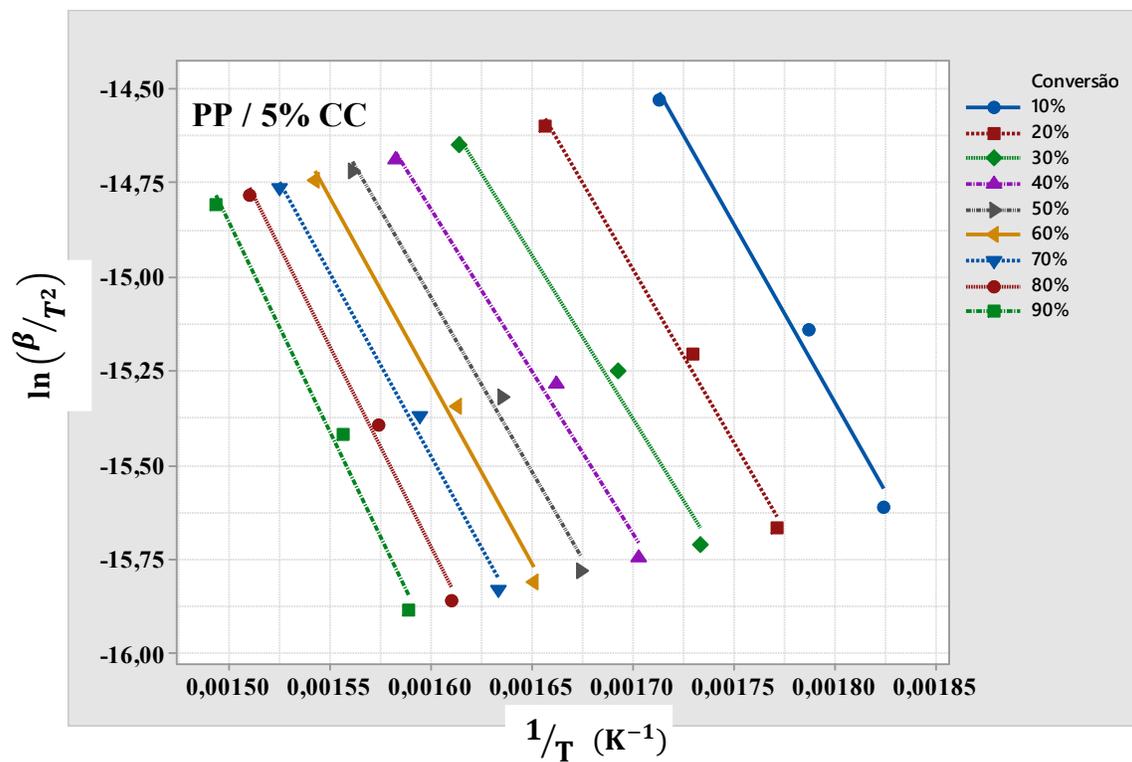


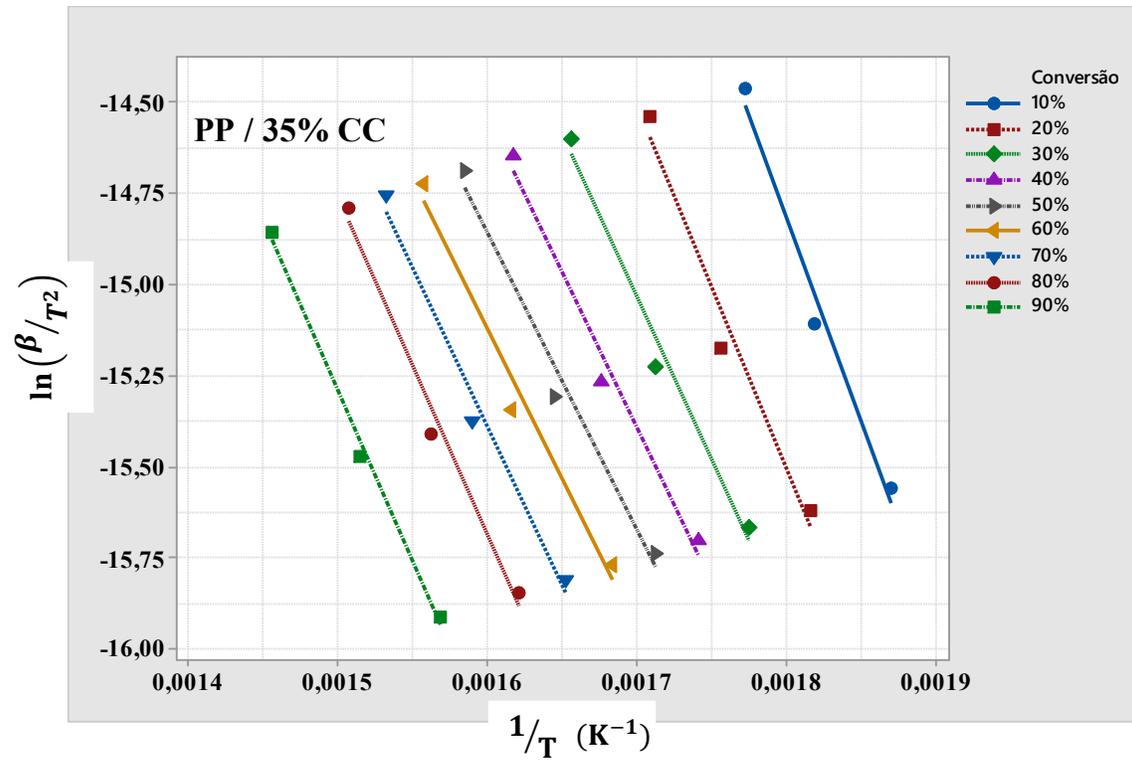
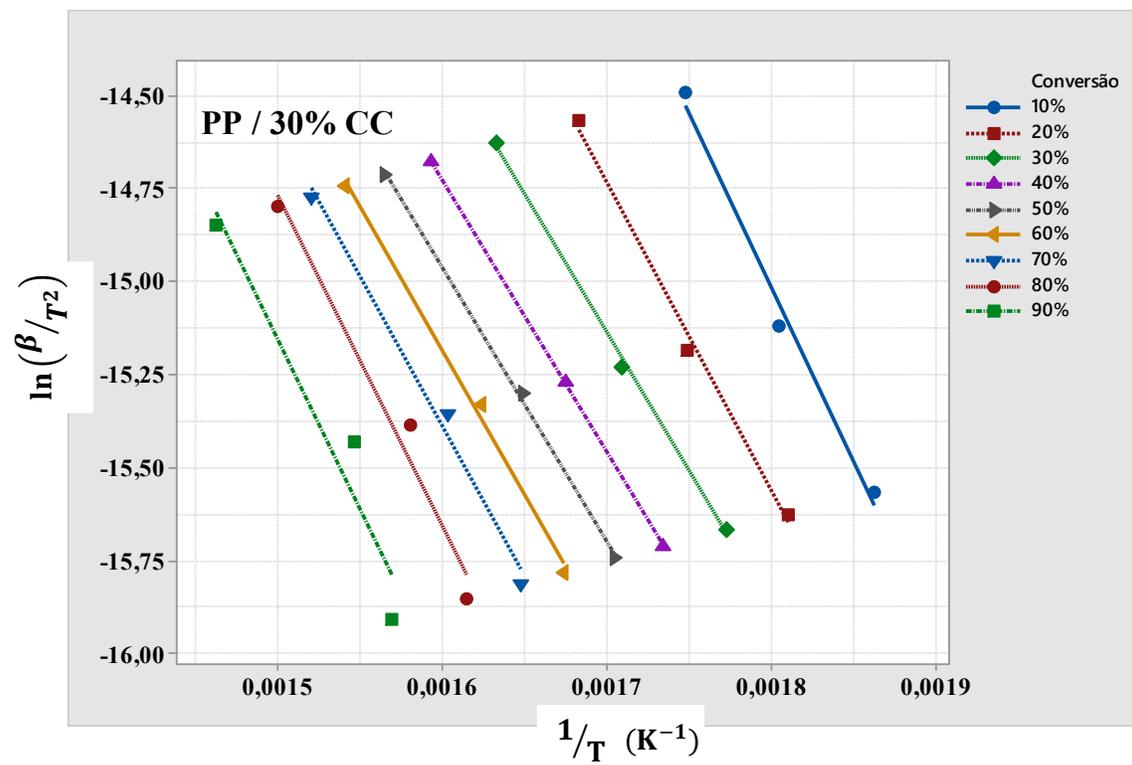


APÊNDICE V

Análise dos dados das curvas de termogravimetria (TGA) obtidas em taxas de 3°/min, 5°C/min e 10°C/min. Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (modelo KAS) aplicado aos diferentes compósitos de PP / CC.







APÊNDICE VI

Análise dos dados das curvas de termogravimetria e termogravimetria derivativa (TGA / DTG) obtidas na taxa de 10°C/min. Tripleto cinético, usando o modelo cinético de uma reação de “ordem n”, aplicado aos diferentes compósitos de PP / CC.

