

PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLOGIA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E CASCAS DE CAFÉ

Helson Moreira da Costa^{1*,2}, Valéria Dutra Ramos², Pedro P. S. Debossam¹

¹Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua Bonfim, 25, Vila Amélia, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 28.625-570

²Universidade Estácio de Sá (UNESA), Jardim Sans Souci, s/nº, Braunes - Nova Friburgo, RJ, CEP: 28.610-010

ABSTRACT:

Ligno-cellulosic materials include various types of agricultural residues and coffee cultivation gives rise to a high volume of residues, mainly coffee husks. In this research we evaluated the mechanical properties (tensile strength and impact strength) of polypropylene (PP) composites, a common and widely used thermoplastic, and coffee husks (CC), a byproduct of coffee processing and widely available in the region Of Nova Friburgo. The composites were prepared in a monoroscopic extruder and contents of 5%, 15%, 20%, 25% and 35% by mass of CC were incorporated into the PP. In order to interpret the degree of adhesion of CC to the thermoplastic matrix and, therefore, better understand the results achieved, scanning electron microscopy (SEM) was also used. In general, due to the weak interfacial adhesion between the peels and the matrix, the coffee husks showed filling action with an increase in stiffness and impact resistance.

Keywords: Polypropylene, coffee husks, composites, mechanical properties, morphology

RESUMO:

Os materiais ligno-celulósicos incluem vários tipos de resíduos agrícolas e a cafeicultura dá origem a um volume elevado de resíduos, principalmente a casca de café. Nesta investigação foram avaliadas as propriedades mecânicas (resistência à tração e resistência ao impacto) de compósitos de polipropileno (PP), um termoplástico comum e de uso variado, e cascas de café (CC), um subproduto do processamento do café e amplamente disponível na região de Nova Friburgo. Os compósitos foram preparados em extrusora monoroscóica e teores de 5%, 15%, 20%, 25% e 35% em massa de CC foram incorporados ao PP. Com o objetivo de interpretar o grau de adesão da CC à matriz termoplástica e, portanto, melhor compreender os resultados alcançados, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada. De um modo geral, em função da fraca adesão interfacial entre as cascas e a matriz, as cascas de café demonstraram ação de enchimento com um aumento na rigidez e na resistência ao impacto.

Palavras-chave: polipropileno, cascas de café, compósitos, propriedades mecânicas, morfologia.

INTRODUÇÃO

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 e

SCANDOLA, 2011; RUDIN e CHOI, 2015).

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 (MOHANTY et al., 2005; BRITO et al., 2011; ZINI e SCANDOLA, 2011).

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).

Alguns exemplos de uso de resíduos agrícolas em termoplásticos podem ser encontrados nos trabalhos de ALFARO (2010), o qual apresenta um estudo sobre a utilização da cinza de casca de arroz como carga em matriz de polipropileno, assim como o efeito da radiação ionizante sobre este compósito; MACHADO et al. (2010), os quais prepararam compósitos de polihidróxibutirato - hidróxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos da produção de café (o pergaminho e

a casca de café); e, FURLAN et al. (2012) que propuseram a produção de compósitos de polipropileno reforçados com diferentes teores de casca de aveia.

Ainda que, por definição, não possam ser chamadas de biocompósitos, o conceito de sustentabilidade faz-se presente nesta investigação 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 morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto. Os resultados experimentais obtidos foram comparados aos da resina virgem – um PP comercial previamente selecionado.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

O polipropileno (homopolímero – HOMO, 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 PP escolhido é o de baixo índice de fluidez (3,5 g/10 min – 230°C, 2,16 kg, ASTM D1238), o qual é especialmente desenhado para aplicações que necessitam elevadíssima rigidez com boa processabilidade como, por exemplo, peças termoformadas. Além disso, o termoplástico apresenta excelente resistência química e propriedades de barreira e é destinado a fabricação de artefatos de elevada rigidez (BRASKEM, 2016).

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
Modulo 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

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.

Preparação das cascas

Antes do processamento, as cascas de café foram moídas em moinho de bolas em dois intervalos de tempo: 24 e 72 horas. Em seguida, o material moído foi classificado em peneira com abertura de mesh 100 (150 µm) manualmente. As distribuições granulométricas das cascas de café foram obtidas em equipamento Hydro 2000 Master Sizer – Malvern Instruments® do Laboratório de Biomateriais (IPRJ/UERJ), utilizando água como fluido dispersante.

Preparação dos compósitos

O polipropileno (PP) e seus compósitos com diferentes teores de cascas de café (PP/CC) são apresentados na Tabela 2.

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

Amostra	PP (%)	Casca de café (%)
PP	100	-
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

As composições foram processadas em uma extrusora monorotacional, modelo AX-35, da AX Plásticos Máquinas Técnicas. Os parâmetros de processamento escolhidos foram: velocidade de rotação da rosca de 100rpm; perfil de temperatura de 180 (alimentação) /190/200/210/220°C (die). Para melhorar a dispersão, as misturas com diferentes teores de CC foram processadas duas vezes consecutivas. Após extrusão, as amostras foram resfriadas em água e, posteriormente, granuladas em um peletizador.

Preparação dos corpos de prova

Os compósitos foram previamente secos e, posteriormente, injetados em uma injetora Arburg, modelo Allrounder 270 S (400 – 170) para confecção dos corpos de prova destinados aos ensaios mecânicos de resistência à tração (ASTM D 638) e impacto (ASTM D 256) no Laboratório de Processamento de Materiais IMA/UFRJ. Os parâmetros de injeção foram: perfil de temperatura entre a alimentação e o bico de injeção de 200/190/180/170/160°C, pressão de injeção de 800 bar, velocidade de injeção de 30 cm/s e tempo de resfriamento no molde de 30 segundos.

Ensaio mecânicos

Os ensaios de resistência à tração

foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) em Máquina de Ensaio Universal Shimadzu, modelo AG-X Plus, com célula de carga de 5 kN e velocidade de separação entre as garras de 10 mm/min. Os ensaios foram obtidos com 10 corpos de prova, seguindo como referência a norma ASTM D638 – tipo I e os resultados foram avaliados com auxílio do software OriginPro 8®.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (IPRJ/UERJ) em equipamento de impacto para ensaios de plásticos IZOD CEAST, modelo 9050, com pêndulo 0,5 J de energia máxima, utilizando dez corpos de prova entalhados para o PP e os diferentes compósitos, conforme a norma ASTM D 256.

Morfologia da superfície de fratura

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. 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).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das cascas de café

A distribuição do tamanho das 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” ($> 10 \mu\text{m}$) não deve exceder a 0,2% (CTB, 2016).

As cascas de café (CC) obtidas junto ao representante da empresa Café Porto Novo Ltda. não encontravam em condições de uso direto. Desta forma, as mesmas foram preparadas, ou seja, moídas em moinho de bolas e, posteriormente, peneiradas, de forma manual, em peneira com abertura de mesh 100. Dois tempos de moagem foram selecionados previamente - 24 h e 72 h.

Na Figura 1 são dispostas as curvas de distribuição granulométrica, obtidas através do equipamento Hydro 2000 Master Sizer, para as amostras moídas e peneiradas.

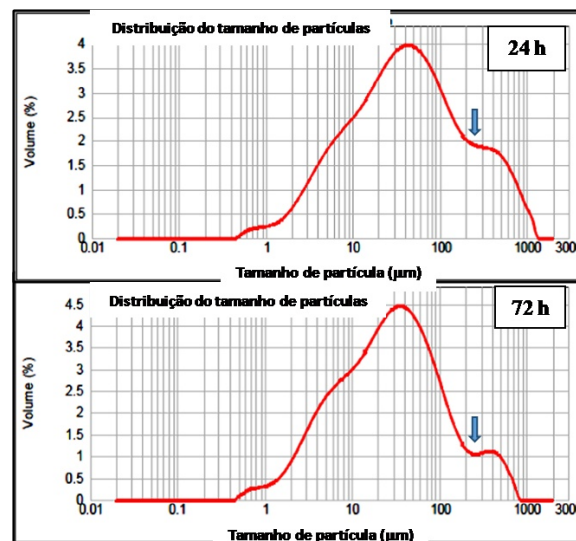


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica das cascas de café moídas e peneiradas – tempos de moagem: 24 h e 72 h

Através da Figura 1 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 polimodal. 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 40µm).

Consequentemente, nesta investigação, a moagem por 72 h foi selecionada como a metodologia de tratamento mais adequada para a carga CC. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as cascas de café antes e após a moagem por 72 h, respectivamente.

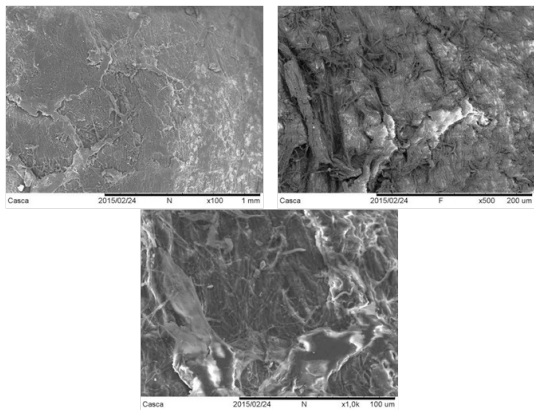


Figura 2 - Fotomicrografias de MEV para as cascas de café antes da moagem. Amostras sem metalização. Aumentos: x 100, x 500 e x 1000.

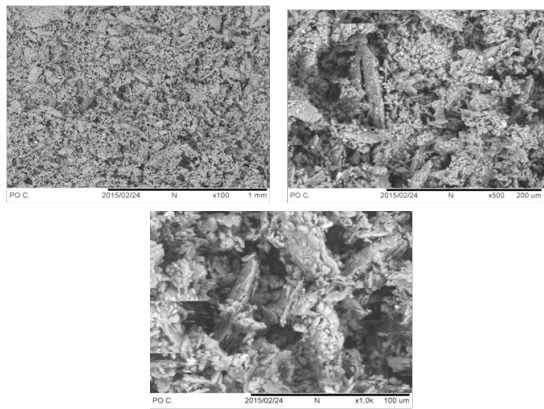


Figura 3 - Fotomicrografias de MEV para as cascas de café moídas por 72 h e peneiradas. Amostras sem metalização. Aumentos: x 100, x 500 e x 1000.

A Figura 2 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 x 1.000, mostrando-se

emaranhadas. Na Figura 3, após a moagem das cascas e peneiramento, já há uma considerável distribuição de tamanhos 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.

Propriedades mecânicas do PP puro e dos compósitos PP / CC

Na Tabela 3 estão resumidos os dados experimentais obtidos a partir dos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto para o PP e os diferentes compósitos PP / CC.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do PP puro e dos diferentes compósitos PP / CC

Composição	Módulo de elasticidade (E), MPa	Tensão no escoamento (σ_e), MPa	Tensão máxima (σ_u), MPa	Resistência ao impacto (J/m)
PP	1724 ± 42	28,5 ± 0,4	34,7 ± 0,5	22 ± 1
PP / 5% CC	1782 ± 37	27,7 ± 0,4	32,7 ± 0,3	24 ± 1
PP / 15% CC	1806 ± 24	26,4 ± 0,3	30,0 ± 0,4	29 ± 1
PP / 25% CC	1825 ± 22	25,1 ± 0,3	27,8 ± 0,4	31 ± 1
PP / 30% CC	1875 ± 27	24,8 ± 0,3	26,2 ± 0,6	30 ± 1
PP / 35% CC	1908 ± 25	24,4 ± 0,4	25,5 ± 0,6	28 ± 1

Na Figura 4, os dados obtidos para o parâmetro E, resumidos na Tabela 3, são apresentados em representação gráfica apropriada.

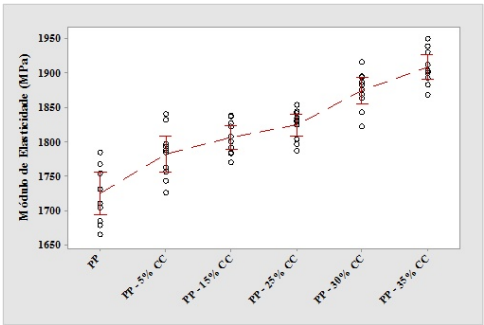


Figura 4 - Módulo de elasticidade (E) para o PP puro e os diferentes compósitos PP / CC

Através da Figura 4 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. Para uma melhor compreensão do efeito da adição das cascas de café sobre o módulo de elasticidade, a análise de variância ANOVA de um fator foi aplicada aos dados experimentais com auxílio dos programas Minitab 17.0® e SigmaPlot 12.0®.

Em um nível de confiança de 95%, foi comprovada a distribuição normal dos dados experimentais (valor-p de 0,777), através do teste de Shapiro-Wilk ou S-W, e a igualdade de variância entre os fatores (valor-p = 0,113 para o teste de Levene). Posteriormente, o procedimento de Holm-Sidak 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 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.

Nas Figuras 5 e 6, os dados obtidos para a tensão no escoamento (σ_e) e a tensão máxima (σ_u), resumidos na Tabela 3, são apresentados em representação gráfica apropriada.

Através das Figuras 5 e 6, 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 17.0® e SigmaPlot 12.0®.

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.

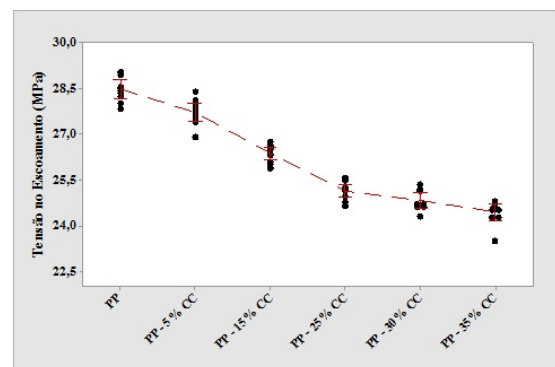


Figura 5 - Tensão no escoamento (σ_e) para o PP puro e os diferentes compósitos PP / CC.

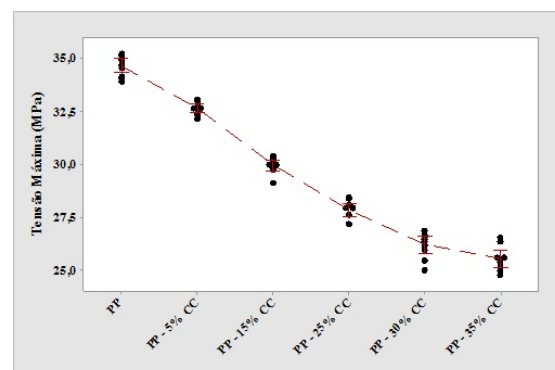


Figura 6 - Tensão máxima (σ_u) para o PP puro e os diferentes compósitos PP / CC

De acordo com teste post hoc selecionado, as seguintes conclusões foram possíveis:

- Para σ_c , 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.

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 a 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 investigação 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 da carga ligno-celulósica gerou apenas um efeito de enchimento, 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%. A adição das cascas resultou em uma diminuição da resistência do material, pois os compósitos suportaram tensões de escoamento (σ_e) e tensões máximas (σ_u) inferiores às das do PP puro (Figuras 5 e 6). Este efeito foi provocado também por descontinuidades na matriz polimérica, devido ao aumento da quantidade de cascas de café presentes (FURLAN et al., 2012).

Na Figura 7, os dados de resistência ao impacto Izod são apresentados para o polipropileno e os diferentes compósitos com cascas de café.

A adição de teores crescentes de cascas de café à matriz termoplástica sugere 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 17.0® e SigmaPlot 12.0®.

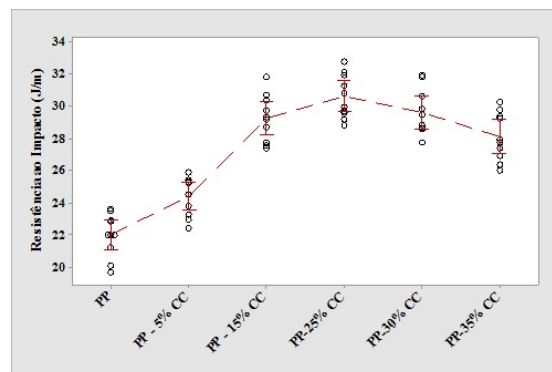


Figura 7 - Resistência ao impacto para o PP puro e os diferentes compósitos PP / CC

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 testepost 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 8 estão dispostas as fotomicrografias 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 (hidrofilica), verificou-se que a adição crescente de cascas de café (CC), moídas e peneiradas, à matriz termoplástica acentuou 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 9, composições PP / 30% CC e PP / 35% CC com superfície de fratura em aumento de x 800).

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 fotomicrografias 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.

As observações experimentais são corroboradas pela investigação de FURLAN et al. (2012) na qual a adição de cascas de aveia ao polipropileno mostrou, através das fotomicrografias de MEV, a existência de lacunas (buracos) entre as fibras e a matriz de PP provenientes do descolamento das mesmas, o que foi atribuído à baixa adesão interfacial e pouca molhabilidade da fibra no interior da matriz. Segundo os autores, isto ocorre, provavelmente, devido à grande diferença de energia superficial entre as duas fases.

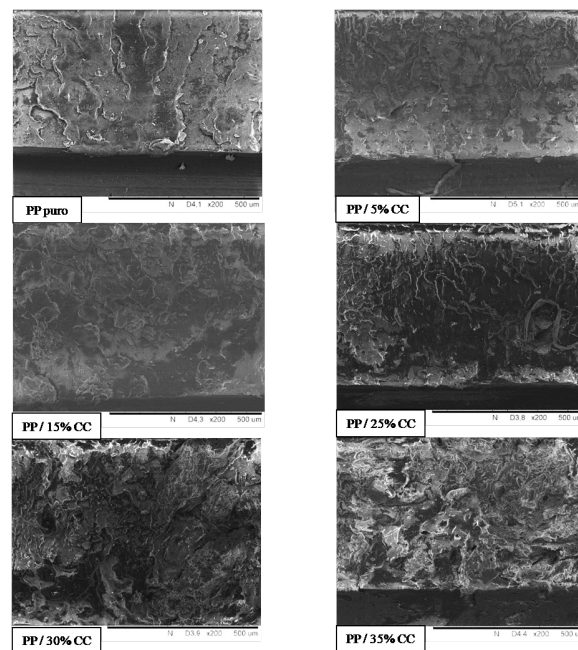


Figura 8 - Fotomicrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: x 200, superfícies sem metalização. Sentido da fratura: baixo para cima.

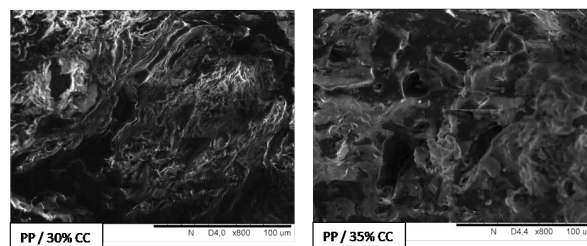


Figura 9 - Fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de resistência ao impacto. Aumento: x 800, sem metalização. Orientação da fratura: baixo para cima. Em evidência as cavidades formadas pelo descolamento da carga de CC.

CONCLUSÕES

Cascas de café (CC), moídas e peneiradas, foram incorporadas em teores variáveis ao polipropileno (PP). As seguintes conclusões puderam ser obtidas, após a avaliação das propriedades mecânicas e da morfologia dos compósitos de PP / CC:

- A carga de CC para melhor incorporação à matriz termoplástica necessitou

de um maior tempo de moagem – dentro das condições experimentais adotadas nesta investigação, por um tempo de 72 h. A moagem por maior tempo permitiu obter uma distribuição granulométrica e um tamanho médio de partícula mais apropriados;

- 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 fotografias de MEV; e,

- Baseado nas fotografias de MEV, o baixo desempenho dos compósitos quando submetidos à tração pôde ser compreendido. Mesmo em 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ; DSc. Mônica Calixto de Andrade (Laboratório de Biomateriais, IPRJ/UERJ) pela caracterização das cascas de café; IMA / UFRJ pela injeção dos corpos de prova; e, ao Programa Bolsista Produtividade da UNESA

REFERÊNCIAS

ALFARO, E. F. - Estudos da utilização da cinza de casca de arroz como carga em matriz de polipropileno e do efeito da radiação ionizante sobre este compósito. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BRASKEM – Endereço eletrônico: <https://www.braskem.com.br/busca-de->

<https://www.braskem.com.br/busca-de->produtos. Consulta em Maio de 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, vol.76, 2016, 28 – 39.

CRUZ, G., LIRA, C. S., SILVA, J. P., PÉCORA, A. A. B., ÁVILA, I., CRNKOVIC, P. N., SANTOS, A. M. – Estudo da degradação térmica de biomassas utilizando técnicas termoanalíticas e morfológica. V Encontro dos Usuários das Técnicas Termoanalíticas. IQSC/USP, São Carlos/SP, 20 a 22/11/2011.

CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha. Endereço eletrônico: <http://ctborracha.com>. Consulta em Maio de 2016.

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, vol.127, 2013, 862 – 868.

FURLAN, L. G., DUARTE, U. L., MAULER, R. S. – Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com cascas de aveia. Química Nova, vol.35(8), 2012, 1499 – 1501.

MACHADO, A. R. T., MARTINS, P. F. Q., FONSECA, E. M. B., REIS, K. C. – Compósitos biodegradáveis a base de polihidróxibutirato-hidróxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do

- café. *Revista Matéria*, vol.15(3), 2010, 400 – 404.
- MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. – Natural fibers, biopolymers and biocomposites. Taylor & Francis, USA, 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 de Doutorado. Engenharia Mecânica / Materiais. Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, 2009.
- 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*, vol.88, 2003, 1420 – 1428.
- RABELLO, M. – Cargas. In: Aditivção de Polímeros. Capítulo 10, 1ªEdição, Artliber Editora Ltda., São Paulo, 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, 3a edição, Elsevier Editora Ltda., Rio de Janeiro, 2015.
- 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.
- ZINI, E., SCANDOLA, M. – Green composites: an overview. *Polymer Composites*, vol.32, 2011, 1905 – 1915.