



LOREDANA ARSENI

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Valorização de Resíduos Provenientes de Café
Através da Sua Incorporação em Compósitos Poliméricos

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
dezembro, 2021

Valorização de Resíduos Provenientes de Café Através a Sua Incorporação em Compósitos Poliméricos

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

LOREDANA ARSENI

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro João Pedro Carvalho Pereira,
Diretor Técnico, Composit Lda.

Coorientador: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar, FCT NOVA

Júri:

Presidente: Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira, Professor Associado
com Agregação, FCT NOVA

Arguentes: Doutora Ana Rita Cruz Duarte, Professora Associada, FCT
NOVA

Vogais: Engenheiro João Pedro Carvalho Pereira, Diretor Técnico,
Composit Lda.

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
dezembro, 2021

Valorização de Resíduos Provenientes de Café Através da Sua Incorporação em Compósitos Poliméricos

Copyright © Loredana Arseni, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao completar esta etapa tão importante no meu percurso académico, quero agradecer a todas as pessoas e instituições que tornaram possíveis a realização desta dissertação.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Eng.º João Pereira, pelo apoio e pela oportunidade de realizar este estudo em regime presencial, mesmo com todas as implicações da pandemia que enfrentamos.

Ao meu coorientador, Professor Mário Eusébio, por todo o incentivo e ideias dadas ao longo dos últimos meses, por toda a sua disponibilidade e transmissão de conhecimentos.

A todos os colaboradores do grupo Composit e Isolago que me receberam de forma tão calorosa e se mostraram sempre dispostos a ajudar durante todo o percurso.

Um obrigada muito especial à Ana Raquel Gonçalves por todas as ideias propostas e por ter apoiado de perto a realização de toda a parte experimental, com muita simpatia e motivação.

Ao Professor João Sotomayor pela disponibilidade e auxílio prestado nos ensaios de hidrofobicidade.

A todos os professores da Nova SST, que ao longo dos anos têm vindo a transmitir os seus conhecimentos.

Aos meus amigos, em especial Inês Lopes, Flavia Benedettino e Patrícia Duarte, por todo o apoio, incentivo e força.

Aos meus familiares, particularmente os meus pais, pelo carinho, paciência e dedicação demonstrados não só nesta etapa de realização da dissertação, como ao longo de todo o meu percurso académico.

Um enorme obrigada a cada um de vós!

RESUMO

Com o intuito de combater o desperdício produzido pela indústria do café e atender ao conceito de economia circular estudou-se, neste trabalho, a possibilidade de incorporar borras de café, previamente usadas para extração da bebida, em diversas matrizes poliméricas.

Foram usados um polímero sintético, PP, e dois biopolímeros, PBS e PBAT, através dos quais se produziu o grão de compósitos por um processo de extrusão e adição de 5%, 20% e 40% (p/p) de borras.

Para estudar o efeito de plastificantes naturais foram adicionados 5% e 10% (p/p) de óleo de soja e glicerol ao compósito de base polimérica PBS e 20% de borras de café.

Os grãos de compósitos produzidos foram utilizados para injetar diversos corpos de prova com a finalidade de avaliar as seguintes propriedades: densidade, índice de fluidez, dureza, resistência à tração, resistência ao impacto, absorção de água, perda de massa no solo, degradação por exposição a radiação UV e hidrofobicidade.

Verificou-se que com o aumento da percentagem de borras a densidade de compósitos com PP e PBAT tende a aumentar, enquanto a de compósitos com PBS tende a diminuir.

O índice de fluidez de compósitos com PP diminuiu linearmente com o aumento da quantidade de borras incorporadas, enquanto a adição deste resíduo a biopolímeros resultou no efeito contrário, o que provocou um aumento deste índice.

A dureza de compósitos com bases poliméricas de maior rigidez sofreu um decréscimo pela adição de borras e a de compósitos formados com bases flexíveis levou ao seu aumento.

Na sua generalidade, quanto maior a percentagem de borras incorporada nos compósitos, menores as resistências à tração e ao impacto.

Propriedades como a absorção de água, a perda de massa no solo e a degradação por UV apresentam valores superiores quanto maior a quantidade de borras presente nos compósitos. Estas são intensificadas aquando da utilização de bases poliméricas biodegradáveis.

A hidrofobicidade de compósitos formados por PP e PBAT mostrou-se tanto maior quanto maior a percentagem de borras de café utilizada.

Com a adição de plastificante aos compósitos era esperado que propriedades como o índice de fluidez, a resistência à tração e ao impacto e hidrofobicidade aumentassem, tendo-se verificado resultados contraditórios e por isso inconclusivos.

Palavras chave: Borras de Café, Compósitos, PP, PBS, PBAT, Plastificantes

ABSTRACT

In order to combat the waste produced by the coffee industry and meet the concept of circular economy, this project studied the possibility of incorporating coffee grounds, previously used for extraction of the beverage in various polymeric matrices.

A synthetic polymer, PP, and two biopolymers, PBS and PBAT, were used, through which the composite grain was produced by an extrusion process and addition of 5%, 20% and 40% (w/w) of coffee grounds.

To study the effect of natural plasticizers 5% and 10% (w/w) soybean oil and glycerol were added to the composite with PBS and 20% coffee grounds.

The produced composite grains were used to inject several specimens in order to evaluate the following properties: density, melt flow index, hardness, tensile strength, impact strength, water absorption, mass loss in soil, degradation by exposure to UV radiation and hydrophobicity.

It was found that with increasing percentage of coffee grounds the density of composites with PP and PBAT tends to increase, while that of composites with PBS tends to decrease.

The melt flow index of composites with PP decreased linearly with the increase of the amount of coffee grounds incorporated, while the addition of this residue to biopolymers resulted in the opposite effect, which caused an increase of this index.

The hardness of composites with polymeric basis of greater rigidity suffered a decrease by the addition of coffee grounds, and the hardness of composites formed with flexible polymeric basis led to its increase.

In general, the higher the percentage of coffee grounds incorporated in the composites, the lower the tensile and impact strengths.

Properties such as water absorption, mass loss in soil, and UV degradation present higher values the greater the amount of coffee grounds present in the composites. These are intensified when biodegradable polymeric bases are used.

The hydrophobicity of composites formed by PP and PBAT proved to be higher, the higher the percentage of coffee grounds used.

With the addition of plasticizer to the composites it was expected that properties such as flow index, tensile strength, impact strength and hydrophobicity would increase, but the results were contradictory and therefore inconclusive.

Keywords: Coffee grounds, Composites, PP, PBS, PBAT, Plasticizers

ÍNDICE

1.	ENQUADRAMENTO	1
1.1.	OBJETIVOS E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2.	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	2
2.	INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
2.1.	CAFÉ	3
2.1.1.	<i>Contextualização Histórica do Café</i>	<i>3</i>
2.1.2.	<i>Tipos de Café</i>	<i>3</i>
2.1.3.	<i>Estrutura do Café.....</i>	<i>4</i>
2.1.4.	<i>Caracterização das Borrás de Café</i>	<i>4</i>
2.1.5.	<i>Consumo Atual de Café</i>	<i>10</i>
2.2.	RESÍDUOS.....	12
2.2.1.	<i>Valorização de Resíduos.....</i>	<i>12</i>
2.2.2.	<i>Possíveis Aplicações para as Borrás de Café</i>	<i>13</i>
2.3.	PLÁSTICO	16
2.3.1.	<i>Impacto do Plástico</i>	<i>16</i>
2.3.2.	<i>Legislação Aplicada aos Plásticos de Utilização Única.....</i>	<i>17</i>
2.3.3.	<i>Legislação Aplicada aos Plásticos de Uso Alimentar</i>	<i>18</i>
2.4.	PRÁTICAS PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES POLIMÉRICAS	18
2.4.1.	<i>Densidade.....</i>	<i>18</i>
2.4.2.	<i>Índice de Fluidez</i>	<i>19</i>
2.4.3.	<i>Resistência à Tração.....</i>	<i>20</i>
2.4.4.	<i>Resistência ao Impacto</i>	<i>22</i>
2.4.5.	<i>Dureza.....</i>	<i>23</i>
2.5.	REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1.	MATERIAIS.....	29
3.1.1.	<i>Borrás de Café</i>	<i>29</i>
3.1.2.	<i>Polímeros.....</i>	<i>29</i>
3.1.3.	<i>Plastificantes</i>	<i>32</i>
3.2.	MÉTODOS	33
3.2.1.	<i>Caracterização das Borrás de Café</i>	<i>33</i>

3.2.2.	<i>Escolha dos Polímeros a Estudar</i>	35
3.2.3.	<i>Avaliação dos Materiais Seleccionados</i>	36
3.2.4.	<i>Compósitos com Plastificantes</i>	45
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	47
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS BORRAS DE CAFÉ	47
4.2.	ESCOLHA DE POLÍMEROS A ESTUDAR	48
4.3.	AVALIAÇÃO DOS MATERIAIS SELECIONADOS	50
4.3.1.	<i>Densidade</i>	50
4.3.2.	<i>Índice de Fluidez</i>	52
4.3.3.	<i>Dureza</i>	54
4.3.4.	<i>Resistência à Tração</i>	55
4.3.5.	<i>Resistência ao Impacto</i>	59
4.3.6.	<i>Absorção de Água</i>	61
4.3.7.	<i>Perda de Massa no Solo</i>	64
4.3.8.	<i>Degradação por Exposição a UV</i>	69
4.3.9.	<i>Hidrofobicidade</i>	74
4.4.	COMPÓSITOS COM PLASTIFICANTES.....	76
4.4.1.	<i>Densidade</i>	76
4.4.2.	<i>Índice de Fluidez</i>	77
4.4.3.	<i>Dureza</i>	78
4.4.4.	<i>Resistência à Tração</i>	78
4.4.5.	<i>Resistência ao Impacto</i>	80
4.4.6.	<i>Hidrofobicidade</i>	80
5.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	83
5.1.	CONCLUSÕES.....	83
5.2.	PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
	ANEXO I: EXTRUSÃO DOS COMPÓSITOS	95
	ANEXO II: ENSAIOS DE TRAÇÃO	99
	ANEXO III: ENSAIOS DE IMPACTO	107

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2. 1: ESTRUTURA DO GRÃO DE CAFÉ.....	4
FIGURA 2. 2: DSC DAS BORRAS DE CAFÉ.....	9
FIGURA 2. 3: TGA DAS BORRAS DE CAFÉ.....	9
FIGURA 2. 4: FTIR DAS BORRAS DE CAFÉ.....	10
FIGURA 2. 5: CONSUMO DE CAFÉ ANUAL.....	11
FIGURA 2. 6: BORRAS DE CAFÉ ANUAIS.....	12
FIGURA 2. 7: HIERARQUIA DE RESÍDUOS.....	13
FIGURA 2. 8: ECONOMIA CIRCULAR.....	13
FIGURA 2. 9: APLICAÇÕES DAS BORRAS DE CAFÉ.....	14
FIGURA 2. 10: PRODUTOS RAISE THE BAR.....	15
FIGURA 2. 11: PRODUTOS BEKOFFEE.....	15
FIGURA 2. 12: PRODUTOS DECAFÉ.....	16
FIGURA 2. 13: PRODUTOS KAFFEEFORM.....	16
FIGURA 2. 14: SÍMBOLO MATERIAIS PARA CONTACTO ALIMENTAR.....	18
FIGURA 2. 15: DENSÍMETRO.....	19
FIGURA 2. 16: ESQUEMA DE PLASTÓMETRO.....	20
FIGURA 2. 17: PROVETE DE TRAÇÃO.....	21
FIGURA 2. 18: ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	21
FIGURA 2. 19: CURVAS DE TRAÇÃO - POLÍMEROS.....	22
FIGURA 2. 20: IMPACTO IZOD VS CHARPY.....	22
FIGURA 2. 21: DURÓMETRO.....	23
FIGURA 2. 22: FUNCIONAMENTO DURÓMETRO.....	24
FIGURA 3. 1: MEDIDOR DE HUMIDADE.....	34
FIGURA 3. 2: COLUNA VIBRATÓRIA.....	34
FIGURA 3. 3: EXEMPLO DE PLACA PARA ANÁLISE VISUAL.....	36
FIGURA 3. 4: INJETORA PARA CORPOS DE PROVA.....	38
FIGURA 3. 5: PROVETE DE TRAÇÃO.....	38
FIGURA 3. 6: PLACA DE COMPÓSITO.....	39
FIGURA 3. 7: AMOSTRAS PARA MEDIÇÃO DE DENSIDADE.....	39
FIGURA 3. 8: PLASTÓMETRO.....	40
FIGURA 3. 9: ZONAS DE MEDIÇÃO DE DUREZA.....	41

FIGURA 3. 10: EQUIPAMENTO DE TRAÇÃO	41
FIGURA 3. 11: EQUIPAMENTO DE IMPACTO.....	42
FIGURA 3. 12: AMOSTRA PARA ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	42
FIGURA 3. 13: AMOSTRA PARA ENSAIOS DE PERDA DE MASSA NO SOLO.....	43
FIGURA 3. 14: ENSAIO DE DEGRADAÇÃO POR EXPOSIÇÃO A UV	44
FIGURA 3. 15: ENSAIO DE HIDROFOBICIDADE	45
FIGURA 4. 1: CURVA GRANULOMÉTRICA DAS BORRAS DE CAFÉ	47
FIGURA 4. 2: MATRIZ QUALITATIVA PVC	49
FIGURA 4. 3: MATRIZ QUALITATIVA PP	49
FIGURA 4. 4: MATRIZ QUALITATIVA LDPE.....	49
FIGURA 4. 5: MATRIZ QUALITATIVA PBAT	50
FIGURA 4. 6: MATRIZ QUALITATIVA PBS	50
FIGURA 4. 7: DENSIDADE PP EM FUNÇÃO DA % BC.....	51
FIGURA 4. 8: DENSIDADE PBS EM FUNÇÃO DA % BC.....	51
FIGURA 4. 9: DENSIDADE PBAT EM FUNÇÃO DA % BC	52
FIGURA 4. 10: MFI PP EM FUNÇÃO DA % BC	53
FIGURA 4. 11: MFI PBS EM FUNÇÃO DA % BC.....	53
FIGURA 4. 12: MFI PBAT EM FUNÇÃO DA % BC	54
FIGURA 4. 13: DUREZA PP EM FUNÇÃO DA % BC.....	54
FIGURA 4. 14: DUREZA PBS EM FUNÇÃO DA % BC	55
FIGURA 4. 15: DUREZA PBAT EM FUNÇÃO DA % BC.....	55
FIGURA 4. 16: RUTURA DESLOCAMENTO PP EM FUNÇÃO DA % BC.....	56
FIGURA 4. 17: FORÇA MÁXIMA PP EM FUNÇÃO DA % BC.....	57
FIGURA 4. 18: RUTURA DESLOCAMENTO PBS EM FUNÇÃO DA % BC.....	57
FIGURA 4. 19: FORÇA MÁXIMA PBS EM FUNÇÃO DA % BC.....	58
FIGURA 4. 20: RUTURA DESLOCAMENTO PBAT EM FUNÇÃO DA % BC	58
FIGURA 4. 21: FORÇA MÁXIMA PBAT EM FUNÇÃO DA % BC	59
FIGURA 4. 22: RESISTÊNCIA AO IMPACTO PP EM FUNÇÃO DA % BC.....	60
FIGURA 4. 23: RESISTÊNCIA AO IMPACTO PBS EM FUNÇÃO DA % BC.....	60
FIGURA 4. 24: ABSORÇÃO DE ÁGUA PP	61
FIGURA 4. 25: ÁGUA PP APÓS 60 DIAS.....	62
FIGURA 4. 26: ABSORÇÃO DE ÁGUA PBS	62
FIGURA 4. 27: ÁGUA PBS APÓS 60 DIAS	63
FIGURA 4. 28: ABSORÇÃO DE ÁGUA PBAT.....	63
FIGURA 4. 29: ÁGUA PBAT APÓS 60 DIAS.....	64
FIGURA 4. 30: PERDA DE MASSA SOLO PP	64
FIGURA 4. 31: PERDA MASSA SOLO PBS.....	66
FIGURA 4. 32: PERDA DE MASSA SOLO PBAT.....	68
FIGURA 4. 33: TEMPERATURA E HUMIDADE TESTE UV.....	69
FIGURA 4. 34: VARIAÇÃO DE MASSA UV PP	70
FIGURA 4. 35: VARIAÇÃO DE MASSA UV PBS	71

FIGURA 4. 36: VARIAÇÃO DE MASSA UV PBAT.....	73
FIGURA 4. 37: HIDROFOBICIDADE PP	74
FIGURA 4. 38: ÂNGULOS PP	74
FIGURA 4. 39: HIDROFOBICIDADE PBS	75
FIGURA 4. 40: ÂNGULOS PBS	75
FIGURA 4. 41: HIDROFOBICIDADE PBAT.....	76
FIGURA 4. 42: ÂNGULOS PBAT.....	76
FIGURA 4. 43: DENSIDADE PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	77
FIGURA 4. 44: MFI PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	77
FIGURA 4. 45: DUREZA PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES.....	78
FIGURA 4. 46: RUTURA DESLOCAMENTO PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	79
FIGURA 4. 47: FORÇA MÁXIMA PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	79
FIGURA 4. 48: RESISTÊNCIA AO IMPACTO PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	80
FIGURA 4. 49: HIDROFOBICIDADE PBSCOF20 COM PLASTIFICANTES	81
FIGURA 4. 50: ÂNGULOS PBSCOF20 COM GLICEROL	81
FIGURA 4. 51: ÂNGULOS PBSCOF20 COM ÓLEO DE SOJA.....	82
FIGURA I. 1: FUSOS DA EXTRUSORA	95
FIGURA I. 2: FUSOS DA EXTRUSORA NA CÂMARA	95
FIGURA I. 3: PRATO DE EXTRUSÃO	96
FIGURA I. 4: VENTILADOR DA EXTRUSORA.....	96
FIGURA I. 5: PASSADEIRA DA EXTRUSORA.....	97
FIGURA I. 6: MATERIAL NO INTERIOR DA PASSADEIRA	97
FIGURA II. 1: TRAÇÃO PP COM 0% BC	99
FIGURA II. 2: TRAÇÃO PP COM 5% BC	100
FIGURA II. 3: TRAÇÃO PP COM 20% BC.....	100
FIGURA II. 4: TRAÇÃO PP COM 40% BC	101
FIGURA II. 5: TRAÇÃO PBS COM 0% BC.....	101
FIGURA II. 6: TRAÇÃO PBS COM 5% BC.....	102
FIGURA II. 7: TRAÇÃO PBS COM 20% BC.....	102
FIGURA II. 8: TRAÇÃO PBS COM 40% BC.....	103
FIGURA II. 9: TRAÇÃO PBAT COM 0% BC	103
FIGURA II. 10: TRAÇÃO PBAT COM 20% BC.....	104
FIGURA II. 11: TRAÇÃO PBAT COM 40% BC.....	104
FIGURA II. 12: TRAÇÃO PBS COM 20% BC E 5% GLICEROL.....	105
FIGURA II. 13: TRAÇÃO PBS COM 20% BC E 10% GLICEROL.....	105
FIGURA II. 14: TRAÇÃO PBS COM 20% BC E 5% ÓLEO SOJA	106
FIGURA II. 15: TRAÇÃO PBS COM 20% BC E 10% ÓLEO SOJA	106
FIGURA III. 1: ENERGIA ABSORVIDA PP/PBS EM %	107
FIGURA III. 2: ENERGIA ABSORVIDA PP/PBS EM J	107
FIGURA III. 3: ENERGIA ABSORVIDA PBSCOF20 EM %.....	109

FIGURA III. 4: ENERGIA ABSORVIDA PBSCOF20 EM J.....109

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2. 1: COMPOSIÇÃO DAS BORRAS DE CAFÉ.....	5
TABELA 2. 2: ANÁLISE ELEMENTAR DAS BORRAS DE CAFÉ.....	6
TABELA 2. 3: ELEMENTOS PRESENTES NAS BORRAS DE CAFÉ EM PEQUENAS QUANTIDADES	7
TABELA 2. 4: PROPRIEDADES FUNCIONAIS DAS BORRAS DE CAFÉ.....	8
TABELA 2. 5: ESTABILIDADE EMULSIFICANTE DE DIFERENTES MATERIAIS	8
TABELA 3. 1: PROPRIEDADES PVC.....	29
TABELA 3. 2: PROPRIEDADES PP.....	30
TABELA 3. 3: PROPRIEDADES LDPE.....	30
TABELA 3. 4: PROPRIEDADES PBAT.....	31
TABELA 3. 5: PROPRIEDADES PBS.....	31
TABELA 3. 6: PROPRIEDADES GLICEROL	32
TABELA 3. 7: PROPRIEDADES ÓLEO DE SOJA.....	32
TABELA 3. 8: MISTURAS PARA ESCOLHAS DE POLÍMEROS	35
TABELA 3. 9: COMPÓSITOS PRODUZIDOS.....	37
TABELA 3. 10: TEMPERATURAS DE EXTRUSÃO.....	37
TABELA 3. 11: CONDIÇÕES DE ENSAIOS MFI.....	40
TABELA 3. 12: COMPÓSITOS COM PLASTIFICANTES	45
TABELA 4. 1: ÂNGULO DE CONTACTO DAS BORRAS DE CAFÉ.....	48
TABELA 4. 2: INTERPRETAÇÃO DE MATRIZES QUALITATIVAS.....	48
TABELA 4. 3: ALTERAÇÕES VISUAIS SOLO PP	65
TABELA 4. 4: ALTERAÇÕES VISUAIS SOLO PBS.....	67
TABELA 4. 5: ALTERAÇÕES VISUAIS SOLO PBAT	68
TABELA 4. 6: ALTERAÇÕES VISUAIS UV PP.....	71
TABELA 4. 7: ALTERAÇÕES VISUAIS UV PBS.....	72
TABELA 4. 8: ALTERAÇÕES VISUAIS UV PBAT	73
TABELA III. 1: IMPACTO PBAT COM 0% BC	108
TABELA III. 2: IMPACTO PBAT COM 20% BC	108
TABELA III. 3: IMPACTO PBAT COM 40% BC	108

LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

BC	Borras de Café
GAE	<i>Gallic Acid Equivalents</i>
WHC	<i>Water Holding Capacity</i>
OHC	<i>Oil Holding Capacity</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
SCG	<i>Spent Coffee Grounds</i>
UE	União Europeia
MFI	<i>Melt Flow Index</i>
HDPE	Polietileno de alta densidade
PP	Polipropileno
PLA	Ácido Polilático
PCL	Policaprolactona
PVA	Ácido polivinílico
MDI	<i>Methylene Diphenyl Diisocyanate</i>
PBAT	<i>Polybutylene Adipate Terephthalate</i>
PEG	Polietilenoglicol
EPS	Poliestireno expandido
UV	Ultravioleta
PVC	Policloreto de Vinilo
PBS	<i>Polybutylene Succinate</i>

ENQUADRAMENTO

1.1. Objetivos e motivação

A principal motivação do presente trabalho é o combate ao desperdício associado à indústria e ao consumo de café.

O café é uma das bebidas mais consumidas do mundo e para a sua preparação apenas é extraída uma pequena fração de componentes solúveis em água. Deste método resulta um elevado desperdício de matéria orgânica, denominada "borras de café", que ocasionalmente é aproveitada para fertilização de solos. Na grande maioria das vezes, as borras de café são consideradas resíduos e depositadas em aterro para decomposição.

A Composit foi desafiada a encontrar uma forma de valorizar estes resíduos através da sua incorporação em compósitos poliméricos. A finalidade destes compósitos é a produção de *merchandizing* para uma marca de café conceituada, especialmente no mercado português. Em principal foco está a produção de mobiliário de esplanada, porta-guardanapos e utensílios de utilização única como copos de café e agitadores de bebida.

Esta incorporação de borras de café em matrizes poliméricas irá permitir a sua transformação em matéria-prima e, por isso, atender ao conceito de economia circular, onde resíduos são reciclados para originar novos produtos.

Numa fase inicial pretende-se criar um *benchmark* com diversas bases poliméricas, tanto de origem sintética como biodegradáveis, e diferentes quantidades de borras de café. Esta etapa irá permitir avaliar de forma qualitativa as diferentes misturas criadas de modo a eleger as que aparentam ser mais vantajosas para prosseguir no estudo.

As bases poliméricas eleitas serão aplicadas num processo de extrusão com diversas quantidades de borras de café por forma a produzir os grãos dos compósitos pretendidos.

Este grão será posteriormente utilizado para produzir corpos de prova e avaliar as suas propriedades físicas e mecânicas. Pretende-se avaliar as seguintes propriedades: densidade, índice de fluidez, dureza, resistência à tração, resistência ao impacto, absorção de água, perda de massa no solo, degradação por exposição a raios UV e hidrofobicidade.

Pretende-se, ainda, avaliar a possibilidade de adicionar plastificantes a um destes compósitos e testar a sua influência nas mesmas propriedades.

Tenciona-se, de acordo com os resultados obtidos no estudo, propor quais as bases poliméricas mais indicadas para cada uma das aplicações, bem como a quantidade de borras de

café possível de incorporar para cada uma delas. Nesta fase será importante atentar no tempo de vida útil de cada uma das aplicações, bem como o tipo de ambiente em que serão empregadas.

1.2. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação é composta por cinco capítulos.

No capítulo 1 são apresentados os principais objetivos a estudar, bem como a sua repartição por capítulos.

No capítulo 2 é feita uma introdução teórica sobre a evolução do consumo de café, a sua comercialização e o desperdício a este associado. São abordadas algumas rotas possíveis para combater esse desperdício e as suas características químicas e físicas.

O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados, as suas principais propriedades, os equipamentos utilizados e procedimentos experimentais aplicados.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais obtidos nos vários ensaios, bem como a respetiva discussão.

O capítulo 5, aborda as principais conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido e são mencionadas diversas propostas que foram surgindo ao longo do presente estudo para que o mesmo possa ser continuado e aprofundado.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1. Café

2.1.1. Contextualização Histórica do Café

A descoberta da planta do café é remetida para a antiguidade e, apesar de não existirem evidências exatas acerca da sua origem, a lenda mais conhecida atualmente atribui a sua descoberta a um pastor da Etiópia. No ano 575 D.C. Kaldi apercebeu-se que os animais que guardava comiam as bagas de uma dada planta ficando enérgicos e com dificuldade em dormir durante a noite. Ao relatar os acontecimentos aos monges do mosteiro local, estes prepararam uma bebida com as bagas vermelhas provenientes da planta e comprovaram que, efetivamente, conseguiam manter-se despertos durante as longas horas das orações noturnas.

Com o passar da mensagem a planta de café começou a ser cultivada propositadamente, iniciando a sua comercialização pela península Arábica no século XV. Foi também nessa altura que surgiram as primeiras casas de café do oriente. Mais tarde o café chegou à Europa através de viajantes e rapidamente o seu consumo chegou a todo o mundo [1, 2].

Foi através do elevado consumo europeu que se impulsionou o cultivo de café fora da Arábia, que até ao século XVII detinha o monopólio mundial. Os franceses deram início à sua criação na Guiana Francesa, enquanto os portugueses o levaram para o Brasil, país que até hoje se mantém como líder na produção e exportação de café [3].

Por meio de mão de obra escrava o fabrico de café para consumo passou pelo seu maior período de expansão entre os séculos XVIII e XIX, sendo atualmente a segunda mercadoria mais transacionada em bolsa [4].

2.1.2. Tipos de Café

O café comercializado na atualidade é maioritariamente do tipo Arábica ou Robusta, ou até misturas de ambos.

O café Arábica representa cerca de 70% da produção mundial de café e, tal como o nome indica, é proveniente da península Arábica, remetendo para a lenda da sua descoberta na Etiópia. O grão desta planta é mais achatado e alongado, apresentando um índice de cafeína mais reduzido. Este tipo de café é comercializado a preços mais elevados por ser considerado

de melhor qualidade e por requerer condições de cultivo mais cuidadas no que diz respeito a altitude, tipo de solo e temperatura [7,8].

O café Robusta é responsável pelos restantes 30% de café produzido no mundo e foi o povo português que o encontrou no continente africano, mais especificamente em Angola. A sua designação provém da robustez que a planta apresenta por ser de origem selvagem e crescer em condições climáticas mais extremas, com menor necessidade de água e maior resistência a pragas [4]. Por requerer menos cuidados de produção, também apresenta menor valor acrescentado aquando da sua comercialização. Este grão é mais pequeno e arredondado que o do tipo Arábica e possui um teor de cafeína cerca de 50% superior. Geralmente o café Robusta é utilizado para a produção de café solúvel ou misturas [5].

2.1.3. Estrutura do Café

O grão de café é, na realidade, a semente de um fruto designado cereja do café ou, em inglês, *coffee cherry*. Esta divide-se em sete camadas, tal como apresentado na Figura 2. 1.

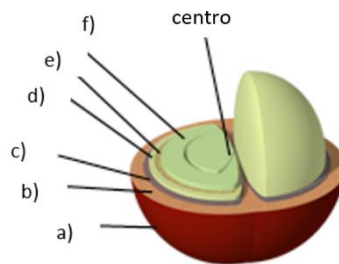


Figura 2. 1: Estrutura do grão de café [5]

A camada externa designa-se por exocarpo (a) e apresenta cor verde no pré-amadurecimento do fruto. Depois de amadurecer e dependendo da variedade de café esta camada pode assumir cores entre o amarelo e o vermelho. A segunda camada é a polpa do fruto, também conhecida como mesocarpo (b), seguida da mucilagem e da camada de pectina (c), com um elevado teor de açúcares essenciais no processo fermentativo.

Segue-se o conhecido grão de café (endosperma (f)), aquele que é removido do fruto, processado e torrado para preparação da bebida. O grão é envolvido por uma fina camada denominada por endocarpo (d), seguida da epiderme, mais frequentemente chamada de *silver skin* (e), sendo estas removidas quando o grão é descascado [5,7].

2.1.4. Caracterização das Borrás de Café

A composição das borras de café apresenta percentagens variáveis uma vez que é afetada pelo tipo de café, a sua proveniência, torra e a forma como a bebida é preparada. A moagem do café assume também um papel decisivo na composição das suas borras, pois as forças exercidas no grão e o resultante tamanho e formato das partículas influencia a extração dos diversos componentes aquando da preparação da bebida [8]. Outro fator determinante é a temperatura da água, pois diversos compostos necessitam de temperaturas mais elevadas por

forma a aumentar a sua solubilidade ou, caso contrário, permanecem nas borras do café [9]. Adicionalmente, o facto de se realizar a extração da bebida com água, resulta na insolubilidade de diversos compostos sem afinidade para com a mesma como óleos, lípidos, triglicéridos e ácidos gordos que permanecem nas borras de café conferindo-lhes propriedades hidrofóbicas [10]. A Tabela 2. 1 resume comparativamente os resultados de diversos autores na determinação da sua composição.

Tabela 2. 1: Composição das borras de café

Composição (g/100g de material seco)									
Referência	Fibras	Proteínas	Lípidos	Lignina	Cinzas	Carboidratos	Celulose	Hemicelulose	Cafeína
[11]	-	13,3	10,3	18,3	2,2	74,2	23,0	19,4	-
[12]	46,6-51,0	10,2-13,0	-	-	7,8-8,0	-	-	-	-
[13,14]	-	17,4	2,3	23,9	1,3	-	12,4	31,9	-
[15]	-	13,6	6,0	-	1,6	82,0	8,6	36,7	0,4
[16]	-	13,6	-	-	1,6	-	8,6	36,7	-
[17]	21,4	14,4	-	-	1,6	-	-	-	-
[18]	-	13,7-14,9	10,5-14,5	-	1,6-2,8	-	-	-	0,2
[19]	-	4,9	13,0	-	-	65,9	-	-	-
[20]	-	13,8	13,7	10,7	1,7	54,1	-	-	-
[21]	47,3	11,2	24,3	-	0,5	-	-	-	0,2
[22]	36,9	10,3	-	-	0,5	-	-	-	-
[23]	-	10,0-18,0	2,0-24,0	0,0-26,0	1,0-2,0	-	7,0-13,0	32,0-42,0	0,0-0,4
[24]	-	15,4	16,2	-	1,8	-	-	15,4	-
[25]	-	-	-	13,5	-	-	24,3	24,8	-

Tal como se pode verificar, os resultados variam entre os diferentes estudos, no entanto, é coerente entre todos eles que os constituintes predominantes são carboidratos e fibras, sendo que os primeiros variam entre 54,1% e 82,0% e as segundas entre 21,4% e 51,0%. Também é possível encontrar dois polissacáridos em quantidades relativamente elevadas: celulose (7,0% a 23%) e hemicelulose (15,4% a 42,0%), sendo que estes são englobados pela fração de fibras. A fração de lignina pode chegar aos 26%, enquanto os níveis de proteínas e lípidos atingem valores de 17,4% e 24,3%, respetivamente. Já a percentagem de cinzas pode tomar valores entre 0,5% e 8,0%. Por último, o teor de cafeína presente nas borras chega aos 0,4%, sendo que este componente é mais relevante para a preparação da bebida e não para aproveitamento dos resíduos originados.

A análise elementar das borras de café também é feita por diversos autores, sendo possível comparar os resultados obtidos através da Tabela 2. 2.

Na presença de um material orgânico seria de esperar que este fosse, em grande parte, composto por carbono. Na maioria dos estudos, fração deste constituinte elementar ultrapassa metade da sua composição, chegando a 58,8%. O segundo elemento maioritário é o oxigénio, que varia entre 28,7% e 39,3%, seguido pelo hidrogénio, que toma valores de 6,7% a 8,9%. Os valores obtidos para estes três elementos são correspondentes com os apresentados por materiais lignocelulósicos [26]. Já em percentagens muito inferiores estão o azoto e o enxofre, que podem chegar a 3,4% e 0,2%, respetivamente.

Tabela 2. 2: Análise elementar das borras de café

Composição (g/100g de material seco)					
Referência	C	O	N	H	S
[11]	54,2	34,8	1,5	6,7	0,1
[27]	33,6	39,3	1,4	8,2	-
[28]	53,1	36,2	1,5	7,2	0,1
[29]	-	-	2,1	-	-
[17]	53,0	38,1	2,1	6,8	0,1
[18]	-	-	2,3	-	-
[24]	56,1	34,0	2,4	7,2	0,1
[25]	58,8	28,7	3,4	8,9	0,2

Outros elementos presentes em quantidades inferiores são analisados por um menor número de autores. Na Tabela 2. 3 são comparados os dois estudos mais completos encontrados na literatura. Verifica-se que as borras de café são ricas em potássio. Outros minerais presentes em quantidades relevantes são cálcio, magnésio, enxofre e fósforo.

O grão de café é rico em antioxidantes, não obstante, devido aos processos aplicados para preparar a bebida os resíduos remanescentes perdem essa importante propriedade, o que se traduz em baixas quantidade de antioxidantes. Os principais antioxidantes encontrados nas borras de café são catequina, quercetina, rutina e os ácidos clorogénico, gálico, para-hidroxibenzoico, protocatecuico, tânico e cafeico [30]. Tal como na sua composição, os níveis de antioxidantes presentes nas borras de café diferem entre estudos, tendo sido reportados valores entre 17,07 e 35,53 mg GAE/g consoante os diferentes tipos de café [31]. Outros autores concluíram valores mais elevados, da ordem de 86,23 mg GAE/g [32] e 273,34 mg GAE/g [33].

Tabela 2. 3: Elementos presentes nas borras de café em pequenas quantidades

Composição (mg/kg de material seco)		
Elemento	[11]	[13]
Alumínio (Al)	38,00	22,30
Antimónio (Sb)	<0,01	-
Arsénio (As)	0,03	-
Bário (Ba)	-	3,46
Berílio (Be)	<0,01	-
Boro (B)	5,30	8,40
Cádmio (Cd)	<0,02	<0,15
Cálcio (Ca)	-	1200,00
Chumbo (Pb)	0,09	<1,60
Cobalto (Co)	0,15	15,18
Cobre (Cu)	20,00	18,70
Crómio (Cr)	0,47	<0,54
Enxofre (S)	-	1600,00
Estanho (Sn)	0,03	<1,30
Estrôncio (Sr)	-	5,90
Ferro (Fe)	230,00	52,00
Fósforo (P)	-	1800,00
Gálio (Ga)	-	<1,47
Iodo (I)	-	<0,10
Magnésio (Mg)	1300,00	1900,00
Manganês (Mn)	38,00	29,00
Mercurio (Hg)	<0,01	-
Molibdénio (Mo)	0,20	<0,08
Níquel (Ni)	0,55	1,23
Potássio (K)	-	11700,00
Selénio (Se)	0,04	<1,60
Sódio (Na)	-	34,00
Titânio (Ti)	2,40	-
Vanádio (V)	-	<0,29
Zinco (Zn)	13,00	8,00

Propriedades funcionais das borras de café como a capacidade de retenção de água, também denominada *Water Holding Capacity* (WHC), e a capacidade de retenção de óleo, ou *Oil Holding Capacity* (OHC), foram estudadas devido à sua importância para a preparação, processamento e armazenamento de alimentos, bem como nas suas propriedades sensoriais e nutricionais [34]. Os valores mencionados na literatura encontram-se na Tabela 2. 4. É relevante mencionar que os valores obtidos para estas propriedades estão diretamente ligados ao tamanho das partículas utilizadas para realização das experiências, uma vez que partículas menores apresentam maior superfície de contacto com o líquido em questão e, consequente-

mente, a capacidade de retenção tende a aumentar [35]. Ambas as propriedades são resultantes de medições feitas ao material após a aplicação de força compressiva ou centrífuga e verifica-se que a capacidade e retenção de água das borras de café é cerca de 11% superior à sua capacidade de retenção de óleo.

Quanto maior a quantidade total de fibras de um componente, maior a sua capacidade de retenção de água, verificando-se que devido a este fator as borras de café apresentam este parâmetro superior a outros resíduos alimentares como as cascas de arroz, cascas de trigo e okara, o resíduo resultante da confeção do extrato de soja [36].

Por outro lado, a capacidade de retenção de óleo está ligada à quantidade de lignina da amostra, pois quanto maior esta fração, maior a OHC [37].

Tabela 2. 4: Propriedades funcionais das borras de café

WHC (g água/g material seco)	5,73
OHC (g água/g material seco)	5,20
Atividade emulsificante	54,72%
Estabilidade emulsificante	92,38%

A atividade emulsificante de um componente é medida através da sua capacidade em formar uma dispersão homogênea entre duas soluções imiscíveis. Por outro lado, a estabilidade emulsificante relaciona-se com a eficiência que um dado componente tem em manter uma emulsão termodinamicamente estável [38]. Estas propriedades são diretamente resultantes do tipo de fibras presentes no material, bem como o seu grau de solubilidade. Para além disso, a fração proteica é fundamental para que se possam agrupar moléculas fibrosas à interface aquosa [36]. Na Tabela 2. 5 são comparados os valores da estabilidade emulsificante entre diversos materiais.

Tabela 2. 5: Estabilidade emulsificante de diferentes materiais

Favas	28,25%
Farinha de papaia	58,00%
Espiga de milho	80,00%
Palha de cereais	86,94%
Borras de café	92,38%

Tal como se pode verificar, de entre os materiais estudados as borras de café são o que apresenta maior capacidade de formar emulsões estáveis devido à sua fração lipídica, alargando as suas perspectivas de valorização através da sua inclusão em diversos ramos da indústria alimentar como bebidas, laticínios, pastelaria, ou ainda em produtos para nutrição animal, pois normalmente estes requerem uma estabilidade emulsificante duradoura [13].

Ballesteros, Umssatto e Teixeira, em 2014, fizeram o estudo da caracterização das borras de café. Através da sua submissão a temperaturas elevadas foi possível avaliar o seu comportamento térmico, obtendo-se gráficos de DSC e TGA.

Na Figura 2. 2 encontra-se o termograma de DSC obtido através do aumento de temperatura entre 25 °C e 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de azoto.

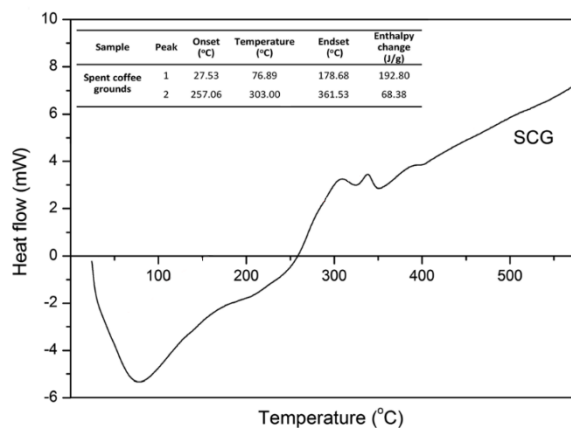


Figura 2. 2: DSC das borras de café

Observa-se uma fase endotérmica inicial, seguida de uma fase exotérmica. O ponto de viragem entre estas duas fases dá-se a 76,89 °C, com uma mudança de entalpia de 192,80 J/g. Este acontecimento deve-se à presença de impurezas na mistura, à evaporação da água e ainda à natureza cristalina dos materiais e corresponde ao ponto de fusão das borras de café. Seguidamente, a 303,00 °C, verifica-se a existência de um segundo pico relacionado com uma transição exotérmica de entalpia de 68,38 J/g, que se trata da depolimerização e ramificação das moléculas de grandes dimensões presentes na amostra.

A Figura 2. 3 apresenta a curva de TGA obtida por meio de aquecimento das borras de café até 600 °C.

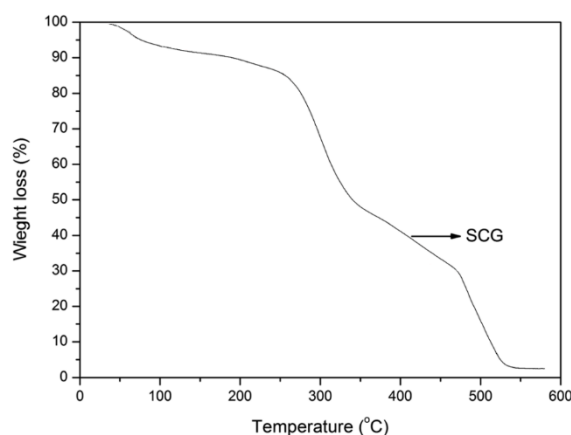


Figura 2. 3: TGA das borras de café

Pela análise da curva são notórias três fases distintas de perda de massa, sendo que a primeira se inicia a 60,60 °C e tem um valor de 7,77%, tendo como motivo a desidratação da amostra. As duas fases seguintes assumem decréscimos mais significativos: a segunda em torno de 300 °C com 43,50% e a terceira a 499,29 °C com 33,08%. A segunda fase de perda de

massa é originada pela depolimerização e decomposição de polissacáridos e óleos, enquanto a terceira se trata da total decomposição da amostra [13].

A Figura 2. 4 representa o espectro FTIR das borras de café, através do qual se averigua um comportamento de absorção comparável a outros materiais lignocelulósicos.

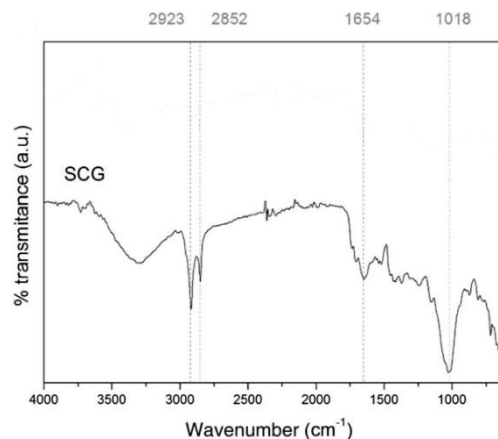


Figura 2. 4: FTIR das borras de café

O primeiro pico, situado entre 3600 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} , deriva da vibração de estiramento entre as moléculas O-H do grupo hidroxilo. Seguidamente, a vibração entre as ligações C-H originam duas bandas de absorção a 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} , precedentemente determinadas no espectro de absorção dos cafés torrados do tipo Arabica e Robusta [39] e ainda de cascas de café torrado [40]. A banda a 1654 cm^{-1} é característica da absorção de cafeína e ácidos clorogénicos [41], enquanto a banda de absorção determinada a 1018 cm^{-1} está associada a vibrações de estiramento entre ligações glicosídicas, nomeadamente de galactomananas [42].

2.1.5. Consumo Atual de Café

O café a segunda bebida mais consumida da atualidade, sendo apenas ultrapassado pelo chá [43]. A *International Coffee Organization* estima que para o ano 2019/20 (outubro 2019 a setembro 2020) o consumo mundial de café foi de 164,2 milhões de sacos de 60 kg, o que equivale a cerca de 9,9 milhões de toneladas. É importante salientar que 2020 foi um ano atípico e, apesar de o setor do café não ter sido dos mais afetados pela pandemia Covid-19, o consumo de café verificou um decréscimo de 2,55% face ao ano anterior [44].

Estatísticas indicam que, de entre os 10 países com maior consumo per capita de café, apresentados na Figura 2. 5, apenas o 10º não pertence à Europa, tratando-se do Canadá com 6,5 kg/habitante. De entre os restantes, a Finlândia é líder com cerca de 12 kg/habitante anuais, seguida da Noruega com 9,9 kg/habitante e da Islândia com 9 kg/habitante [45]. Portugal encontra-se bastante a baixo destes países, em 24º lugar, com 4,3 kg/habitante [46].

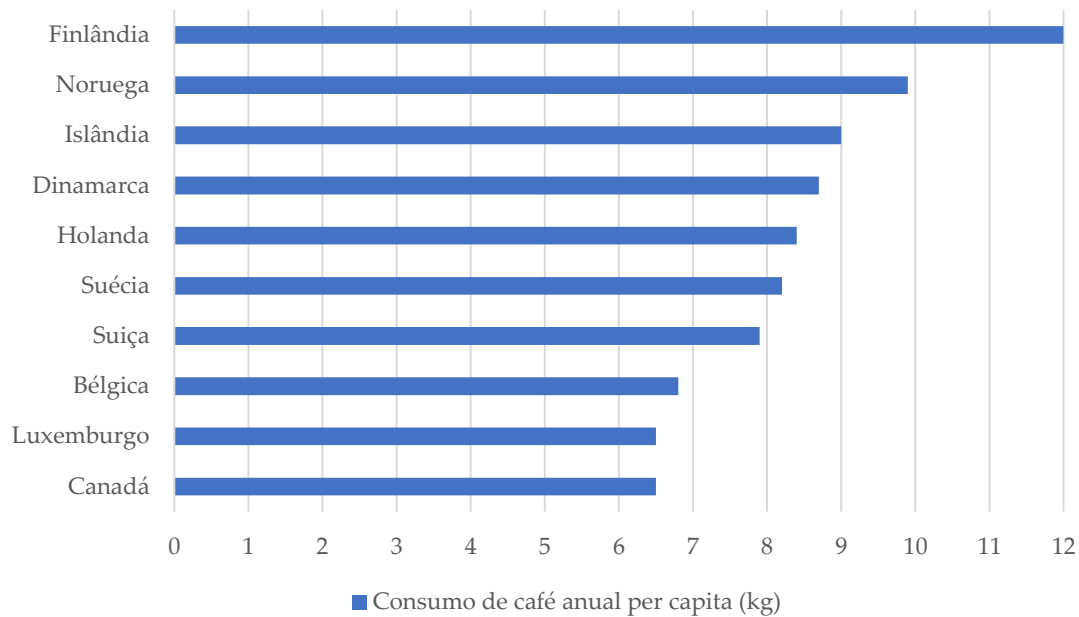


Figura 2. 5: Consumo de café anual

A preparação da bebida é um processo relativamente simples, apesar de a técnica depender do tipo de café que se pretende preparar.

Existem quatro etapas primordiais: a torra do grão, a moagem, a sua junção a água quente e a separação da fração líquida da sólida. Como é de conhecimento geral, a maior parte de fração sólida presente no início da preparação da bebida é descartada no final, dando origem às borras de café ou *Spent Coffee Grounds* (SCG). Estima-se que a fração descartada corresponde a cerca de 90% da inicial, o que se traduz em 8,9 milhões de toneladas de borras de café para o ano 2019/20. As borras de café são comumente tratadas como desperdício alimentar e depositadas em aterro ou utilizadas para compostagem, não beneficiando de qualquer valor associado após a confeção da bebida [47].

O gráfico da Figura 2. 6 indica os valores estimados da produção de borras de café anuais, por cada habitante, nos 10 países em que o consumo da bebida é o mais elevado. Estima-se que, por ano, cada habitante português produza cerca de 3,9 kg de borras de café.

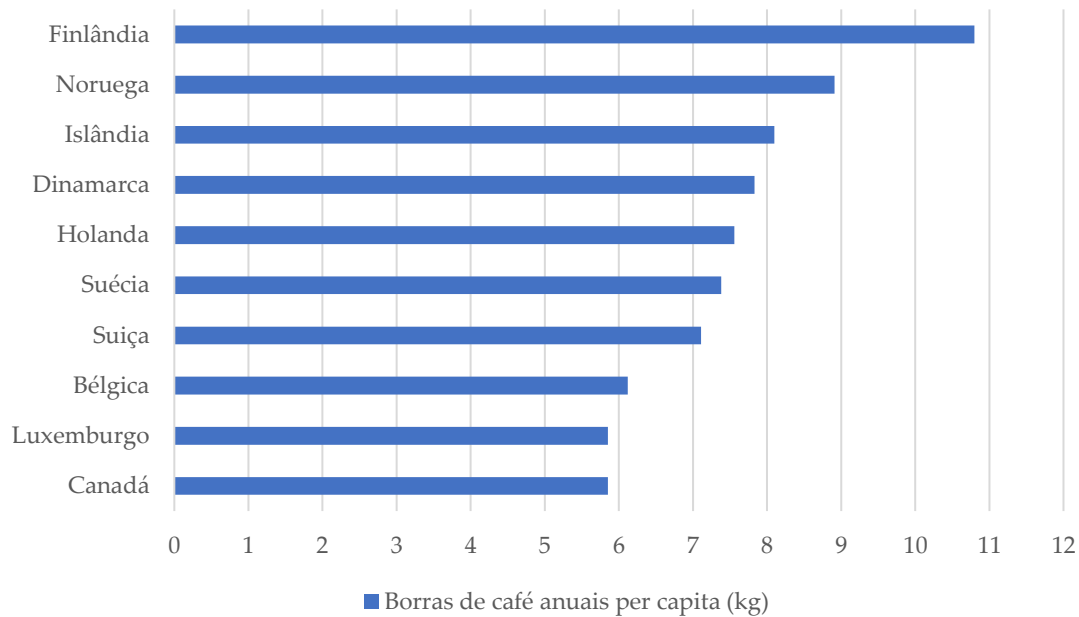


Figura 2. 6: Borras de café anuais

2.2. Resíduos

2.2.1. Valorização de Resíduos

Avanços tecnológicos e industriais motivados pela crescente exigência por parte dos consumidores deram origem à sociedade consumista dos dias de hoje, tanto em países desenvolvidos como em países em desenvolvimento. Uma sociedade baseada em padrões de consumo insustentáveis, centrada no conceito do “descartável”, na qual existe uma notória facilidade em utilizar novos recursos ao invés de reutilizar, reciclar ou reaproveitar bens previamente adquiridos.

Com o aumento de problemas ambientais, esgotamento de recursos e preocupação perante gerações futuras têm-se implementado, nos últimos anos, legislações e diretivas na tentativa de reduzir a pegada ambiental de todas as indústrias, incluindo a alimentar. Em 1999 a União Europeia lançou a diretiva 1999/31/CE, referente à deposição de resíduos em aterros, na qual se estabeleceu a insustentabilidade dos mesmos e definiu modalidades para a sua redução [48]. Já em 2008, lançou-se a *Waste Framework Directive*, uma diretiva que apresenta diversos métodos para gestão de resíduos e de entre os quais se destacam o “*polluter pays principle*” e a “hierarquia de resíduos” [49].

O “*polluter pays principle*” resume-se pela obrigação das entidades poluidoras/ produtoras de resíduos em assumir todos os custos associados à reparação dos danos ambientais por elas causados. Deste modo, pretende-se que as empresas foquem no conceito de prevenção.

A “hierarquia de resíduos”, esquematicamente representada na Figura 2. 7, organiza diversos métodos para tratamento de resíduos desde a opção mais favorável para o meio ambiente – prevenção da produção de resíduos - até à menos favorável – a sua deposição em aterros.

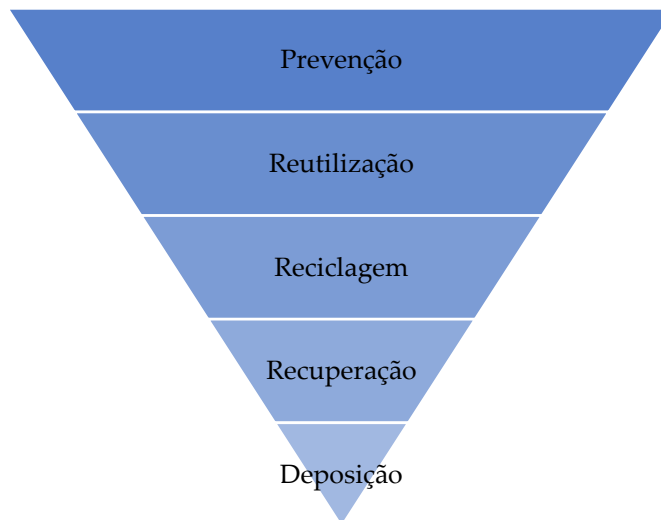


Figura 2. 7: Hierarquia de resíduos

Na impossibilidade de não produzir resíduos, a segunda opção mais sustentável é a sua valorização através da reutilização dos mesmos para fabrico de novos produtos com valor acrescentado. Desta forma suprime-se o conceito de fim de vida da economia linear e atende-se ao modelo de negócio da economia circular (Figura 2. 8), onde um resíduo é encarado como matéria-prima para o fabrico de novos produtos [50].



Figura 2. 8: Economia circular

2.2.2. Possíveis Aplicações para as Borrás de Café

Com a consciencialização da população e das indústrias o reaproveitamento dos resíduos provenientes da preparação de café tem vindo a ser estudado, tendo-se validado possíveis caminhos para a sua valorização, apresentados na Figura 2. 9 [47].



Figura 2. 9: Aplicações das borras de café

Uma das rotas possíveis é a sua aplicação em gaseificação de biomassa. Este processo utiliza biomassa como combustível e promove a sua reação com agentes oxidantes (ar atmosférico, vapor ou CO_2) a pressões reduzidas e temperaturas na ordem dos 700°C . Esta reação oxidativa origina o gás de síntese, também conhecido como *Syngas*, uma mistura gasosa usada em motores de combustão [51].

Outra possibilidade já estudada é a geração de energia através da tecnologia *Carbon Fuel Cell*, na qual se aplicam altas temperaturas (900°C). Um dos estudos feitos demonstrou que esta vertente é vantajosa e ao comparar a energia gerada pelas SCG com um combustível de referência (*Carbon black*) concluiu-se que se obtém o dobro da densidade energética [52].

A utilização de borras de café para a produção de biodiesel é também estudada como uma alternativa possível. O facto de se implementarem resíduos no seu fabrico torna a sua produção ainda mais sustentável, pois tal como é de conhecimento geral, um dos maiores desafios do biodiesel é a sua dependência de óleos utilizadas para alimentação humana como milho, soja, amendoim e girassol. Dependendo da origem do café as SCG têm um teor de óleo elevado, podendo chegar a cerca de 25%, e é caracterizado pela sua elevada estabilidade conferida por agentes antioxidantes. Este óleo é um forte candidato à produção de biodiesel, pois possui uma fração de ácidos gordos comparável à dos óleos extraídos das plantas mais comumente utilizadas para este fim [53].

Com o intuito de melhorar as características nutricionais do solo e proporcionar condições de cultivo mais vantajosas são, nos dias de hoje, implementados fertilizantes industriais. Contudo, historicamente praticava-se a deposição de resíduos orgânicos para o mesmo efeito, sendo algo que vários agricultores continuam a aplicar. Associada a esta prática está a possibilidade de utilizar as borras de café como fertilizante natural [54].

Uma outra alternativa é a aplicação de borras de café em produtos cosméticos. A empresa australiana *Raise The Bar* adiciona as suas propriedades esfoliantes a óleos naturais como

o de côco ou manteiga de karité para fabricar produtos de beleza 100% naturais (Figura 2. 10) [55].



Figura 2. 10: Produtos Raise The Bar [55]

Por último, mas não menos importante, está a possibilidade de valorizar as SCG através da produção de “compósitos verdes”. Esta alternativa não só contribui para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, como aumenta a sua biodegradabilidade. Esta aplicação será abordada com maior detalhe, no entanto esta vertente já foi explorada por diversas marcas que atualmente comercializam variados objetos produzidos através de compósitos poliméricos com borras de café.

Destaca-se a Bekoffee, uma marca portuguesa que incorpora borras de café em polímeros termoplásticos para produzir acessórios de moda e decoração, exemplificados na Figura 2. 11 [56].

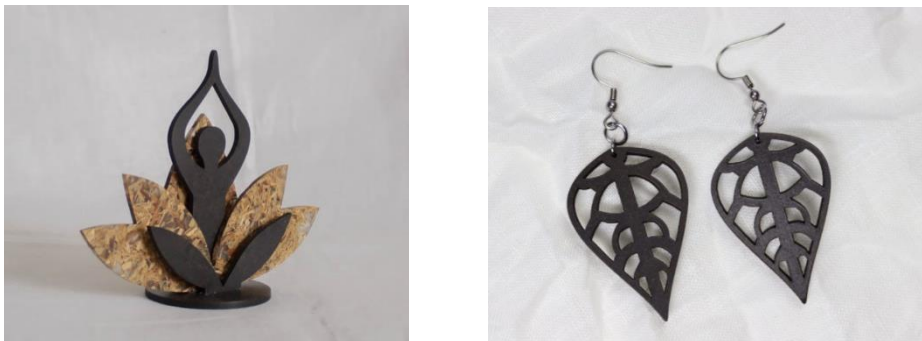


Figura 2. 11: Produtos Bekoffee [56]

Também na Península Ibérica a empresa espanhola Decafé aplica técnicas culinárias a misturas formadas por borras de café, ligantes naturais e cargas minerais para produzir peças de decoração como candeeiros, taças e molduras (Figura 2. 12). Com a produção deste material 100% biodegradável e ecológico os fundadores da marca criaram peças foscas, com cheiro de café e de textura porosa [57].



Figura 2. 12: Produtos Decafé [57]

Já na Alemanha um conceito semelhante é aplicado pela Kaffeeform, uma empresa produtora de chávenas e copos de café, apresentados na Figura 2. 13, através da incorporação de borras de café em biopolímeros [58].



Figura 2. 13: Produtos Kaffeeform [58]

2.3. Plástico

2.3.1. Impacto do Plástico

Longas cadeias poliméricas são a origem de alguns dos materiais com mais aplicações na atualidade, os plásticos. O mercado destes materiais tem sido crescente ao longo dos anos, atingindo uma produção global de 335 milhões de toneladas em 2016 [59], devido à sua vasta gama de aplicações e inúmeras vantagens comparativamente a materiais concorrentes, sendo uma delas o seu custo reduzido. Esta vantagem para o consumidor tornou-se, ao longo dos anos, uma desvantagem para o meio ambiente, pois as indústrias começaram a aplicar os plásticos em práticas de utilização única, nomeadamente em embalagens. Esta política de utilização descartável leva a um grande desperdício de plástico, constituindo 54% da massa global de resíduos antropogénicos [60].

Estima-se, através de medições realizadas através de contagens nas praias, que cerca de 80% a 85% do lixo marinho é constituído por plástico, de entre os quais 50% correspondem a plásticos de utilização única e 27% a artigos relacionados com a atividade pesqueira [61].

Os polímeros plásticos são considerados bioquimicamente inertes [62], no entanto os seus aditivos, a forma como são incorporados na matriz polimérica, os produtos resultantes da sua degradação e os possíveis contaminantes absorvidos têm influência no seu grau de toxicidade. A sua produção resulta também em quantidades residuais de fragmentos poliméricos de baixo peso molecular, como monómeros e oligómeros, pois os rendimentos das reações de polimerização não são de 100% [63].

2.3.2. Legislação Aplicada aos Plásticos de Utilização Única

A durabilidade dos plásticos é também uma notável vantagem para as suas aplicações, no entanto a sua produção em massa combinada com fracas políticas de reciclagem e de implementação da economia circular levam à sua persistência nos ecossistemas por longos anos, resultando em consequências fisiológicas, bioquímicas e abióticas para diversas espécies.

Com vista a prevenir e reduzir o impacto de certos produtos plásticos no meio ambiente, os estados-membros da união europeia aprovaram a diretiva UE2019/904 [64], colocada em prática no dia 3 de julho de 2021. Esta diretiva visa introduzir diversas medidas adaptadas a produtos plásticos, incluindo uma proibição dos produtos plásticos de utilização única sempre que existam alternativas aos mesmos. Deste modo promove-se a transição para uma economia circular, concretizando um passo importante para a estratégia da UE para o plástico [65]. As restrições de mercado indicadas nesta diretiva incluem produtos como talheres, pratos, palhinhas, cotonetes, agitadores de bebidas, varas para balões, recipientes para alimentos em EPS (poliestireno expandido) e ainda produto feitos a partir de plástico oxodegradável.

Em conformidade com esta diretiva os países membros da UE são obrigados a implementar medidas para reduzir a utilização destes produtos plásticos, bem como acompanhar o seu consumo e as medidas tomadas para a sua redução, comunicando os progressos realizados à Comissão Europeia.

É também estabelecido o objetivo de recolha de 90% de reciclagem de garrafas plásticas até ao ano 2029, assim como o objetivo de estas mesmas garrafas conterem no mínimo 25% de plástico reciclado na sua constituição até 2025.

Cabe, através desta diretiva, aos produtores utilizar rótulos informativos nos produtos para os quais não existem alternativas sustentáveis. Estes rótulos devem conter a informação de que existe plástico incorporado no produto, o seu impacto ambiental negativo e as opções adequadas para a eliminação dos seus resíduos. Pela mesma lógica é aplicada a estes produtores a política de “poluidor-pagador” anteriormente mencionada, através da qual lhes são atribuídos os custos associados à gestão de resíduos e limpeza de lixo, bem como a sensibilização da população.

O ponto chave para a implementação desta diretiva passa pela consciencialização dos consumidores, incentivando um consumo responsável destes produtos a fim de reduzir o lixo proveniente dos mesmos. Para tal, é importante a informação acerca de produtos alternativos

reutilizáveis e do impacto negativo causado pela eliminação inadequada de resíduos plásticos.

Todas estas preocupações ambientais levam a uma crescente necessidade a trazer alternativas sustentáveis aos plásticos, nomeadamente através da criação e implementação de compósitos verdes. Estes compósitos amigos do ambiente destacam-se pela sua biodegradabilidade, podendo ser a alternativa perfeita aos plásticos de utilização única.

2.3.3. Legislação Aplicada aos Plásticos de Uso Alimentar

De modo a substituir os plásticos de utilização única por compósitos verdes é importante avaliar a sua inserção nas normas europeias para matérias em contacto com produtos alimentares.

O regulamento europeu UE2020/1245 abrange todos os materiais e itens destinados a entrar em contacto com produtos alimentares e exige que estes materiais sejam suficientemente inertes de modo a não permitir a transferência de substâncias para os alimentos em quantidades suscetíveis, de modo a colocar em perigo a saúde humana ou de modo a implicar mudanças nutricionais ou organoléticas [66].

Os materiais e objetos para este fim, mas que ainda não tenham estado em contacto com alimentos devem possuir uma menção de que o material é “destinado a contacto com alimentos” ou apresentação do símbolo da Figura 2. 14.



Figura 2. 14: Símbolo materiais para contacto alimentar

Além disso é necessário que se façam acompanhar de uma declaração de conformidade que certifique a sua validade perante as normas em vigor. Para garantir o cumprimento destas normas o produto pode apenas e só ser fabricado através dos materiais presentes na lista, não podendo conter certas substâncias expressamente restritas. Os limites de migração específica e global devem ser respeitados, sendo que o último não pode ultrapassar 10 mg/dm^3 ou 60 mg/kg . Os ensaios realizados para o cálculo destes limites não identificam as substâncias que passam do material para o alimento, mas sim a sua quantidade total e é permitida a sua realização em água destilada, óleo vegetal, etanol 10% ou ácido acético 3%.

2.4. Práticas para Medição de Propriedades Poliméricas

2.4.1. Densidade

Com a finalidade de determinar a densidade dos compósitos utilizam-se densímetros (Figura 2. 15). Estes aparelhos seguem um funcionamento segundo o método de impulso ascensional e, no caso da medição de sólidos, a medição da densidade realiza-se através do peso

e do volume da amostra. O dispositivo de pesagem presente no densímetro permite determinar o peso, enquanto o volume é indicado pelo volume de fluido deslocado que a amostra provoca no líquido de submersão, motivo pelo qual é imprescindível utilizar um líquido cuja densidade seja conhecida, sendo normalmente utilizada água destilada [67].



Figura 2. 15: Densímetro

Um dos cuidados a ter na execução da submersão da amostra no líquido é a formação de bolhas de ar na sua superfície, uma vez que caso estas estejam presentes os resultados obtidos irão divergir da realidade.

O valor da massa específica (ρ_{corpo}) é dado pelo quociente entre a massa da amostra submersa (m) e o volume de líquido por ela ocupado (V) (Equação 2. 1), sendo o resultado obtido em kg/m^3 segundo o sistema internacional de unidades.

$$\rho_{corpo} = \frac{m}{V} \quad (2. 1)$$

Posteriormente, a densidade do material (d) é dada pela divisão entre o valor de massa específica obtida para o corpo (ρ_{corpo}) e a massa específica da água (ρ_{H2O}) (Equação 2. 2). Este último parâmetro assume o valor de $1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ e a densidade calculada toma valores adimensionais.

$$d = \frac{\rho_{corpo}}{\rho_{H2O}} \quad (2. 2)$$

2.4.2. Índice de Fluidiez

O *Melt Flow Index* (MFI) ou, em português, índice de fluidez é um dos principais fatores utilizado para determinar a conformidade de polímeros, em parte por se tratar de uma técnica rápida e simples. Além disso, diversas propriedades poliméricas são dependentes deste parâmetro, mais particularmente a extrudabilidade e a resistência ao rasgamento de filmes.

Esta propriedade é definida de forma empírica e o seu valor é inversamente proporcional à viscosidade do material fundido às condições especificadas pelas condições de operação. Estas condições variam entre polímeros e são dadas pela temperatura e pela taxa de cisalhamento.

A unidade de medida do MFI é g/10 min, pois corresponde ao valor numérico da quantidade, em gramas, de polímero extrudado em 10 minutos e está associado à facilidade de fluxo das resinas fundidas [68].

Dá-se o nome de plastómetro (Figura 2. 16) ao aparelho utilizado para medição do índice de fluidez e nele são colocadas algumas gramas de polímero até que o barril se encontre cheio. Posteriormente, com o auxílio da termoresistência o barril é aquecido até à temperatura determinada para o ensaio, à qual o polímero passa pelo processo de fusão. Após a fusão aplica-se uma carga de massa variável, eleita de acordo com as condições do ensaio, que força a extrusão do polímero através do capilar [69].

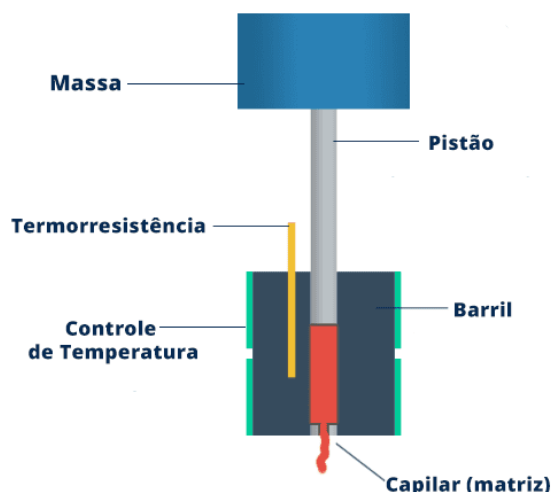


Figura 2. 16: Esquema de plastómetro [69]

Para um correto funcionamento do plastómetro é necessário introduzir a densidade do material em estudo e verificar a limpeza do cilindro no interior do barril, assim como do capilar para que não haja qualquer material a obstruir o processo de extrusão.

2.4.3. Resistência à Tração

Um outro tipo de ensaio de ampla utilização na indústria de polímeros é o de resistência à tração, no qual um corpo de prova com geometria definida é submetido a uma força de alongamento na direção axial até que se dê a sua rotura. Tal como o nome indica, este ensaio é crucial para determinar o comportamento de resistência do material.

As dimensões dos corpos de prova (Figura 2. 17) variam consoante as normas utilizadas e devem ser eleitas de fora a compatibilizar com os aparelhos disponíveis para realizar as medições. Estes corpos estão divididos em duas cabeças, que se encontram nas extremidades e servem para que a amostra possa ser fixada no aparelho de medição, e uma parte útil que corresponde à secção mais reduzida e é onde acontece a rotura do material. Através da parte útil são feitas todas as medições necessárias ao ensaio [70].

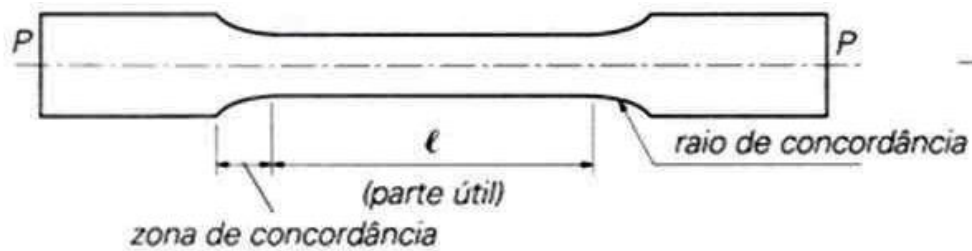


Figura 2. 17: Provete de tração [70]

A Figura 2. 18 representa um aparelho utilizado para ensaios de tração, bem como a colocação do corpo de prova entre as garras do mesmo. Através deste ensaio são obtidos gráficos de Tensão-Deformação, através dos quais são determinadas propriedades como a resistência à tração, módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão na rutura, deformação no escoamento e deformação na rutura [71].

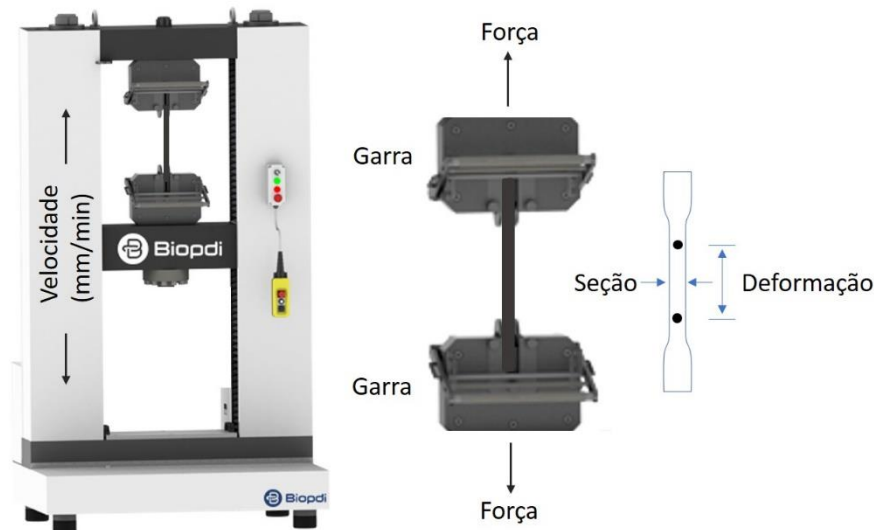


Figura 2. 18: Ensaio de tração [70]

No gráfico apresentado na Figura 2. 19 encontram-se representadas três curvas típicas de diversos tipos de polímeros obtidos através de ensaios de tração. A curva A é associada a polímeros com maior fragilidade, a curva B a materiais plásticos e a curva C a materiais elastoméricos. Apesar de nas curvas poliméricas não ser possível a observação de todos os parâmetros possíveis de obter através deste tipo de ensaio, é evidente a existência de duas fases de deformação distintas: a deformação elástica e a deformação plástica.

A deformação elástica ocorre até ao momento em que a tensão aplicada na amostra aumenta de forma constante, sendo possível a determinação do módulo de elasticidade ou módulo de Young (Equação 2. 3) através do declive do gráfico. Por sua vez, o módulo de elasticidade (E) corresponde ao produto entre a tensão aplicada (σ) e a deformação (ϵ).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2. 3)$$

A deformação plástica ocorre após a elástica e caracteriza-se pela deformação permanente do material, na qual a tensão deixa de ser proporcional à deformação. Entre estas duas

fases de deformação encontra-se o limite elástico ou limite de elasticidade, associado à tensão máxima que um material pode suportar sem que sejam sofridas deformações não recuperáveis após ser retirada a carga externa. Por fim, nos gráficos poliméricos identificam-se os limites de rutura, correspondentes ao final da curva e associados à tensão máxima suportada pelo corpo de prova até ao momento da sua quebra [71].

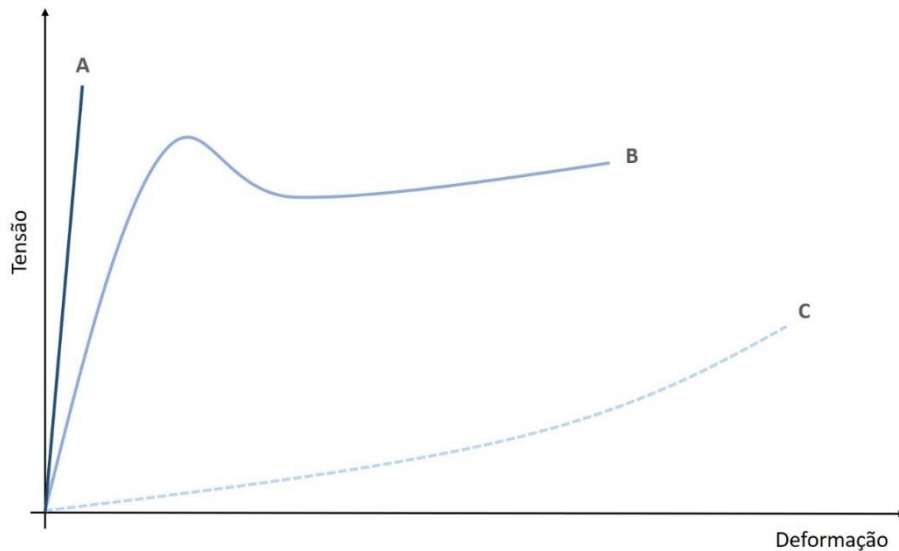


Figura 2. 19: Curvas de tração - polímeros [71]

2.4.4. Resistência ao Impacto

Tal como os ensaios anteriores, a resistência ao impacto é uma propriedade largamente utilizada a nível industrial devido aos seus baixos custos, rapidez e facilidade de execução [72].

Num ensaio de impacto é induzida uma deformação e conseqüente rutura num corpo de prova, sendo calculada a energia por ele absorvida. Quanto menor for o valor numérico desta energia, mais frágil será o comportamento do material em estudo [73].

Existem dois tipos de ensaios de impacto: do tipo Izod e do tipo Charpy (Figura 2. 20). Ambos os ensaios funcionam de forma similar, sendo a principal diferença entre eles o posicionamento do corpo de prova. Na realização de um ensaio do tipo Charpy a amostra é apoiada horizontalmente como uma viga, enquanto no ensaio do tipo Izod a amostra é apoiada na vertical por apenas uma das extremidades [74].

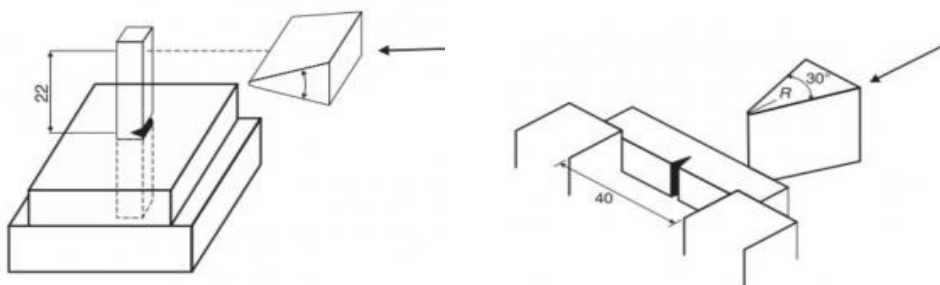


Figura 2. 20: Impacto Izod vs Charpy [74]

Em ambos os casos os corpos de prova são atingidos por um martelo pendular e obrigados a dobrar e fraturar a uma taxa de deformação elevada.

Em alguns casos as amostras possuem um entalhe em V, no entanto não se trata de um fator imposto.

As dimensões dos corpos de prova são padronizadas uma vez que o cálculo a resistência ao impacto é feito através da energia absorvida por unidade de espessura (J/mm) ou por unidade de área (J/mm²) [75].

No caso de polímeros plásticos a norma mais comumente utilizada é a ISO 179, com corpos de prova de dimensão 80 x 10 x 4 mm [76]. Outra norma possível é a ASTM D6110 com provetes de 25 x 10 x 3 mm [77].

2.4.5. Dureza

De modo a avaliar a dureza de polímeros ou elastómeros realizam-se ensaios de dureza do tipo Shore através de aparelhos denominados durómetros (Figura 2. 21). Estes ensaios avaliam a dureza superficial dos materiais, no entanto não permitem refletir outras propriedades como outros tipos de dureza. Esta propriedade avalia a resistência, que varia com o tempo devido à elevada resiliência dos materiais testados, que se reflete numa vasta capacidade de absorção de energia e de se adaptar à deformação [78].

Por norma os durómetros têm como apoio ao seu funcionamento um suporte no qual se coloca a amostra a analisar e o aparelho de medição. Deste modo facilita-se o processo de determinação da dureza do material, reduzindo a margem de erro. É também importante que a amostra tenha espessura suficiente para que a haste do durómetro a consiga perfurar sem atingir a extremidade oposta, uma vez que assim se estaria a medir a dureza do suporte e não do material.



Figura 2. 21: Durómetro

O funcionamento do durómetro encontra-se esquematicamente representado na Figura 2. 22 e baseia-se na pressão exercida pela sua haste (1) na superfície do material (2) em estudo. No interior do medidor existe uma mola calibrada que empurra o penetrador no material fazendo com que este sofra uma deformação. O valor medido é dado pela força aplicada no material e a respetiva resposta. Materiais macios traduzem-se em valores baixos de dureza, enquanto materiais mais duros apresentam valores superiores [79].

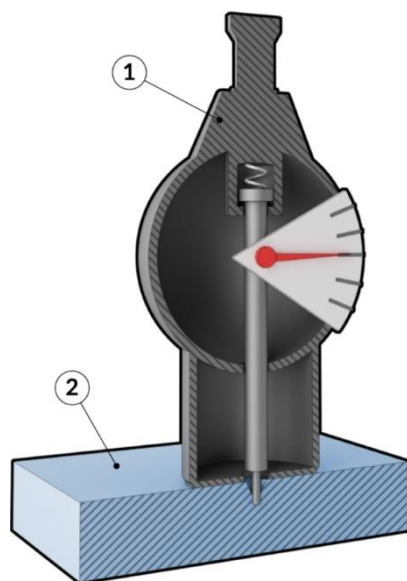


Figura 2. 22: Funcionamento durómetro

Existem diversas escalas Shore, as quais devem ser adaptadas e elegidas consoante os materiais a medir. Por vezes existe sobreposição de diferentes escalas, por exemplo, uma dureza 95 Shore A é equivalente a uma dureza de 45 numa escala Shore D.

Para borrachas e géis extremamente macios utiliza-se a escala Shore 00. A escala Shore A é a mais abrangente, podendo ser utilizada para medir a dureza de borrachas macias, flexíveis ou pouco flexíveis e ainda rígidos com reduzida flexibilidade. Esta escala também é apropriada para plásticos semirrígidos. A escala Shore D é aplicada a materiais de durezas mais elevadas como borrachas rígidas e plásticos semirrígidos ou rígidos [80].

2.5. Revisão de Literatura

Devido à composição das borras de café e às suas propriedades, ambas desconstruídas anteriormente, diversos autores têm vindo a estudar as suas potenciais aplicações na tecnologia. Estas aplicações podem ser divididas em dois grupos: aplicações diretas e aplicações indiretas.

As aplicações indiretas destes subprodutos da indústria do café em polímeros incluem o isolamento de determinados compostos químicos neles presentes, como é o caso de flavonóides, fenólicos e outros agentes antioxidantes. Estes agentes podem ser introduzidos em matrizes poliméricas com a finalidade de aumentar a sua resistência a agentes oxidantes, micróbios e fungos. Outra possibilidade é o fabrico de intermediários para produção de materiais poliméricos, como é o caso de polióis utilizados para originar poliuretanos, resinas epóxi ou poliéster [81].

As aplicações diretas consistem na incorporação das borras de café em materiais poliméricos sem que seja alterada a sua natureza, mas com a possibilidade de que sejam submetidas a pré-tratamentos. As poliolefinas são detentoras de 85 a 89% do mercado dos polímeros nos últimos anos, pelo que é neste tipo de materiais que se faz a maior parte da valorização de resíduos [82]. Uma desvantagem deste tipo de incorporação provém das diferenças de hidrofobicidade entre as poliolefinas e os materiais lignocelulósicos derivados da indústria ca-

feira, tornando insuficiente a compatibilidade entre superfícies. Por este motivo diversos autores estudam métodos de compatibilização para este tipo de compósitos, visando fortalecer a adesão interfacial de ambos os materiais.

Autores estudaram a hipótese de realizar um tratamento com cloreto de palmitoil nas borras de café e posteriormente incorporá-las em matrizes poliméricas de PP (polipropileno). Este tratamento ajudou a manter a hidrofobicidade das borras ao longo do tempo, melhorando a estabilidade térmica do compósito formado, assim como a dispersão das partículas do café na matriz polimérica quando analisada por microscópio eletrônico de varredura. Adicionalmente, comprovou-se um decréscimo evidente na sua capacidade de absorção de água [83].

Inúmeras rotas têm vindo a ser desenvolvidas para melhorar as interações interfaciais, sendo possível alterar quimicamente a superfície da matriz e da carga ou, ainda, adicionar diferentes compatibilizantes na mistura. O anidrido maleico é o compatibilizante mais utilizado para a produção de compósitos com base de poliolefinas, pois permite gerar ligações covalentes com os grupos hidroxila presentes na superfície das cargas lignocelulósicas. Para polímeros com diferentes grupos funcionais, como é o caso de PLA (ácido polilático), PCL (policaprolactona), poliamidas ou poliuretano, os seus grupos de ácidos carboxílicos ou isocianatos têm capacidade para reagir com os grupos hidroxila ou carboxila das borras de café, gerando ligações covalentes entre eles e eliminando a necessidade de introduzir compatibilizantes [84].

Autores avaliaram a produção de compósitos verdes com PVA (álcool polivinílico) e borras de café. Os resultados demonstram uma melhoria significativa de propriedades mecânicas como a resistência à tração e o módulo de Young [27].

Outros autores utilizaram HDPE (polietileno de alta densidade) reciclado e introduziram borras de café até 60% p/p. Numa primeira avaliação dos compósitos por microscópio eletrônico de varredura a carga mostrou-se com boa dispersão na matriz, no entanto, em ampliações maiores, concluiu-se que a adesão interfacial entre os dois materiais era fraca devido à presença de espaços vazios significativos. Verificou-se um decréscimo da estabilidade térmica dos compósitos quando comparado com o polímero virgem, tornando o material mais instável com o aumento da quantidade de carga. Esta instabilidade levou também a uma decomposição das amostras no momento da extrusão, uma vez que a temperatura aplicada foi de 260°C, que ultrapassa significativamente a temperatura de processamento do HDPE [85].

Para os mesmos compósitos os autores estudaram a cinética de cristalização e apuraram que a introdução das borras de café não tem uma influência notória na temperatura de fusão e no grau de cristalinidade das matrizes poliméricas. Com o aumento da quantidade de carga presente na mistura proporcionou-se um crescimento cristalino esferulítico, resultando numa geometria em forma de disco.

Noutro estudo investigou-se a adição de borras de café a HDPE, com a particularidade de haver um pré-tratamento das mesmas através da extração de frações solúveis. Esta introdução revelou que compostos lignocelulósicos podem atuar como protetores térmicos devido ao incremento na estabilidade térmica dos compósitos. Todos os materiais tiveram comportamento estável para temperaturas entre 180 °C e 200 °C [86].

Outros artigos comprovam esta estabilidade, demonstrando que a incorporação de borras de café em HDPE levou a uma ligeira alteração do ponto de fusão e do grau de cristalinidade. Apenas frações de borras com partículas de maiores dimensões (20 mesh) conduziram a uma diminuição de 15% no grau de cristalinidade dos compósitos, justificado pelo impedimento da cristalização devido ao tamanho das partículas [85].

Autores avaliaram a introdução de diversas percentagens de borras de café entre 0% e 20% p/p em compósitos de PP, tendo sido verificada uma dispersão satisfatória das borras na matriz. Foi também estudada a influência de tratamento das borras por lixiviação, que revelou uma melhoria na adesão das duas interfaces, levando a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos. A propriedade com maior destaque para o compósito com 15% p/p de borras com tratamento foi o módulo de Young, com um aumento de 7% quando comparado com a mesma percentagem de borras sem tratamento. Houve também uma melhoria notória da resistência à tração nos materiais onde as borras receberam tratamento [87].

Outros autores avaliaram a remoção dos lípidos presentes nas borras de café através da introdução de ácido esteárico e posterior extração com ultrassons. Borras com e sem tratamento foram adicionadas em 40% p/p com PP e 2,5% p/p de anidrido maleico que, tal como estudado anteriormente, melhora a dispersão da carga na matriz polimérica e evita a formação de agregados de partículas. A remoção dos óleos foi confirmada eficientemente por análise FTIR e concluiu-se que a sua ausência facilitou as interações entre a superfície das borras e do polímero. Os resultados demonstram um aumento de 23% na resistência à flexão e 12% na resistência à tração. Também se averiguou um aumento de 28% e 19% nos módulos de flexão e tração, respetivamente. Por fim, simulou-se o envelhecimento acelerado dos compósitos, revelando um comportamento semelhante entre borras de café com ou sem tratamento [88].

Um dos estudos utilizou PLA para formar compósitos com borras de café ou farinha de bambu. Adicionou-se também MDI (*methylene diphenyl diisocyanate*) como agente compatibilizante. Com o aumento da quantidade de carga as resistências à flexão e à tração foram diminuindo, no entanto, a adição de MDI levou a um aumento da resistência mecânica. Devido à presença de grupos éter nas borras de café, os compósitos com estas formados revelaram maior alongamento que os formados por farinha de bambu [12].

Também se estudou a junção das borras de café (10% a 40%) a PLA. Esta junção provocou um decréscimo entre 15% a 54% na resistência à tração do polímero. Esta queda acentuada levou à necessidade de adição de anidrido maleico, tal como em outros estudos já mencionados, resultando em valores de resistência à tração superiores a 90% do valor para o PLA puro. Este resultado deriva da melhoria da adesão interfacial [89].

Com a finalidade de produzir compósitos biodegradáveis estudou-se a possibilidade de adicionar as borras de café a PBAT (*polybutylene adipate terephthalate*), um biopolímero. Esta carga foi adicionada em percentagens variáveis entre 10% e 50%. Neste caso, estudou-se também a possibilidade de adição de PEG como plastificante ao compósito. Outros estudos demonstraram que a adição deste plastificante não só aumentou a hidrofobicidade da matriz, como também aumentou a compatibilidade entre a carga lignocelulósica e o polímero. Pela análise das imagens obtidas por microscópio de varredura constatou-se que os compósitos sem plastificante apresentam cavidades de dimensões consideráveis na superfície de fratura, o que provoca uma perda substancial de propriedades mecânicas com o aumento da percentagem de borras de café. Apesar de haver um decréscimo na resistência à tração provocado pela adição do PEG, este fator resultou da plastificação da matriz. Devido ao aumento de compatibilidade entre as superfícies as borras de café atuaram como um reforço para o polímero, concluindo que quantidades de carga mais elevadas melhoram a resistência dos compósitos quando comparados com o PBAT puro [90].

À semelhança de outros autores, explorou-se a possibilidade de alterar a natureza química das borras de café com o intuito de as utilizar como carga em matrizes celulósicas. Tal como nas matrizes formadas por poliolefinas, a remoção de lípidos e frações de hemicelulose solúveis melhorou a adesão entre as interfaces da carga e da matriz. As borras de café com pré-tratamento apresentam-se quimicamente semelhantes à matriz de celulose, o que resulta

na formação de pontes de hidrogénio, melhorando as propriedades mecânicas do compósito. Assim, após o seu tratamento as borras atuam como um reforço da matriz [91].

Estudou-se, ainda, a introdução borras de café sem tratamento em matrizes de pectina e avaliou-se o seu impacto. A adição desta carga revelou-se de extremo benefício para a estabilidade do material, havendo um aumento do ângulo de contacto dos compósitos preparados, para 78° a 95° dependendo da quantidade de carga, devido à maior hidrofobicidade das borras comparativamente à matriz de pectina (64°). Este aumento da hidrofobicidade do material resulta numa menor absorção de água em relação à matriz pura. Verificou-se que a percentagem de borras de café não deveria ultrapassar 30% p/p, uma vez que para valores superiores houve a formação de aglomerados de partículas e perda de propriedades significativa. Por último, estudou-se o comportamento dos compósitos quando submetidos a radiação UV por um período de 30 dias, concluindo que, no caso da matriz de pectina, a introdução das borras de café aumenta a estabilidade dos materiais e torna-os mais resistentes [92].

Outro estudo avaliou a possibilidade de remover as frações ricas em polissacáridos das borras através de peróxido de hidrogénio alcalino. Esta fração foi posteriormente testada para incorporação no fabrico de filmes biopoliméricos. Determinou-se que a permeabilidade ao vapor de água e a resistência à tração dos filmes produzidos se apresenta superior aos valores da literatura. Verificaram-se algumas falhas nos filmes durante os ensaios mecânicos, tendo estas sido atribuídas à presença de agregados de partículas [93].

Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Borrás de Café

Os resíduos do café utilizados neste estudo foram borras de café recolhidas e fornecidas por uma empresa especializada. A recolha foi feita através de fontes distintas e indeterminadas, no entanto, sabe-se que a sua proveniência pode ser de espaços de restauração, bares, cafés e máquinas de *vending*.

Sabe-se também que este fornecedor implementa um processo de secagem das borras de café, sendo estas cedidas com um grau de humidade em torno de 8%.

3.1.2. Polímeros

3.1.2.1. PVC

Recorreu-se ao **COMPONYL FI012/70** da Composit. Este composto é PVC (policloreto de vinilo) flexível estabilizado a estanho e é utilizado para injeção de artigos de calçado. As propriedades fornecidas pelo produtor são detalhadas na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1: Propriedades PVC

Propriedade	Valor típico	Unidade
Massa específica (23 °C)	1,19	g/cm ³
Dureza Shore A	70	-
MFI (190 °C/5,0 kg)	>20,0	g/10 min
Resistência à Tração (500 mm/min)	>8,0	MPa
Alongamento (500 mm/min)	>250,0	%

3.1.2.2. PP

O PP utilizado nos ensaios foi o **Repol B400MN** da Reliance Polymers. Trata-se de um copolímero de PP com etileno a uma percentagem mínima de 99% e é recomendado pela

marca para produção de peças por injeção como partes de eletrodomésticos, automóveis e decoração. As principais características deste copolímero encontram-se descritas na Tabela 3. 2.

Tabela 3. 2: Propriedades PP

Propriedade	Valor típico	Unidade
MFI (230 °C/2,16 kg)	38	g/10 min
Resistência à Tração (50 mm/min)	26	MPa
Alongamento (50 mm/min)	7	%
Módulo de Flexão (1% secante)	1150	MPa
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	70	J/m
Temperatura de Deflexão (455 kPa)	105	°C

3.1.2.3. LDPE

Utilizou-se o LDPE (polietileno de baixa densidade) **ALCUDIA 2322M** da Repsol Química. Este polímero não contém aditivos na formulação e caracteriza-se pela sua elevada fluidez. Recomenda-se para aplicações onde se procura resistência e um bom fluxo, tal como na produção de peças ou componentes industriais, brinquedos, tampas e fechos. A Tabela 3. 3 indica as principais propriedades deste polímero.

Tabela 3. 3: Propriedades LDPE

Propriedade	Valor típico	Unidade
Massa Específica	923	Kg/m ³
MFI (190 °C/2,16 kg)	22	g/10 min
Ponto de Fusão	180-230	°C
Resistência à Tração	9	MPa
Alongamento	375	%
Módulo de Flexão	150	MPa
Dureza Shore D	47	-

3.1.2.4. PBAT

Para os ensaios em que se utilizou PBAT recorreu-se à mistura **ecoflex F Blend C1200** produzida pela BASF. Trata-se de uma mistura biodegradável que promete degradar-se em monómeros básicos como 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido terftálico. Quando metabolizado no solo ou em condições padrão de compostagem, este composto pode ainda originar dióxido de carbono, água e biomassa. Destina-se principalmente ao fabrico de filmes flexíveis

com aplicações finais como embalagens, agricultura e sacos para compostagem. As propriedades mais relevantes fornecidas pelo fabricante estão resumidas na Tabela 3. 4.

Tabela 3. 4: Propriedades PBAT

Propriedade	Valor típico	Unidade
Massa específica	1,25-1,27	g/cm ³
MFI (190 °C/ 2,16 kg)	2,7-4,9	g/10 min
Ponto de Fusão	110-120	°C
Dureza Shore D	32	-

3.1.2.5. PBS

Utilizou-se o **BioPBS** do tipo **FZ** comercializado pela MCPP Germany. Este biopolímero é produzido através da polimerização ácido succínico e 1,4-butanodiol. Trata-se de um poliéster semi-cristalino, macio e flexível, o que o torna adequado à produção de artigos por injeção. O produtor promete facilidade no seu processamento e fácil ejeção das peças do molde. Comparativamente e outros bioplásticos, este é detentor de uma resistência ao calor superior. Uma das suas particularidades prende-se pelo facto de ser um plástico certificado para contacto alimentar, obedecendo à norma europeia EU10/2011. A Tabela 3. 5 indica algumas das características químicas e mecânicas do BioPBS.

Tabela 3. 5: Propriedades PBS

Propriedade	Valor típico	Unidade
Massa Específica	1,26	g/cm ³
MFI (190 °C/2,16 kg)	22	g/10 min
Ponto de Fusão	115	°C
Ponto de Escoamento	40	MPa
Resistência à Tração	30	MPa
Alongamento	170	%
Módulo de Flexão	630	MPa
Resistência à Flexão	40	MPa
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	7	kJ/m ²
Temperatura de Deflexão (0,45 MPa)	95	°C
Dureza Rockwell	107	-

3.1.3. Plastificantes

3.1.3.1. Glicerol

O glicerol utilizado é produzido pela Brenntag Portugal e tem o nome comercial de **glicerina PH EUR**. Este composto apresenta uma pureza de 99,5% e é de extrema importância para as indústrias farmacêutica e alimentar. Também tem utilização em revestimentos, resinas e adesivos. Trata-se de um líquido viscoso, incolor e inodoro, com um sabor doce. Devido à sua proveniência natural é um produto não-tóxico. As principais propriedades reveladas pelo produtor são apresentadas na Tabela 3. 6.

Tabela 3. 6: Propriedades glicerol

Propriedade	Valor típico	Unidade
Densidade	1,263	-
Ponto de Fusão	17,8	°C
Ponto de Ebulição	290	°C
Ponto Flash	160-176	°C

3.1.3.2. Óleo de Soja

Recorreu-se ao **óleo de soja epoxidado** devido à sua base em azeites vegetais e devido à sua ação plastificante. Este óleo funciona ainda como estabilizante térmico e promove a fluidez de compostos de PVC. Também confere resistência à migração por contacto com outros substratos e segue as diretivas de restrição a substâncias prejudiciais, pelo que pode ser implementado em formulação não-tóxicas. As especificações fornecidas pelo fabricante encontram-se descritas na Tabela 3. 7.

Tabela 3. 7: Propriedades óleo de soja

Propriedade	Valor típico	Unidade
Acidez	<1	mg KOH/g
Índice de Iodo	<2	G I2/100g
Índice de Oxirano	>6,7	%
Massa Específica	0,995	g/cm ³
Viscosidade	450	cP
Volatilidade	<0,3	%

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização das Borrás de Café

3.2.1.1. Densidade Aparente

Para determinar a densidade aparente das borras de café utilizou-se um recipiente cilíndrico com volume conhecido ($V_{\text{recipiente}}$) de 95 cm³. Com o auxílio de uma balança determinou-se a massa do recipiente vazio (m_0), o qual se encheu com o composto em estudo de modo a que todo o volume fosse preenchido. Determinou-se a massa do recipiente com a amostra (m_1) e utilizou-se a Equação 3. 1 para calcular a massa da amostra (m_{amostra}).

$$m_{\text{amostra}} = m_1 - m_0 \quad (3. 1)$$

A densidade aparente (ρ_{aparente}) é dada, em g/cm³, pela Equação 3. 2.

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{V_{\text{recipiente}}} \quad (3. 2)$$

3.2.1.2. Quantidade de Cinzas

Com a finalidade de calcular a percentagem de cinzas das borras de café determinou-se a massa de um cadinho de porcelana vazio (m_0), ao qual se adicionaram cerca de 2g de borras de café para pesagem da massa do conjunto (m_1).

Posteriormente, o conjunto foi colocado na mufla pré-aquecida a uma temperatura de 500°C durante 1 hora, seguido de 1 hora no exsiccador. No final deste processo determinou-se novamente a massa do conjunto (m_2) e calculou-se a percentagem de cinzas pela Equação 3. 3.

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3. 3)$$

3.2.1.3. Humidade

A humidade das borras de café foi avaliada com um auxílio do medidor de humidade MA100 da marca Sartorius, apresentado na Figura 3. 1. Este equipamento operou a uma velocidade de aquecimento da amostra de 0,2%/24s até à temperatura de 115 °C. O valor da humidade é automaticamente calculado pelo equipamento.

A massa de borras de café utilizada em cada um dos ensaios foi de 10 g, aproximadamente.



Figura 3. 1: Medidor de humidade

3.2.1.4. Granulometria

Por forma a obter a curva de distribuição granulométrica das borras de café pesou-se uma amostra das mesmas de aproximadamente 100g (m_{inicial}). Utilizou-se uma coluna vibratória AS200 da Retsch (Figura 3. 2), na qual se ordenaram os peneiros desde a malha mais grossa (1 mm) até à malha mais fina (0,063 mm), no sentido decrescente. A massa destes peneiros deve ser previamente medida individualmente (m_{vazio}).



Figura 3. 2: Coluna vibratória

Introduziu-se a amostra no topo da coluna, isto é, na malha de 1 mm e colocou-se a tampa. Ligou-se o aparelho por um intervalo de tempo de 10 minutos a uma amplitude de vibração correspondente a 60% da amplitude máxima do aparelho. No final do ensaio e com o auxílio de uma balança aferiu-se individualmente a massa de cada peneiro com a amostra retirada (m_{total}).

Para elaboração da curva granulométrica das borras de café foi necessário determinar a percentagem de material que passou em cada um dos peneiros. Para tal, calculou-se a massa retida (m_{retida}) em cada um deles através da Equação 3. 4.

$$m_{\text{retida},i} = m_{\text{total},i} - m_{\text{vazio},i} \quad (3.4)$$

Posteriormente deduziu-se a massa retida acumulada de cada um dos peneiros pela Equação 3.5.

$$m_{\text{retida acumulada},i+1} = m_{\text{retida acumulada},i} + m_{\text{retida},i+1} \quad (3.5)$$

A massa passada em cada um dos peneiros calculou-se pela Equação 3.6.

$$m_{\text{passada},i} = m_{\text{inicial}} - m_{\text{retida acumulada},i} \quad (3.6)$$

Por fim, chegou-se à percentagem de borras de café que passou por cada um dos andares da coluna vibratória recorrendo à Equação 3.7.

$$\%_{\text{passada},i} = \frac{m_{\text{passada},i}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.7)$$

3.2.2. Escolha dos Polímeros a Estudar

3.2.2.1. Produção de Placas

De modo a avaliar e eleger os melhores polímeros para prosseguir com o estudo, realizaram-se misturas entre diversos polímeros e borras de café com um total de 2kg. Avaliou-se a possibilidade de adicionar 10, 20, 30 e 40% de borras de café tanto a polímeros sintéticos como a biopolímeros. Utilizou-se PVC, PP, LDPE, PBAT e PBS e para cada um deles realizaram-se quatro misturas com as diferentes percentagens. As quantidades das misturas realizadas encontram-se resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.8: Misturas para escolhas de polímeros

Mistura	Polímero (kg)	BC (kg)
10% BC	1,8	0,2
20% BC	1,6	0,4
30% BC	1,4	0,6
40% BC	1,2	0,8

Para formulação das misturas introduziu-se num misturador a quantidade necessária, previamente pesada, de grão de polímero e de borras de café. Os compostos foram misturados à temperatura ambiente, durante aproximadamente 1 minuto, até obter homogeneidade entre os dois sólidos.

Estas misturas foram posteriormente utilizadas para a injeção de placas com dimensão de 14,5 cm x 11,5 cm (Figura 3. 3), a uma temperatura de 200 °C, numa injetora V70-300 da NEGRI BOSSI.



Figura 3. 3: Exemplo de placa para análise visual

3.2.2.2. Análise Qualitativa

Para avaliar a qualidade de cada uma das misturas e eleger os polímeros a avançar no estudo, recorreu-se à análise das placas injetadas para criar matrizes qualitativas para cada um dos polímeros utilizados. Nestas matrizes são classificados cinco parâmetros diferentes numa escala de 1 a 3, sendo que 1 corresponde a uma avaliação negativa, 2 a uma razoável e 3 a uma avaliação positiva.

Primeiramente, considerou-se a **facilidade de injeção** de cada uma das misturas, dado que algumas delas apresentaram grandes problemas na entrada do material no fuso e outras na sua entrada para o reservatório da injetora. O segundo parâmetro a considerar foi a **uniformidade das placas** injetadas, uma vez que houve a fusão de dois sólidos distintos. Em terceiro lugar avaliou-se a **agregação entre os dois sólidos**, tendo-se tido em consideração a possibilidade de as placas soltarem borras de café ao toque. Por último, avaliou-se a existência de **espaços vazios no interior das placas** provocados por bolhas no momento da injeção e, para tal, fizeram-se cortes ao longo das mesmas.

3.2.3. Avaliação dos Materiais Selecionados

3.2.3.1. Produção de Compósitos

As bases poliméricas selecionadas no estudo foram incorporadas em misturas de 6 kg com 5%, 20% e 40% de borras de café para produzir *pellets* dos respetivos compósitos. As quantidades de cada mistura são especificadas na Tabela 3. 9.

Tabela 3. 9: Compósitos produzidos

Mistura	Base Polimérica (kg)	Borras de Café (kg)
BASEcof5	5,70	0,30
BASEcof20	4,80	1,20
BASEcof40	3,60	2,40

Os componentes foram previamente pesados e uniformizados com recurso a um misturador.

Estas misturas foram colocadas diretamente no alimentador de uma extrusora, a partir do qual cai por gravidade para o fuso. Este está dividido em zonas de transporte, compressão e martelos intercaladas entre elas. Nas zonas de transporte o material é transportado sem que seja exercido nele qualquer tipo de trabalho, no entanto, estas zonas são aquecidas para aumentar ou manter a temperatura das misturas. Nas zonas de compressão o material é compactado e é nelas que se inicia o processo de plastificação, uma vez que o fuso roda sempre com a mesma velocidade, mas, no caso destas zonas, o espaço de passagem é inferior. O terceiro tipo de zona é a de martelos, na qual acontece o trabalho mecânico sobre a mistura. O fuso é compreendido por um total de 9 zonas nas quais é possível definir a temperatura individualmente. À saída do fuso a mistura, já no estado líquido, passa por um prato, considerado a 10ª zona, onde é extrudado na forma de "esparguete". Seguido do prato existe um motor giratório com facas, onde se dá o corte do material extrudado para formar o grão. Através de ar atmosférico impulsionado por um ventilador o grão é transferido para uma passadeira onde é arrefecido. As imagens relativas a este processo encontram-se no Anexo I.

As temperaturas aplicadas a cada uma das bases poliméricas nas diferentes zonas da extrusora estão especificadas na Tabela 3. 10.

Tabela 3. 10: Temperaturas de extrusão

Zona	Temperatura (°C)		
	PP	PBS	PBAT
1	126	120	158
2	184	138	170
3	199	167	177
4	209	196	181
5	198	197	178
6	184	186	176
7	165	165	146
8	150	150	129
9	140	138	118
10	140	100	83

3.2.3.2. Injeção dos Corpos de Prova

Para injetar os corpos de prova recorreu-se a uma injetora Battenfeld Plus 350 (Figura 3. 4), tendo-se definido uma temperatura de 200°C para todas as injeções.



Figura 3. 4: Injetora para corpos de prova

O molde utilizado produz, para cada injeção, um provete de tração, um provete de impacto e ainda uma placa com duas espessuras distintas.

O corpo de prova para o ensaio de impacto encontra-se representado na Figura 3. 5 e possui uma parte útil com 11,5 cm.



Figura 3. 5: Provete de tração

Os provetes de impacto produzidos pelo molde não detêm de entalhe em V e as suas dimensões seguem a norma ISO179, sendo estas 10 mm x 4 mm.

Adicionalmente, cada injeção origina uma placa como a apresentada na Figura 3. 6. Estas placas têm dimensão 35 mm x 80 mm e duas espessuras distintas: 2 mm ou 1 mm. Esta espessura varia consoante a zona da placa, sendo que aos primeiros 55 mm de comprimento, representados no lado esquerdo da figura, corresponde uma espessura de 2 mm e aos restantes 45 mm, representados do lado direito, à espessura de 1 mm.



Figura 3. 6: Placa de compósito

3.2.3.3. Densidade

A densidade foi medida através de um densímetro ABS 220-4N da KERN, utilizando água destilada como líquido de referência.

Para determinar a densidade dos compósitos produzidos foi necessário introduzir sólidos de dimensões reduzidas no líquido, pelo que se procedeu ao corte de fragmentos de provetes destinados a ensaios de impacto, como ilustrado na Figura 3. 7.



Figura 3. 7: Amostras para medição de densidade

3.2.3.4. Índice de Fluidez

O MFI (*Melt Flow Index*) foi determinado recorrendo ao equipamento Melt Flow Modular Line da CEAAT, representado na Figura 3. 8.



Figura 3. 8: Plastômetro

É mandatário que a medição da densidade anteceda este ensaio, uma vez que se trata de um dos parâmetros a introduzir no equipamento. Adicionalmente, é necessário que para cada um dos ensaios se defina a temperatura e a massa da carga a utilizar. Estes parâmetros foram determinados recorrendo às fichas técnicas das bases de cada um dos compósitos e a Tabela 3. 11 indica os valores para cada um deles.

Tabela 3. 11: Condições de ensaios MFI

Mistura	Temperatura (°C)	Massa da Carga (kg)
PPcof0	230	2,16
PPcof5	230	2,16
PPcof20	230	2,16
PPcof40	230	2,16
PBScof0	190	2,16
PBScof5	190	2,16
PBScof20	190	2,16
PBScof40	190	2,16
PBATcof0	190	2,16
PBATcof20	190	2,16
PBATcof40	190	2,16

3.2.3.5. Dureza

A dureza foi medida numa escala Shore D por se tratar de compósitos com bases poliméricas de rigidez elevada. Para tal, utilizou-se o durómetro da SAUTER. O tempo de casa ensaio foi 15 s.

Os corpos de prova aplicados nesta análise foram os de tração, pelo facto de terem espessura suficiente para obter resultados fidedignos. Para verificar a uniformidade dos corpos de prova mediu-se a dureza nas três diferentes zonas como indicado na Figura 3. 9. A dureza considerada para cada um dos compósitos é resultante do valor médio entre as três zonas.

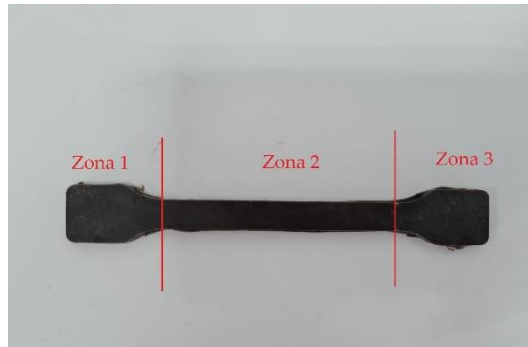


Figura 3. 9: Zonas de medição de dureza

3.2.3.6. Resistência à Tração

Os ensaios de tração foram feitos utilizando os corpos de prova de 11,5 cm de parte útil, com o auxílio do equipamento Autograph AGS-X da Shimadzu (Figura 3. 10). O aparelho operou a 50 mm/min.



Figura 3. 10: Equipamento de tração

3.2.3.7. Resistência ao Impacto

Para determinar a resistência ao impacto dos compósitos produzidos utilizou-se o Impactor II da Ceast (Figura 3. 11). Após a calibração do aparelho, elegeu-se a norma ISO 179, associada ao tipo de ensaio e às dimensões dos provetes injetados, para o cálculo automático da energia necessária para quebrar os corpos de prova.



Figura 3. 11: Equipamento de impacto

3.2.3.8. Absorção de Água

Mediu-se o teor de absorção de água dos compósitos produzidos durante 60 dias. Para tal, procedeu-se ao corte das placas injetadas, tendo-se utilizado a placa mais fina com dimensão 35 mm x 45 mm x 1 mm, salientada a vermelho na Figura 3. 12.

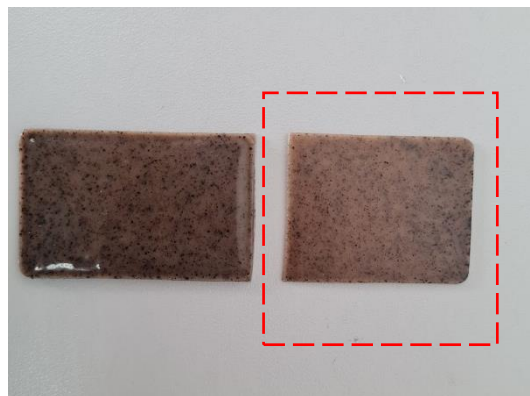


Figura 3. 12: Amostra para ensaios de absorção de água

Estas placas foram colocadas na estufa a 50 °C durante 18 horas, de modo a retirar qualquer humidade que possa ter sido absorvida, seguidas de 3 horas no exsiccador até ao seu total arrefecimento. Posteriormente, as amostras foram pesadas para determinar a sua massa inicial (m_0) e colocadas em recipientes devidamente identificados com 70 mL de água destilada. Estes recipientes foram mantidos num laboratório climatizado a 24 °C durante 60 dias. De 10 em 10 dias as amostras foram retiradas da água, secas com papel absorvente, pesadas e novamente colocadas em água.

O teor de água absorvido pelo material em cada um dos intervalos temporais ($\%_{humidade,a}$) foi calculada recorrendo à Equação 3. 8, na qual m_a corresponde à massa após a absorção [94].

$$\%_{humidade,a} = \frac{m_a - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.8)$$

Após os 60 dias as placas foram retiradas dos respectivos recipientes e a água remanescente foi analisada visualmente.

3.2.3.9. Perda de Massa no Solo

Com a finalidade de determinar a perda de massa no solo dos compósitos formados realizou-se uma simulação da sua deposição em final de vida, ou seja, em aterro sanitário.

O primeiro passo foi a preparação do solo para aterrar as amostras. Recolheram-se 6 kg de solo próximo de uma horta, ao qual se juntou 1 kg de matéria orgânica, como cascas de fruta e legumes genéricos e 2 L de água. Esta mistura foi mantida durante uma semana num laboratório climatizado a 24 °C, tempo após o qual se adicionaram 22 kg de substrato universal para jardinagem. A mistura foi devidamente uniformizada e medida a humidade para garantir que esta se encontrava compreendida entre 20% e 40%.

As amostras a aterrar correspondem à zona mais espessa das placas injetadas, realçadas a vermelho na Figura 3. 13, cujas dimensões são 55 mm x 35 mm x 2 mm. Estes corpos foram pesados (m_0), aterrados a uma profundidade de aproximadamente 10 cm e compactados ao máximo, uma vez que em condições de aterro o objetivo é acomodar resíduos no menor espaço possível [95].

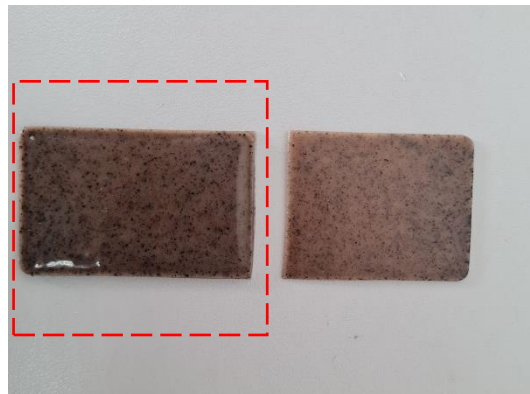


Figura 3. 13: Amostra para ensaios de perda de massa no solo

Os corpos estiveram enterrados durante 60 dias e de 15 em 15 dias foram retiradas as amostras respetivas para determinar a sua perda de massa. Após a sua remoção do solo, estas foram lavadas com água destilada e colocadas a secar na estufa a 50 °C por 48 horas. Findo este intervalo temporal determinou-se a sua massa (m_f).

Através da Equação 3. 9, calculou-se a variação de massa dos corpos de prova (Δ_m) e através da Equação 3. 10, determinou-se a sua percentagem de perda de massa ($\%_{perda}$).

$$\Delta_m = m_f - m_0 \quad (3.9)$$

$$\%_{perda} = \frac{\Delta_m}{m_0} \times 100 \quad (3.10)$$

Mediu-se a humidade do solo cada vez que era necessária a remoção de amostras do mesmo, para garantir que os valores se mantinham entre 20% e 40%.

O recipiente com as amostras foi mantido do exterior, de modo a obter condições de temperatura e humidade variáveis, tal como acontece numa situação normal de deposição no meio ambiente. Registou-se a temperatura mínima, máxima e média para cada um dos dias envolvidos no estudo, bem como a humidade relativa média para a estação meteorológica da Fonte Boa – Vale de Santarém com o auxílio do site meteoblue.

Fez-se também um registo de imagens de cada amostra retirada.

3.2.3.10. Degradação por Exposição a UV

Com o objetivo de avaliar o comportamento dos compósitos formados à exposição de radiação ultravioleta recorreu-se a corpos de prova idênticos aos utilizados no teste de absorção de água, com dimensão 35 mm x 45 mm x 1 mm.

Estas amostras foram colocadas numa caixa de cartão com a respetiva identificação para posterior colocação num telhado onde permaneceram durante 60 dias, tal como se pode constatar na Figura 3. 14. A localização foi estrategicamente escolhida de modo que as placas possuissem incidência solar durante todo o dia, sem qualquer intervenção de sombras.



Figura 3. 14: Ensaio de degradação por exposição a UV

Para avaliar o comportamento dos compósitos ao longo do tempo, as amostras foram retiradas de 15 em 15 dias para pesagem e análise de alterações visuais.

À semelhança do teste da degradação dos compósitos no solo, monitorizou-se a temperatura mínima, temperatura máxima, temperatura média e humidade relativa média para os 60 dias em que ocorreu o ensaio. Recorreu-se ao site meteoblue para obter os dados da estação meteorológica mais próxima.

3.2.3.11. Hidrofobicidade

Por forma avaliar a influência das borras de café na hidrofobicidade dos compósitos formados mediu-se o ângulo de contacto entre estes e a água.

Para estes testes aplicaram-se as placas de cada um deles produzidas na preparação dos corpos de prova, tal como se demonstra na Figura 3. 15.



Figura 3. 15: Ensaio de hidrofobicidade

Adicionalmente, mediu-se o ângulo de contacto entre a água e as borras de café. Para tal, estas foram colocadas numa fita adesiva e comprimidas com vidro para obter uma superfície regular.

Com o auxílio de um goneómetro e do programa CAM100 recolheram-se, para cada um dos ensaios, 10 *frames* com um intervalo de 1000 ms entre elas.

3.2.4. Compósitos com Plastificantes

Elegeu-se o compósito com base polimérica em PBS e com 20% de borras de café para avaliar a influência de plastificantes nas suas propriedades.

Uma vez que este estudo tem como fundamento a implementação de alternativas aos plásticos de utilização única e para satisfazer os padrões necessários à sua aplicação em contacto alimentar, seleccionaram-se dois plastificantes de origem natural: glicerol e óleo de soja. Ambos os plastificantes foram adicionados ao compósito previamente referido nas quantidades de 5% e 10% de modo a produzir 6 kg de cada mistura. A Tabela 3. 12 especifica as quantidades de cada material implementadas nas respetivas misturas.

Tabela 3. 12: Compósitos com plastificantes

Mistura	PBS (kg)	Borras de Café (kg)	Glicerol (kg)	Óleo de Soja (kg)
PBScof20gli5	4,50	1,20	0,30	-
PBScof20gli10	4,20	1,20	0,60	-
PBScof20soja5	4,50	1,20	-	0,30
PBScof20soja10	4,20	1,20	-	0,60

Para produzir estes compósitos plastificados aplicou-se o mesmo método de extrusão dos compósitos sem plastificante e as temperaturas da Tabela 3. 10.

Para avaliar a alteração de propriedades pela adição de plastificantes executaram-se testes de densidade, MFI, dureza, tração, impacto e hidrofobicidade pelos mesmos métodos aplicados aos compósitos sem plastificante.

Apresentação e Discussão de Resultados

4.1. Caracterização das Borrás de Café

As borras de café utilizadas no presente estudo revelaram uma densidade aparente de $0,43 \pm 5,41E-3 \text{ g/cm}^3$.

A quantidade de cinzas obtida foi de $1,44 \% \pm 0,97$. Este valor está compreendido no intervalo de valores mencionados na literatura [11-25].

O valor de humidade calculado foi de $8,20 \% \pm 1,77E-4$, indo de encontro ao valor indicado pelo fornecedor das mesmas.

A Figura 4. 1 representa graficamente a distribuição granulométrica das borras de café obtida em cada um dos ensaios efetuados.

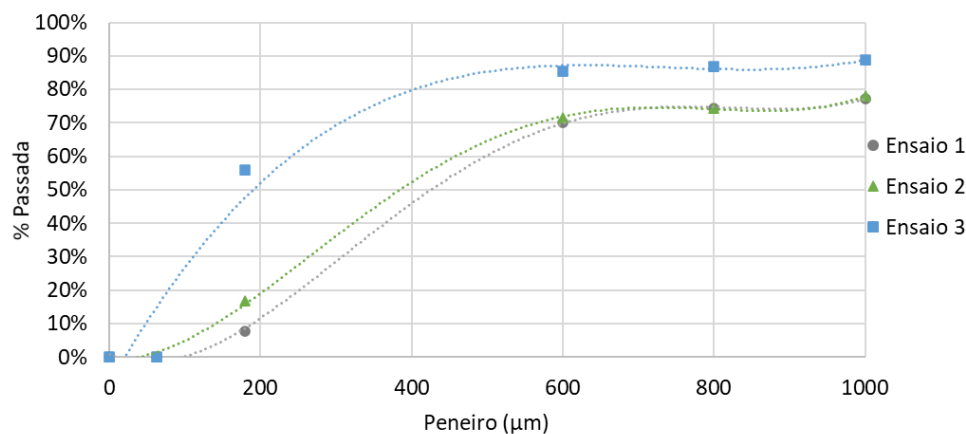


Figura 4. 1: Curva granulométrica das borras de café

Tal como se verifica, de entre os três ensaios aquele que mais se distanciou foi o terceiro, enquanto os dois primeiros apresentam resultados praticamente idênticos.

Com base em todos os ensaios é possível afirmar que, na grande maioria, as borras de café utilizadas possuem um diâmetro inferior a $600 \mu\text{m}$, uma vez que para todos eles a percentagem de material que passou neste peneiro é superior a 70%.

Nos ensaios 1 e 2 averigua-se que apenas uma percentagem inferior a 20% da massa de borras passou no peneiro de $180 \mu\text{m}$, pelo que é pertinente afirmar, com base nestes dois ensaios, que a sua granulometria se situa entre $180 \mu\text{m}$ e $600 \mu\text{m}$.

Por outro lado, no terceiro ensaio destaca-se que a grande maioria da matéria envolvida foi retida no peneiro de 63 μm , pelo que é mais correto declarar que o diâmetro das borras de café se situa entre 63 μm e 600 μm .

Esta diferença existente entre os diferentes ensaios é justificada com base na origem das borras de café, uma vez que estas são recolhidas de diversos estabelecimentos de restauração nos quais a moagem aplicada ao grão de café pode variar. Estas borras são posteriormente secas e misturadas, pelo que não existe a possibilidade de separar as diferentes granulometrias antes da sua aplicação no processo fabril.

É também relevante mencionar o facto de, em todos os ensaios, haver uma percentagem entre 11% e 20% que fica retida no peneiro de 1000 μm . Este acontecimento deve-se a alguns aglomerados de borras formados devido à existência de humidade nas mesmas.

A variabilidade elevada notória na granulometria das borras de café pode induzir problemas no seu processamento, uma vez que granulometrias mais elevadas interferem especialmente na homogeneização das misturas e compósitos formados.

Na Tabela 4. 1 encontram-se os valores obtidos para o ângulo de contacto entre as borras de café e a água.

Tabela 4. 1: Ângulo de contacto das borras de café

Ensaio	Ângulo de Contacto ($^{\circ}$)
1	127,29
2	114,94
3	117,73
Média	119,99
Dp	5,29

Tal como se verifica, o valor médio para o ângulo de contacto é aproximadamente 120 $^{\circ}$. Uma vez que este valor é superior a 90 $^{\circ}$, significa que as borras de café são hidrofóbicas, tal como é mencionado na literatura [10].

4.2. Escolha de Polímeros a Estudar

A avaliação dos polímeros a utilizar foi feita com base nas matrizes qualitativas apresentadas a baixo. Para a interpretação destas matrizes recorre-se à Tabela 4. 2. Este teste foi feito com recorrência a três polímeros sintéticos (PVC, PP e LDPE) e dois biopolímeros (PBAT e PBS). Esta análise foi feita por duas pessoas distintas de modo a verificar a concordância dos resultados apresentados.

Tabela 4. 2: Interpretação de matrizes qualitativas

1	2	3
Mau	Razoável	Bom

A primeira base polimérica avaliada foi o PVC (Figura 4. 2). Este destacou-se pela negativa no que diz respeito à sua agregação às borras de café, uma vez que mesmo para pequenas percentagens estas se soltavam das placas sem a necessidade de existência de atritos significativos. Adicionalmente, todas as placas apresentavam espaços vazios no seu interior, alguns causados no momento da injeção e outros devido à queda de borras pela fraca agregação entre superfícies. Para além disso, na adição de borras de café em quantidades superiores a 20% a

uniformidade do material era perdida e a partir de 30% a dificuldade na sua injeção era acrescida.

Polímero:	% Borras:			
PVC	10%	20%	30%	40%
Facilidade de injeção	3	3	2	1
Uniformidade das placas	3	2	1	1
Agregação borras-polímero	1	1	1	1
Existência de espaços vazios	2	1	1	1

Figura 4. 2: Matriz qualitativa PVC

Oposto do PVC, na avaliação feita ao PP (Figura 4. 3) o fator com maior realce de um ponto de vista positivo foi a sua agregação às borras de café e a inexistência de espaços vazios no interior das placas. O aumento da percentagem de borras implicou uma diminuição na uniformidade das placas, bem como um aumento da dificuldade de injeção.

Polímero:	% Borras:			
PP	10%	20%	30%	40%
Facilidade de injeção	3	2	1	1
Uniformidade das placas	3	2	2	1
Agregação borras-polímero	3	3	3	3
Existência de espaços vazios	3	3	3	3

Figura 4. 3: Matriz qualitativa PP

À semelhança do PVC, a base polimérica de LDPE (Figura 4. 4) tem uma fraca adesão às borras de café, o que torna as placas injetadas pouco uniformes e implica a existência de espaços vazios no seu interior. De um ponto de vista de injeção, para percentagens mais baixas de borras de café esta ocorreu sem qualquer contratempo, no entanto, notou-se uma dificuldade acrescida com o aumento da quantidade do resíduo do café.

Polímero:	% Borras:			
LDPE	10%	20%	30%	40%
Facilidade de injeção	3	3	2	1
Uniformidade das placas	2	1	1	1
Agregação borras-polímero	2	2	1	1
Existência de espaços vazios	2	2	2	1

Figura 4. 4: Matriz qualitativa LDPE

Ambos os biopolímeros testados, PBAT (Figura 4. 5) e PBS (Figura 4. 6), revelaram desempenhos semelhantes na sua junção às borras de café. Devido à forte adesão entre as superfícies de ambos os materiais, para nenhum deles existe a presença de espaços vazios no interior das placas e estas apresentam-se uniformes, mesmo para a maior quantidade de borras de café testada.

Polímero:	% Borras:			
PBAT	10%	20%	30%	40%
Facilidade de injeção	3	3	2	1
Uniformidade das placas	3	3	3	2
Agregação borras-polímero	3	3	3	3
Existência de espaços vazios	3	3	3	3

Figura 4. 5: Matriz qualitativa PBAT

O PBS dispõe de uma desvantagem face ao PBAT, sendo que a dificuldade de injeção é acentuada com o aumento da quantidade de borras de café.

Polímero:	% Borras:			
PBS	10%	20%	30%	40%
Facilidade de injeção	3	2	1	1
Uniformidade das placas	3	3	3	3
Agregação borras-polímero	3	3	3	3
Existência de espaços vazios	3	3	3	3

Figura 4. 6: Matriz qualitativa PBS

Os polímeros eleitos para avançar no processo em estudo foram aqueles que apresentaram resultados qualitativos satisfatórios. Deste modo, escolheu-se o polímero sintético PP, bem como os biopolímeros PBAT e PBS.

4.3. Avaliação dos Materiais Selecionados

4.3.1. Densidade

O gráfico da Figura 4. 7~~Erro! A origem da referência não foi encontrada.~~ relaciona a densidade da matriz polimérica de PP com a variação da percentagem de borras de café. Pela análise do mesmo constata-se que na inserção de 5% de borras de café no compósito existe uma diminuição de 8% da densidade face ao polímero puro. À medida que se aumenta a percentagem de borras de café incorporada nos compósitos, existe um aumento proporcional

da densidade, sendo que para 20% de borras a densidade do compósito se aproxima da densidade o PP puro, enquanto para o compósito com 40% de borras de café esta atinge o valor mais elevado de $0,94 \pm 4,01E-3$.

Uma das vantagens do PP face a outros polímeros plásticos é a sua baixa densidade. Esta propriedade resulta numa vasta gama de aplicações, que pode ser comprometida com o aumento da quantidade de borras na produção de compósitos [96].

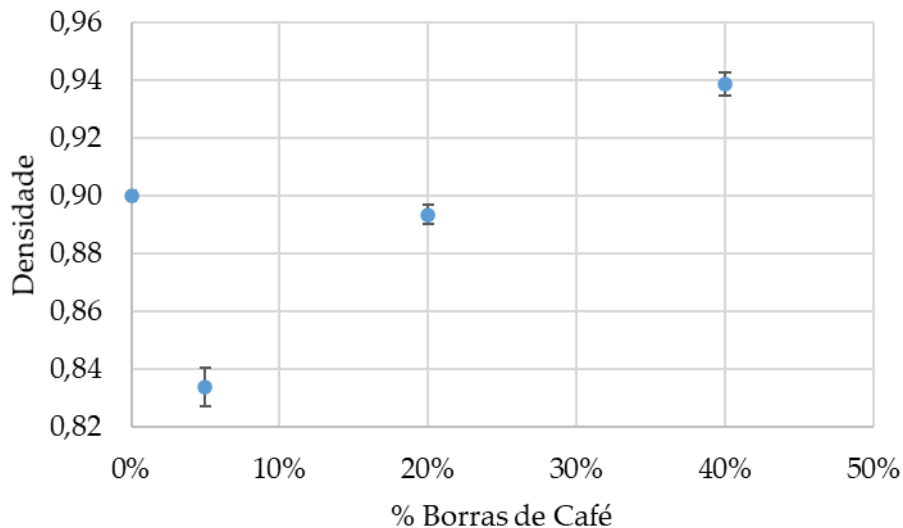


Figura 4. 7: Densidade PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Figura 4. 8 representa graficamente a variação da densidade de compósitos de PBS em função da quantidade de borras de café. Para esta base polimérica a incorporação de percentagens baixas de borras de café (até 5%) não tem influência na densidade do compósito formado. Com o aumento da quantidade de resíduo de café adicionado existe uma diminuição desta propriedade. O compósito com 40% de borras apresenta uma densidade 6% inferior à densidade do polímero PBS puro.

Ao contrário do que acontece com os compósitos formados a partir de PP, as borras conferem aos compósitos de PBS a vantagem de densidades mais baixas o que os torna aplicáveis em produtos finais cuja baixa densidade é prioritária.

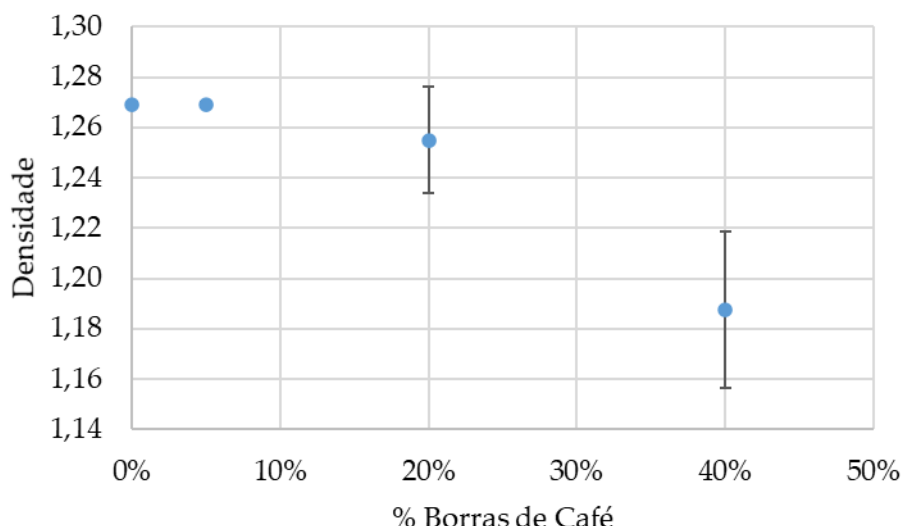


Figura 4. 8: Densidade PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A densidade de compósitos formados com base de PBAT em função da percentagem de borras de café encontra-se representada na Figura 4. 9. Ao contrário do que se verifica para o biopolímero mencionado anteriormente, a adição de borras de café leva a um ligeiro aumento da densidade dos compósitos formados com PBAT. Os compósitos com 20% e 40% de borras possuem o mesmo valor de densidade de 1,25. Este valor é 2,8% superior à densidade obtida para o PBAT puro.

Uma vez que a densidade do PBAT puro é relativamente elevada face a outras bases poliméricas, a adição de borras em quantidades elevadas pode vir a reduzir a gama de aplicações dos respetivos compósitos devido ao aumento da sua densidade.

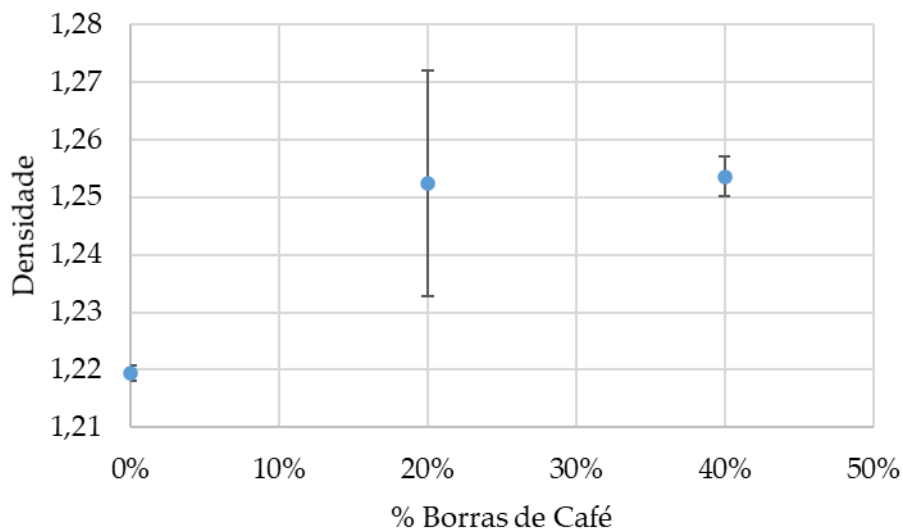


Figura 4. 9: Densidade PBAT em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

4.3.2. Índice de Fluidiez

A variação do índice de fluidez de compósitos formados com PP em função da percentagem de borras de café está graficamente ilustrada na Figura 4. 10. É possível aferir que um aumento da quantidade de resíduos de café leva a uma diminuição deste índice, ou seja, o material produzido torna-se menos fluido. O MFI (*Melt Flow Index*) de compósitos formados com PP segue a relação linear $MFI = -54,66BC + 41,98$. Uma vez que este índice é inversamente proporcional à viscosidade da massa polimérica, quanto menor o índice de fluidez, maior a viscosidade do material [97]. Assim sendo, para uma base polimérica de PP, é possível afirmar que um incremento na quantidade de borras de café leva ao aumento da viscosidade dos compósitos.

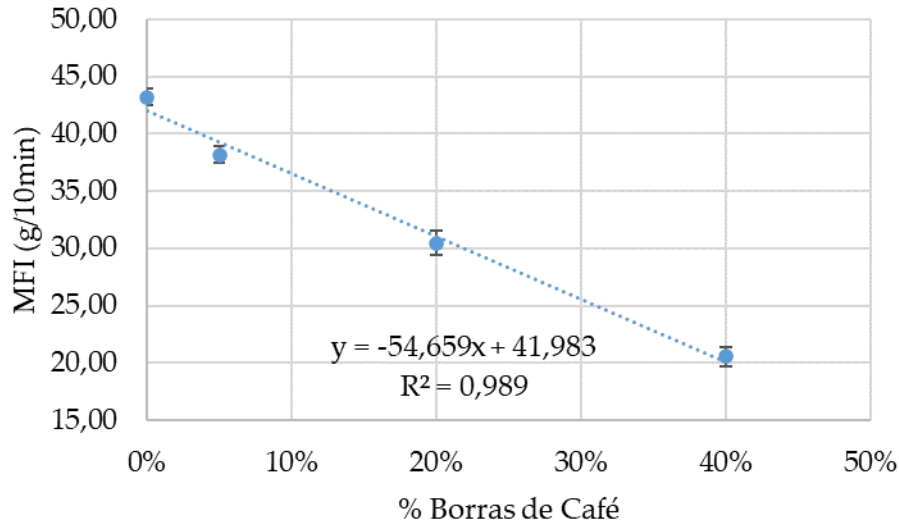


Figura 4. 10: MFI PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Figura 4. 11 traduz a variação do MFI do biopolímero PBS com o aumento da quantidade de borras de café incorporadas no compósito. Para esta base polimérica não é possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre os dois parâmetros em estudo, uma vez que até 20% de borras de café o índice de fluidez aumenta e atinge um valor 10 vezes superior ao medido para o polímero puro, não obstante, a partir desse valor o mesmo diminui atingindo $16,21 \pm 0,74$ g/10min.

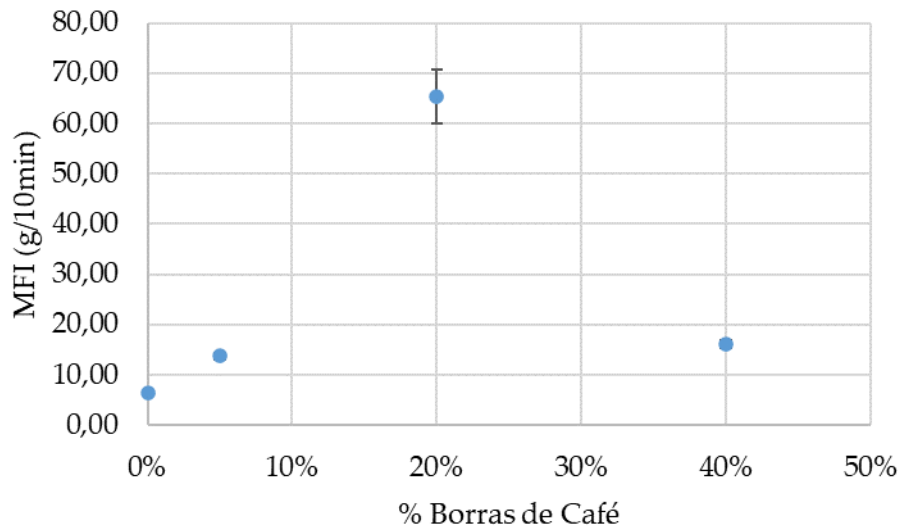


Figura 4. 11: MFI PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

O gráfico da Figura 4. 12 relaciona o MFI de compósitos com PBAT e diversas porcentagens de borras de café. Este biopolímero tem um comportamento oposto ao PP, dado que se verifica uma relação linear de declive positivo entre a percentagem de borras de café e o índice de fluidez, isto é, quanto maior a quantidade de borras introduzidas no compósito maior a sua fluidez. O compósito de PBAT e 20% de borras apresenta um índice de fluidez 78% superior ao polímero puro, enquanto o índice de fluidez do compósito com 40% de borras de café se apresenta 142% superior. Por outro lado, este comportamento traduz-se numa diminuição linear da viscosidade relacionada com o aumento da percentagem de borras de café.

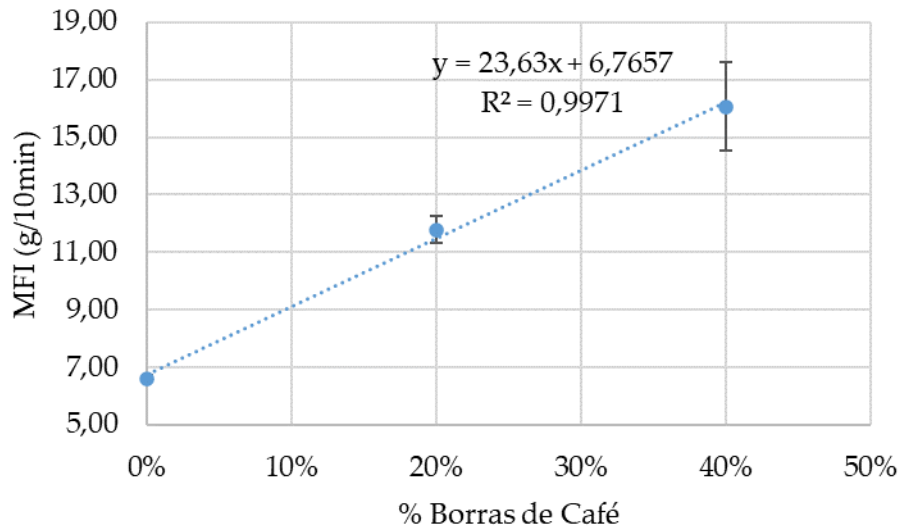


Figura 4. 12: MFI PBAT em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

4.3.3. Dureza

A Figura 4. 13, Figura 4. 14 e Figura 4. 15 relacionam a dureza dos compósitos formados com percentagens variáveis de borras de café e os polímeros PP, PBS e PBAT, respetivamente.

A adição de resíduos de café a PP implica uma diminuição da sua dureza. Até 20% de resíduos esta diminuição é mais acentuada e é atingido o valor de $58,22 \pm 0,96$ numa escala Shore D. Para quantidades de borras superiores a 20% este parâmetro mantém-se aproximadamente constante.

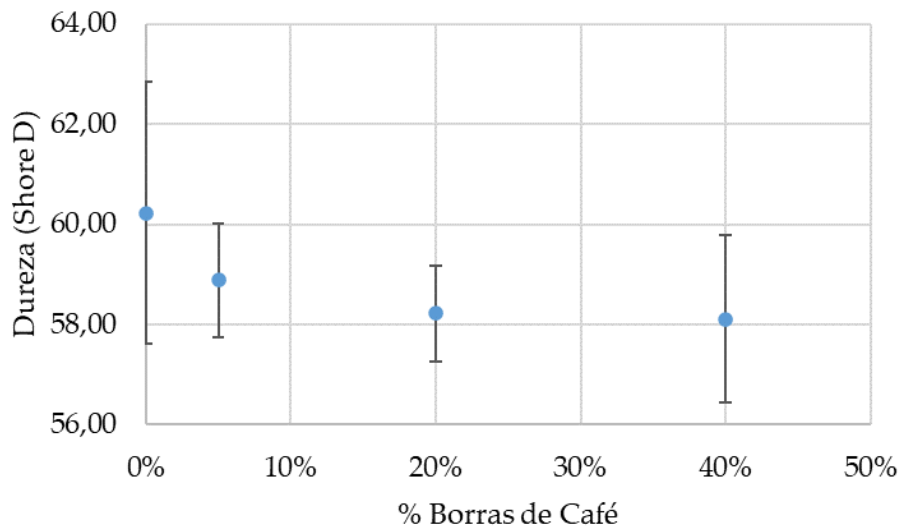


Figura 4. 13: Dureza PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A adição de 5% de borras de café à base polimérica PBS resulta num acréscimo de 2,6% da dureza face ao PBS puro. Contudo, esta propriedade física do material sofre uma diminuição quando são introduzidas percentagens superiores a 20% de borras. A dureza dos compósitos com 20% e 40% de borras é aproximadamente igual e o seu valor é cerca de 10% inferior à dureza do biopolímero sem borras.

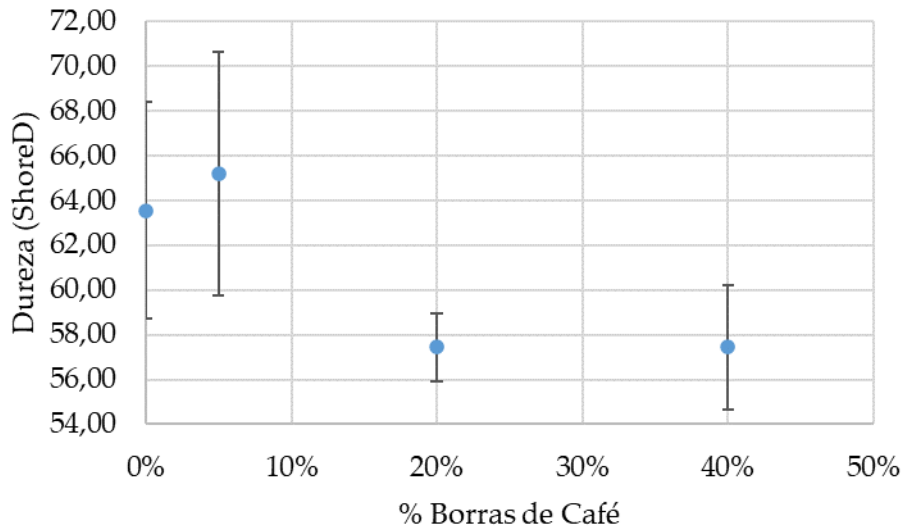


Figura 4. 14: Dureza PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

No caso do biopolímero PBAT, contrariamente aos polímeros rígidos mencionados anteriormente, verifica-se um aumento na dureza dos compósitos com o aumento da quantidade de borras neles incorporados. Este acontecimento deriva do facto de as borras de café serem materiais de origem lignocelulósica e a sua adição a materiais flexíveis, como é o caso do PBAT, leva a um aumento da sua rigidez e consequente dureza.

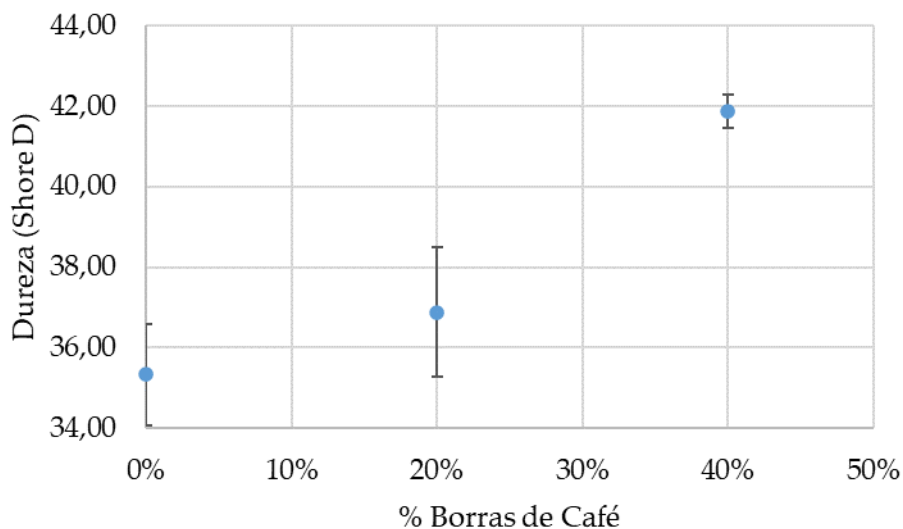


Figura 4. 15: Dureza PBAT em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

4.3.4. Resistência à Tração

Pela elaboração de ensaios de tração obtiveram-se como principais resultados a força máxima aplicada em cada um dos ensaios, em N, e a rutura no deslocamento, em mm.

Os gráficos referentes aos ensaios de cada um dos compósitos traçados diretamente pelo aparelho de medição encontram-se no Anexo II.

A rutura no deslocamento corresponde ao comprimento até ao qual o corpo de prova se deformou até chegar ao seu ponto de fratura, pelo que, quanto maior for a rutura no deslocamento de um material, maior a sua capacidade de se deformar sem quebrar, logo, maior a sua resistência à tração. A representação gráfica deste parâmetro está representada na Figura 4. 16, Figura 4. 18 e Figura 4. 20 para os polímeros PP, PBS e PBAT, respetivamente.

A força máxima é a medida da força máxima que é necessário aplicar para efetuar a quebra do provete, ou seja, quanto maior for a força necessária, maior é a resistência do material. Tal como para o parâmetro anterior, a Figura 4. 17, Figura 4. 19 e Figura 4. 21 expressam a força máxima em função da percentagem de borras de café em compósitos de PP, PBS e PBAT, respetivamente.

Materiais que permitem grandes deformações antes da sua quebra, isto é, com valores de rutura no deslocamento elevados dizem-se materiais dúcteis, enquanto materiais que apresentem deformação reduzida, como é o caso do ferro e do vidro, dizem-se frágeis [98].

Pela análise da Figura 4. 16 e Figura 4. 17 relativas aos ensaios de tração de compósitos formados com PP verifica-se que quanto maior a percentagem de borras de café incorporadas nos mesmos, menor é a rutura no deslocamento e, conseqüentemente, menor a força máxima aplicada. Ou seja, ao incorporar grandes quantidades de borras de café em compósitos com PP estes tendem a tornar-se mais frágeis, reduzindo a sua resistência à tração. A rutura no deslocamento passa de $23,06 \pm 5,00$ mm do polímero puro para $3,18 \pm 0,36$ mm no compósito com 40% de borras.

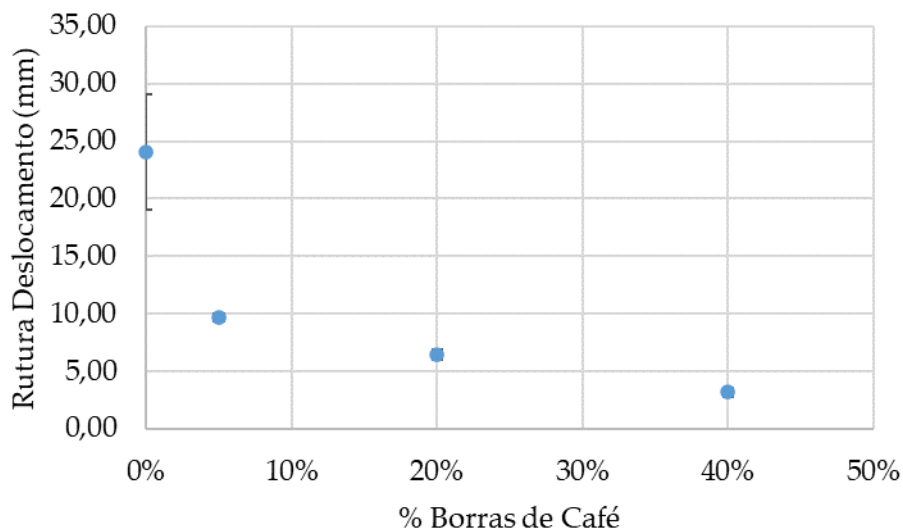


Figura 4. 16: Rutura deslocamento PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

Do mesmo modo, a força máxima exercida para fraturar o corpo de prova passa de $1,06E+3 \pm 8,95$ N do PP puro para $6,30E+2 \pm 21,06$ N no compósito com 40% de borras de café.

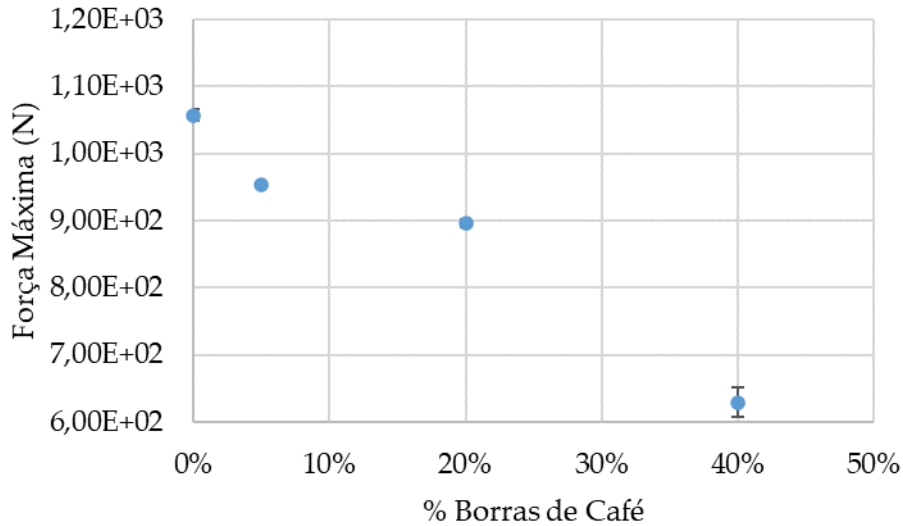


Figura 4. 17: Força máxima PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A base polimérica PBS segue o mesmo padrão. Com o aumento da percentagem de borras de café introduzidas nos compósitos verifica-se a diminuição da ductilidade dos mesmos face ao polímero puro. Os compósitos de PBS com 5%, 20% e 40% de borras revelam ruturas no deslocamento 24%, 52% e 75% inferiores à apresentada pelo PBS sem borras de café.

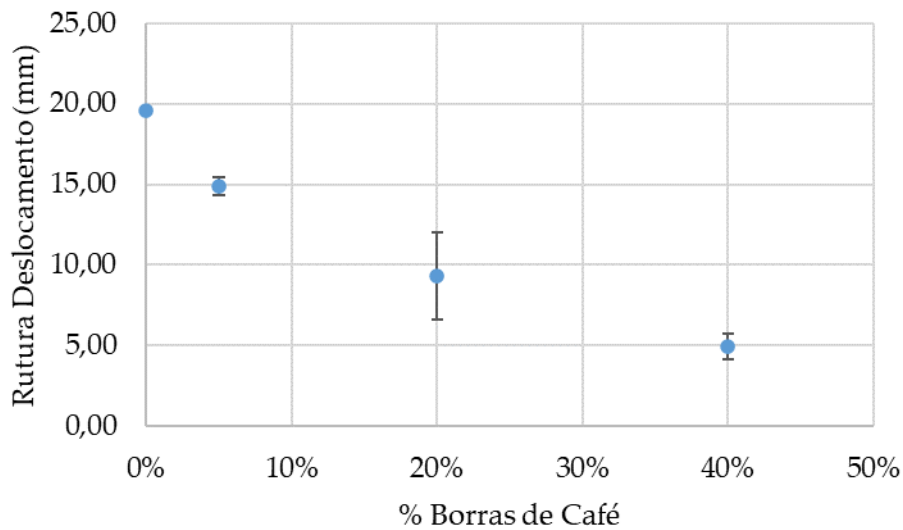


Figura 4. 18: Rutura deslocamento PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A força máxima exercida nos corpos de prova de compósitos com PBS também tende a diminuir com o aumento da quantidade de borras de café. Para uma quantidade de borras igual a 40% da massa do compósito verifica-se que a força máxima é reduzida em 60% face à força máxima necessária para quebrar o biopolímero sem borras.

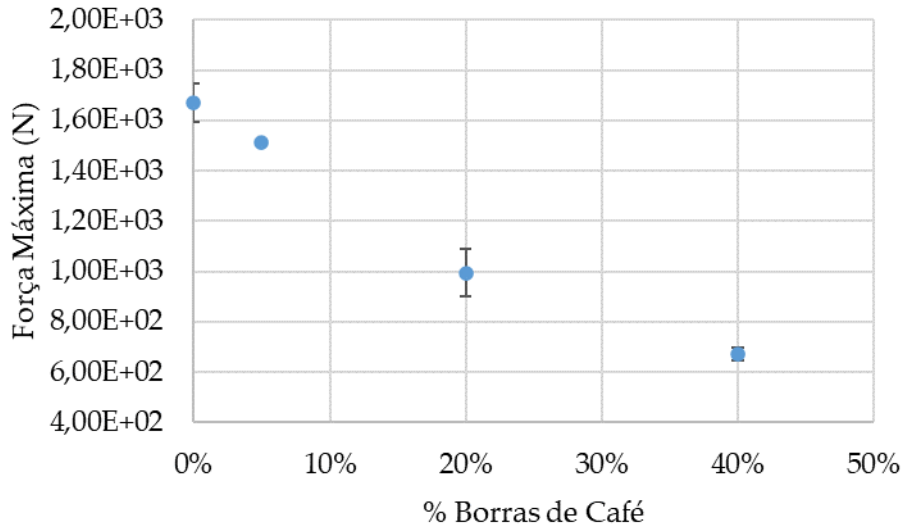


Figura 4. 19: Força máxima PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

Tal como no biopolímero anterior, é evidente que ao incorporar borras de café em compósitos formados com PBAT existe uma diminuição da rutura no deslocamento, isto é, a resistência à tração tende a diminuir. No entanto, no caso desta base polimérica a diminuição é pouco acentuada para quantidades de borras de café até 20%, onde a rutura no deslocamento é reduzida em 10% face ao polímero puro. A partir de 40% de borras de café verifica-se que a perda de resistência à tração é de cerca de 80%.

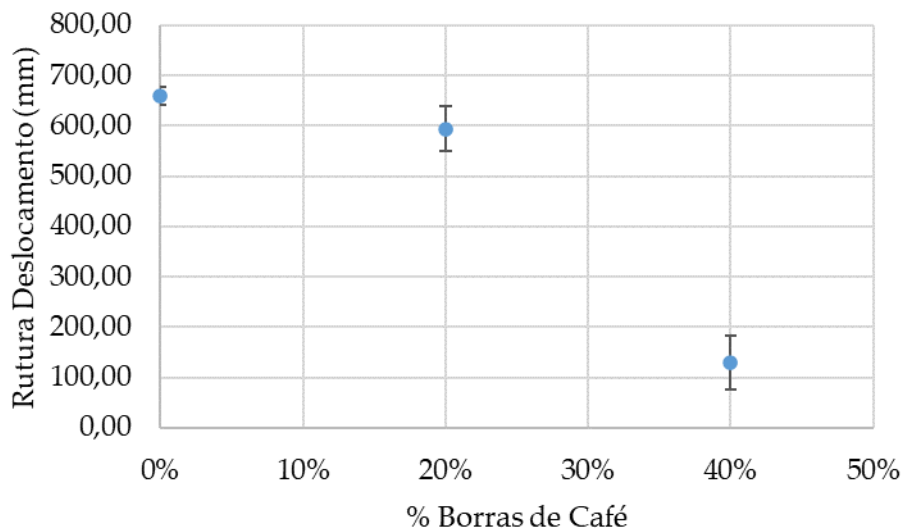


Figura 4. 20: Rutura deslocamento PBAT em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

Uma vez que a força máxima é uma grandeza proporcional à rutura no deslocamento, o mesmo padrão é verificado para compósitos com PBAT. Maior quantidade de borras implica uma força máxima aplicada no corpo de prova menor.

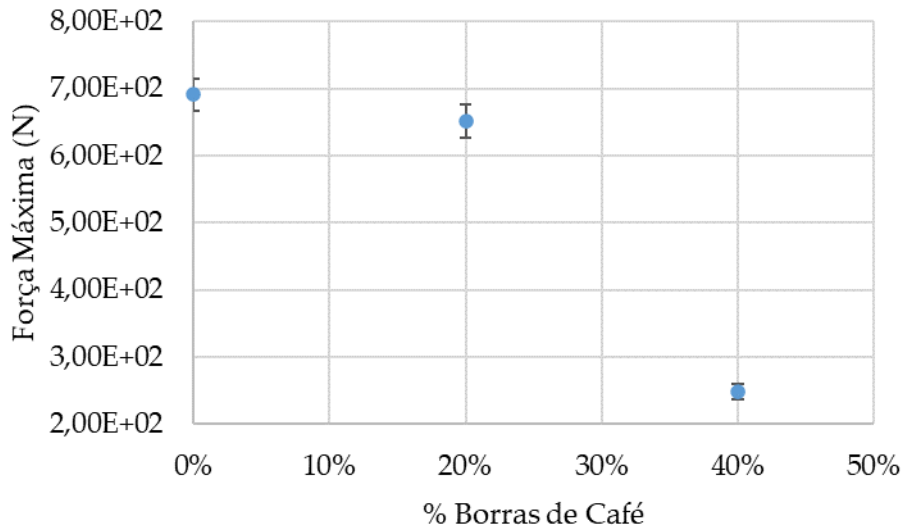


Figura 4. 21: Força máxima PBAT em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

Autores atribuem comportamentos similares ao sucedido com os compósitos formados, em que ocorre redução da resistência à tração, a interações fracas entre a superfície do polímero e das borras de café e ao tamanho de partículas ser demasiado elevado, o que leva a concentrações de stress na matriz, tornando-a mais fraca e menos resistente [26].

4.3.5. Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto são determinantes para avaliar o desempenho mecânico de compósitos e validar a sua implementação nas aplicações finais desejadas.

Para cada um dos ensaios foram recolhidos três parâmetros: a energia absorvida em J, a energia absorvida em % e a resistência ao impacto em kJ/m². Uma vez que os três se relacionam, neste capítulo são apenas abordados os valores de resistência ao impacto, porém os restantes estão graficamente representados no Anexo III.

A Figura 4. 22 relaciona a resistência ao impacto, em kJ/m², de compósitos formados a partir de PP com a sua composição em borras de café. A adição de carga a esta base polimérica tende a reduzir a sua resistência ao impacto. Para os compósitos de PP e 5% e 20% de borras essa redução é de 30% e 34%, respetivamente. Para o compósito com 40% de borras a redução é mais significativa e o seu valor é aproximadamente 50% inferior ao valor medido para a base polimérica sem adição de carga.

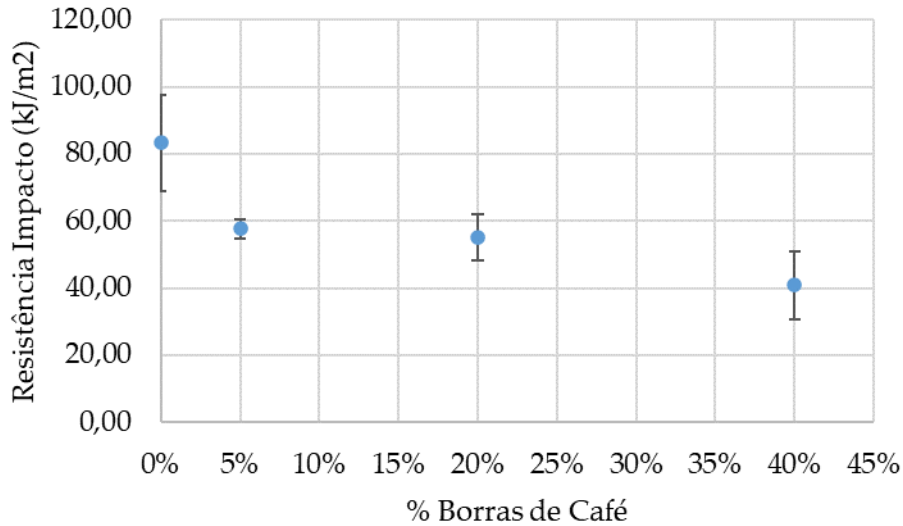


Figura 4. 22: Resistência ao impacto PP em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

A resistência ao impacto em função da percentagem de borras de café para compósitos formados com PBS está representada na Figura 4. 23. Para esta base polimérica destaca-se o compósito com 5% de borras de café, uma vez que é o único em que se obteve uma melhoria da resistência ao impacto face ao polímero puro, com um valor superior em 81%. Para os restantes compósitos, com 20% e 40% de carga, verificou-se uma redução de 11% e 48% respetivamente.

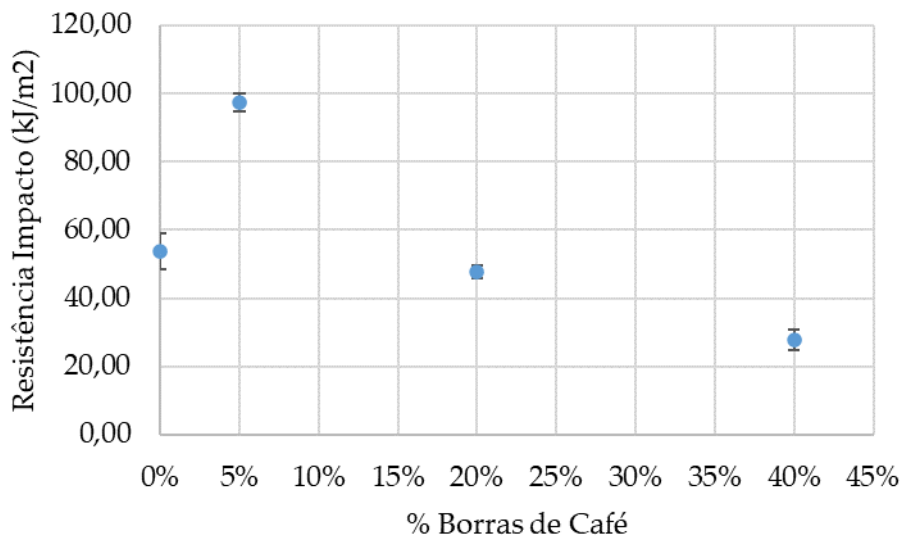


Figura 4. 23: Resistência ao impacto PBS em função da % BC ($\bar{x} \pm \sigma$)

Tanto o decréscimo na dureza de compósitos de PP como de PBS podem ser justificados com base na tensão superficial elevada das matrizes formadas e devido à fraca interação interfacial entre a matriz e o resíduo de café adicionado [26].

Nos ensaios realizados ao biopolímero PBAT averiguou-se que nenhum dos corpos de prova sofria da quebra necessária para que o ensaio fosse bem-sucedido. Ou seja, toda a energia exercida pelo pêndulo no provete era absorvida sem que se desse a sua fratura, pelo que, nas condições relativas aos ensaios, os compósitos formados ofereceram total resistência ao

impacto. Estes resultados estão representados no Anexo III, contudo são determinados como inconclusivos uma vez que para polímeros flexíveis como o PBAT, os quais são maioritariamente aplicados na produção de filmes, os testes de impacto realizados devem ser por queda de dardo [99].

4.3.6. Absorção de Água

O gráfico da Figura 4. 24 relaciona a percentagem de ganho de massa dos compósitos formados com PP ao longo de 60 dias, bem como do PP puro. Este ganho de massa é equivalente à percentagem de absorção de água, uma vez que as amostras estiveram submersas. É evidente que quanto maior a percentagem de borras de café incorporadas nos materiais, maior a sua capacidade de absorção de água, logo, maior a sua percentagem de ganho de massa. Verifica-se que os compósitos com 5% e 20% de borras de café assumem percentagens de absorção relativamente próximas ao longo do estudo, assemelhando-se às do polímero puro. O compósito com 40% de borras e café foi o único que assumiu percentagens de absorção superiores a 5% ao longo dos primeiros 50 dias, diferenciando-se dos restantes.

Deste modo, o compósito de PP e 40% de borras de café não deverá ser implementado em aplicações finais cujo contacto com a água seja frequente e por longos períodos de tempo, uma vez que a sua capacidade de absorver é elevada e, certamente, as suas propriedades mecânicas são alteradas.

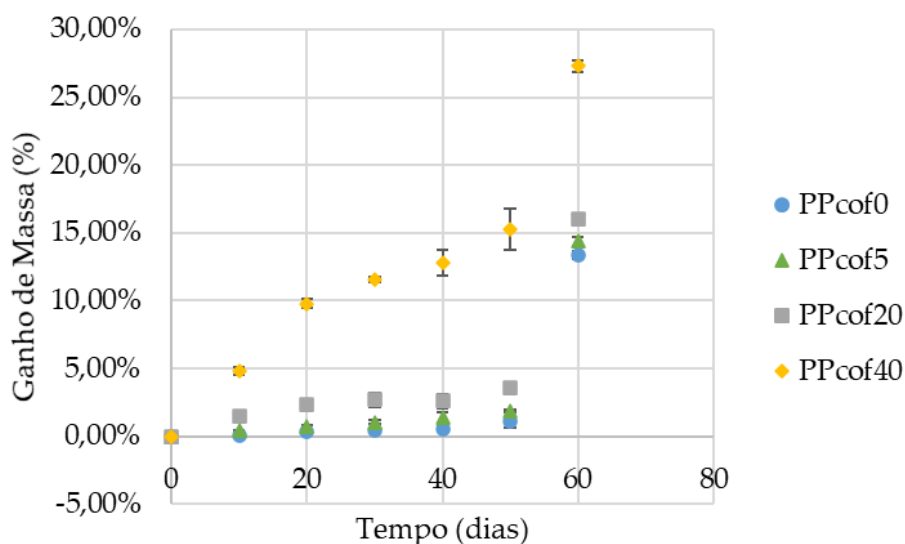


Figura 4. 24: Absorção de água PP ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Figura 4. 25 mostra a cor da água onde estiveram submersas as amostras de PP ao fim de 60 dias. Para o polímero sem adição de borras de café, a água permaneceu transparente ao longo de todo o processo experimental. Com a introdução de borras nos compósitos é notório que quanto maior a sua quantidade, mais escura se tornou a água, dando-se especial destaque ao compósito com 40% de borras, no qual a água adquiriu um tom alaranjado.

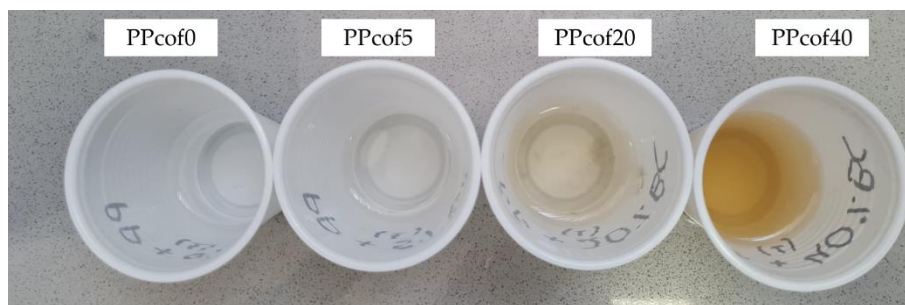


Figura 4. 25: Água PP após 60 dias

Na Figura 4. 26 é possível verificar a percentagem de absorção de água para os compósitos formados com PBS ao longo de 60 dias. A sua análise é semelhante à análise feita para os compósitos de PP, uma vez que o aumento da quantidade de carga nos compósitos se traduziu numa maior percentagem de absorção. No caso desta base polimérica apurou-se que o compósito com 5% de borras de café é o único cujo comportamento se assemelha ao PBS puro, enquanto os compósitos de 20% e 40% de borras chegam percentagens de absorção próximas de 20% e 30%, respetivamente, ao fim dos 60 dias.

Compósitos com PBS e percentagens de borras de café superiores a 5% não devem ser aplicados par fabrico de objetos destinados a contacto prolongado com a água.

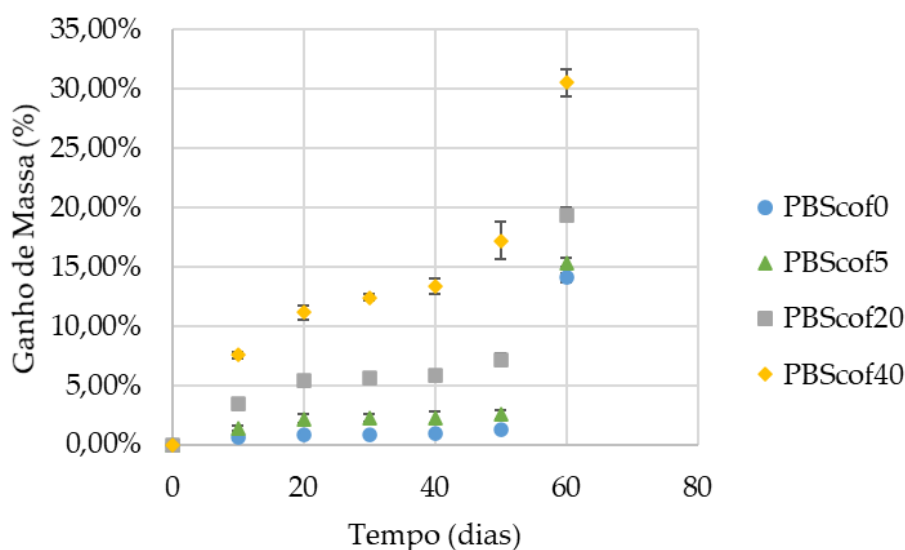


Figura 4. 26: Absorção de água PBS ($\bar{x} \pm \sigma$)

Avaliou-se visualmente a cor da água na qual os compósitos de PBS estiveram submersos por 60 dias e a o seu registo está na Figura 4. 27. Mais uma vez, a água relativa ao polímero puro permaneceu transparente, enquanto a água de compósitos com borras de café foi ganhando um tom acastanhado e cada vez mais intenso com o aumento da quantidade de carga.

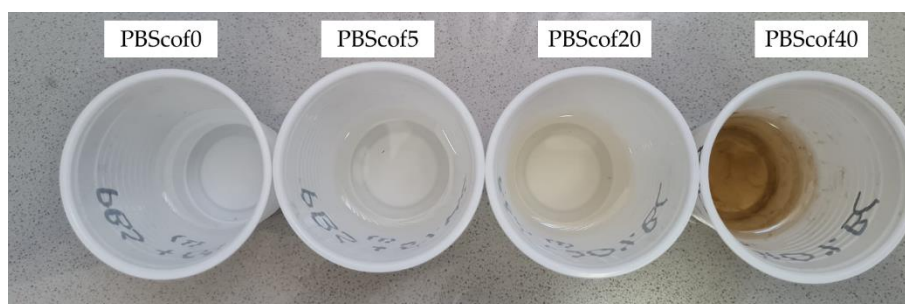


Figura 4. 27: Água PBS após 60 dias

O PBAT foi o polímero em que ocorreu uma maior absorção de água (Figura 4. 28) e este parâmetro tornou-se mais acentuado com o aumento da percentagem de borras de café incorporadas nos compósitos.

Tal como no biopolímero anterior, compósitos com 20% e 40% de borras de café não são ideias para aplicações com contacto prolongado com a água, pelos motivos já mencionados.

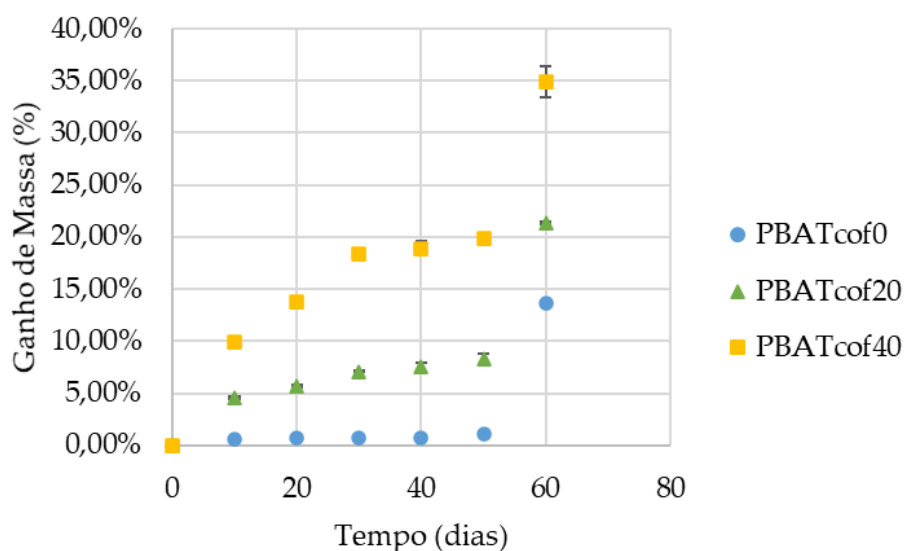


Figura 4. 28: Absorção de água PBAT ($\bar{x} \pm \sigma$)

Tal como nos polímeros PP e PBS, também se fez a análise da cor da água na qual estiveram submersos os compósitos de PBAT durante os 60 dias e o seu registo está na Figura 4. 29. O comportamento verificado é análogo aos restantes polímeros uma vez que o PBAT puro não alterou a cor da água, enquanto uma adição de borras de café leva ao seu escurecimento, sendo este mais intenso quanto maior a percentagem de resíduo de café no compósito.

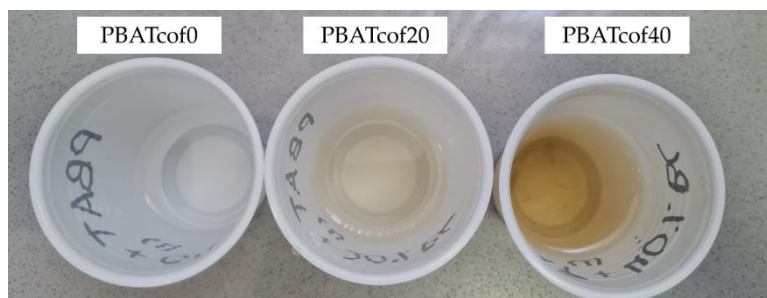


Figura 4. 29: Água PBAT após 60 dias

4.3.7. Perda de Massa no Solo

O gráfico da Figura 4. 30 relaciona a perda de massa do PP e respetivos compósitos ao longo dos 60 dias em que estiveram aterrados no solo. O PP é um polímero sintético com biodegradabilidade reduzida e a sua perda de massa é próxima de zero ao longo de todo o período estudado. Pela adição de 5% de borras de café a perda de massa sofre um aumento pouco significativo, assim como na adição de 20% de borras. Por outro lado, o compósito com 40% de borras tem uma perda de massa mais notória, chegando a -2,34% após 60 dias. Esta perda de massa está associada ao aumento da biodegradabilidade do material formado, uma vez que a carga introduzida nos compósitos se trata de um resíduo biodegradável de origem natural.

Averigua-se, assim, que compósitos com PP e borras de café até 20% podem ser implementados em aplicações com tempos de vida útil elevado, nos quais se valoriza, acima de tudo, a sua durabilidade por longos períodos de tempo. Por outro lado, o compósito com 40% de borras deve ser utilizado em artigos com tempo de vida mais curto e nos quais é importante a sua degradação mais acelerada.

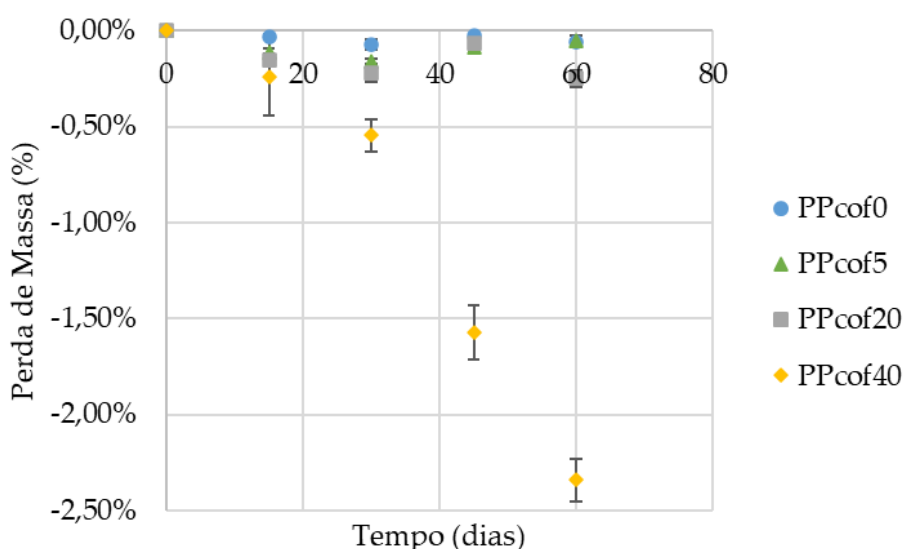















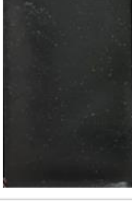






Figura 4. 30: Perda de massa solo PP ($\bar{x} \pm \sigma$)

Além da perda de massa, registou-se o aspeto visual das placas de cada vez que estas eram retiradas do solo. Este registo encontra-se na Tabela 4. 3. É possível afirmar que tanto o

PP puro como o compósito com 5% de borras não sofreram alterações visíveis à vista desarmada. Para o compósito com 20% de borras verificou-se o aparecimento de pequenos pontos brancos, possivelmente associados aos espaços ocupados por borras que sofreram descomposição. Já no compósito com 40% de borras de café estes espaços brancos são mais evidentes, o que faz sentido uma vez que a sua composição de carga é mais elevada e, para além disso, nota-se um ligeiro clareamento do material ao longo do tempo.

Tabela 4. 3: Alterações visuais solo PP

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PPcof0					
PPcof5					
PPcof20					
PPcof40					

O mesmo método foi aplicado aos compósitos de PBS e os resultados de variação da sua massa estão ilustrados na Figura 4. 31. Uma vez que se trata de um biopolímero a perda de massa demonstra ser muito superior à do polímero sintético mencionado anteriormente, mesmo no caso do PBS puro, sendo que a massa deste é reduzida em aproximadamente 5% após os 60 dias. A introdução de borras de café implica um aumento da sua biodegradabilidade, especialmente para os compósitos com 20% e 40% de borras de café, que perderam cerca de 10% e 11,5% da sua massa, respetivamente.

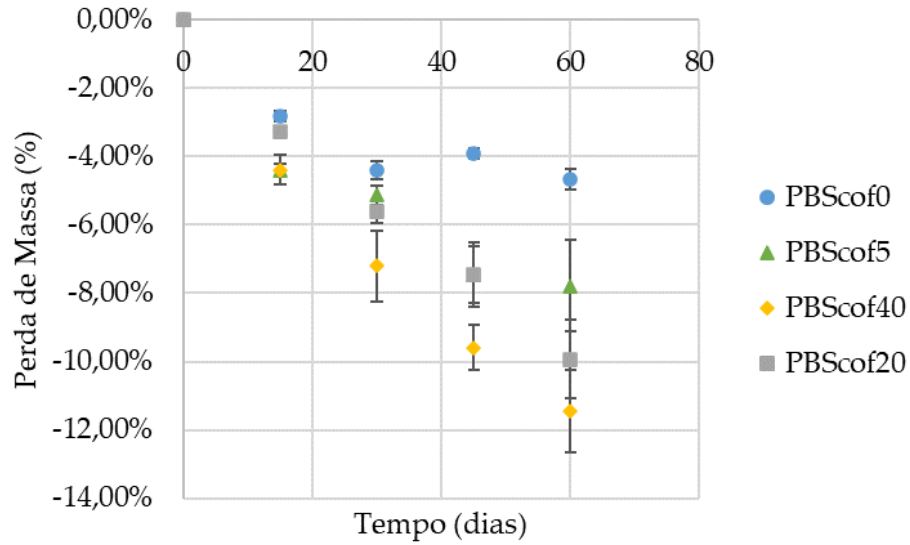












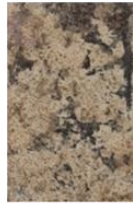









Figura 4. 31: Perda massa solo PBS ($\bar{x} \pm \sigma$)

A análise visual dos compósitos de PBS após a sua retirada do solo a cada 15 dias está registada na Tabela 4. 4. O facto de se tratar de uma base polimérica biodegradável leva a que, mesmo sem adição de resíduos de café, se verifiquem alterações nas placas, especialmente a partir do 30º dia. É evidente que a adição de borras de café leva a um aumento da sua biodegradabilidade, pelo que as alterações visuais presentes em cada um dos compósitos se tornam mais visíveis quanto maior a percentagem de borras adicionadas.

Tabela 4. 4: Alterações visuais solo PBS

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PBScof0					
PBScof5					
PBScof20					
PBScof40					

O gráfico da Figura 4. 32 relaciona a perda de massa, em %, de compósitos formados com PBAT ao longo de 60 dias. Comparativamente ao PBS, este biopolímero tem, na sua generalidade, uma biodegradabilidade inferior, o que se reflete em compósitos com perdas de massa inferiores. Verifica-se que a adição de borras induz um aumento de, aproximadamente, 400% da perda de massa ao longo do tempo para os compósitos com 20% e 40% de borras. No caso deste biopolímero a perda de massa não é acentuada com o aumento da percentagem de borras de café no compósito.

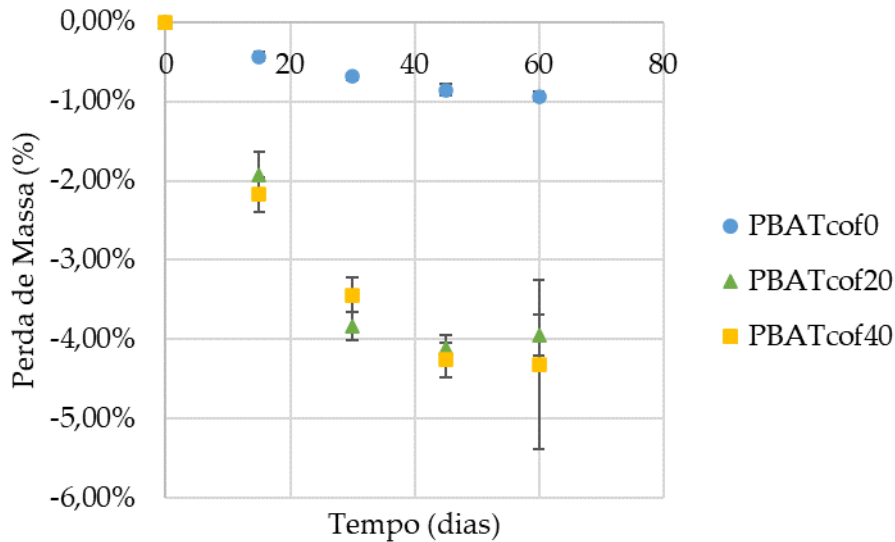


Figura 4. 32: Perda de massa solo PBAT ($\bar{x} \pm \sigma$)

Na Tabela 4. 5 estão registadas as imagens dos compósitos de PBAT após serem retirados do solo. Mais uma vez, tratando-se de uma base polimérica biodegradável, é evidente a sua alteração visual a partir do 30º dia, momento a partir do qual são apresentadas manchas escuras que se intensificam ao longo do tempo. Já nos compósitos de PBAT com 20% e 40% de borras é evidente que, mesmo nos primeiros 15 dias, existiu na superfície das placas ação de microrganismos, levando à sua degradação que se acentua com o aumento do tempo que a placa se encontra aterrada.

Tabela 4. 5: Alterações visuais solo PBAT

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PBATcof0					
PBATcof20					
PBATcof40					

Através destes ensaios comprovou-se a biodegradabilidade de ambos os biopolímeros estudados, PBS e PBAT. Face ao polímero sintéticos, estas bases poliméricas revelam perdas de massa muito superiores que se acentuam com o aumento da percentagem de borras incorporadas. Estes compósitos revelam ser ideais para produção de artigos de utilização única, uma vez que rapidamente se degradam após a sua deposição no meio ambiente.

4.3.8. Degradação por Exposição a UV

Dado que para avaliar a influência de radiação UV nos compósitos formados foi necessário expô-los a condições ambientais reais, foram recolhidos dados de humidade e temperatura ao longo do processo. O gráfico da Figura 4. 33 ilustra as temperaturas mínima, máxima e média para cada um dos dias, assim como a humidade relativa média.

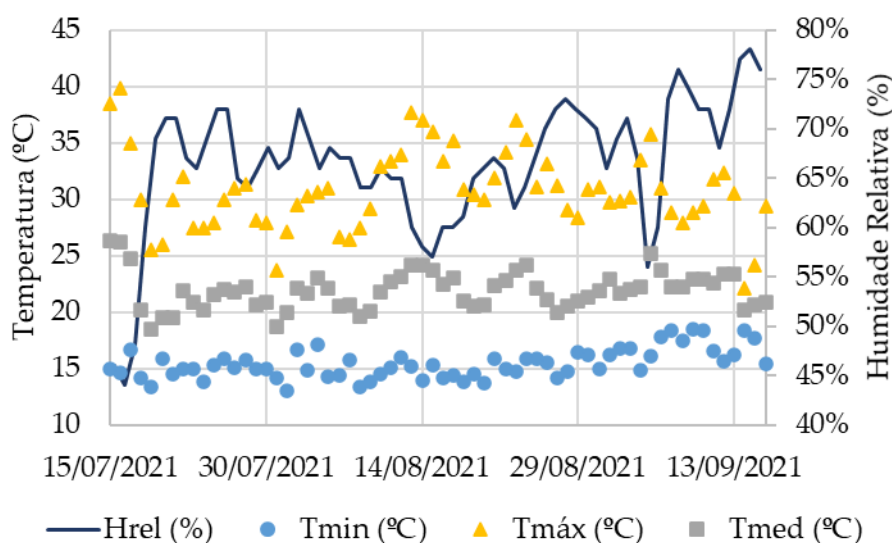


Figura 4. 33: Temperatura e humidade teste UV

Para cada uma das bases poliméricas utilizadas e os respetivos compósitos determinou-se a variação de massa, em %, ao longo do período de exposição. Os gráficos da Figura 4. 34, Figura 4. 35 e Figura 4. 36 representam essas variações para compósitos formados com os polímeros PP, PBS e PBAT, respetivamente. Seria expectável que a sua exposição a radiações levasse à sua degradação e conseqüente perda de massa, no entanto, para todos os casos existem perdas e ganhos de forma desordenada e pouco coerente, o que indica que não devem ser retiradas conclusões com base nestes resultados. Os ganhos de massa podem ser justificados com base em absorções de humidade da atmosfera e, além disso, o desvio padrão de cada uma das medições é muito elevado, implicando a desconcordância entre os dados recolhidos.

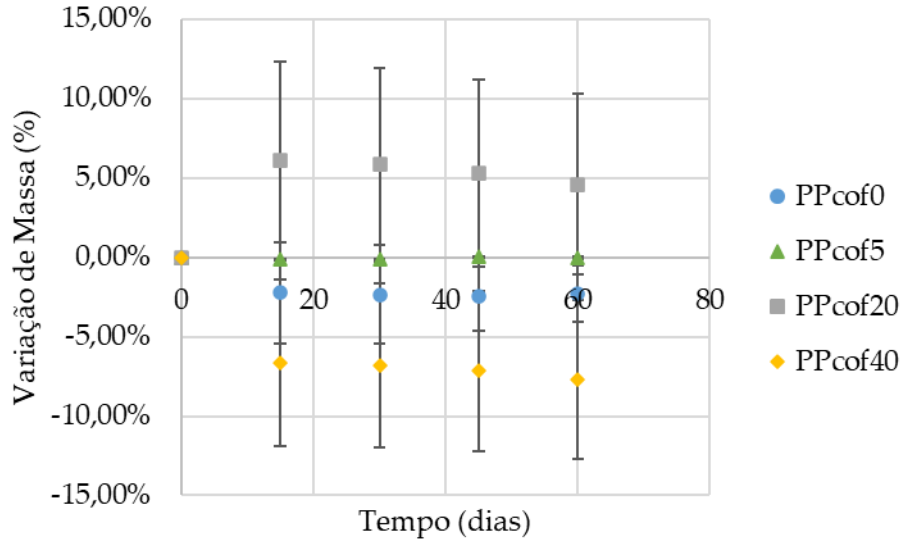






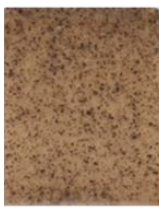


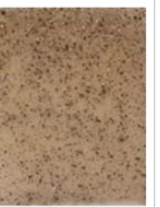












Figura 4. 34: Variação de massa UV PP ($\bar{x} \pm \sigma$)

Pela análise visual das placas expostas a UV ao longo do tempo, representadas na Tabela 4. 6, verifica-se que o PP puro se mantém inalterado durante o período de estudo. Para o compósito com 5% de borras constata-se que existe um ligeiro clareamento da placa ao longo do tempo. Já para compósitos com grandes quantidades de borras de café, como é o caso de 20% e 40%, é notória uma alteração acentuada, em especial ao fim de 60 dias de exposição a UV.

Compósitos com PP e borras de café até 5% podem ser implementados em objetos com exposição a UV frequente. Percentagens de borras acima desse valor comprometem as suas características visuais ao longo do tempo.

Tabela 4. 6: Alterações visuais UV PP

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PPcof0					
PPcof5					
PPcof20					
PPcof40					

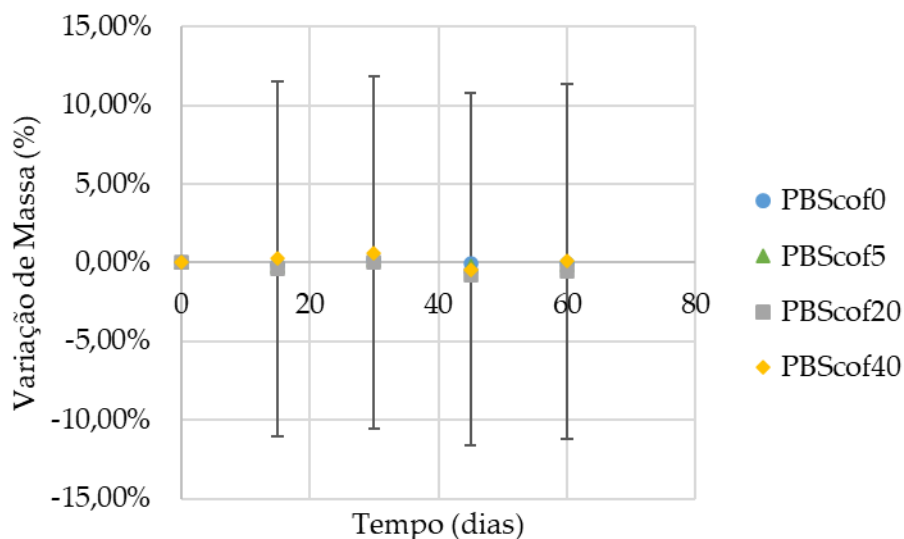






















Figura 4. 35: Variação de massa UV PBS ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Tabela 4. 7 especifica a alteração visual do PBS e respetivos compostos durante os 60 dias estudados. Tal como no caso do PP, o PBS puro não sofreu qualquer alteração por exposição a UV. O composto PBScof5 apresentou, também, um comportamento análogo ao

PPcof5, tendo um ligeiro clareamento que se foi acentuando ao longo do tempo. Com o aumento da quantidade de borras nos compósitos de PBS a sua alteração por exposição a UV foi-se tornando mais evidente.

Tal como no caso de compósitos com PP, compósitos com PBS e percentagens de borras de café superiores a 5% não devem ser implementados em artigos destinados a exposições elevadas de radiação UV.

Tabela 4. 7: Alterações visuais UV PBS

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PBScof0					
PBScof5					
PBScof20					
PBScof40					

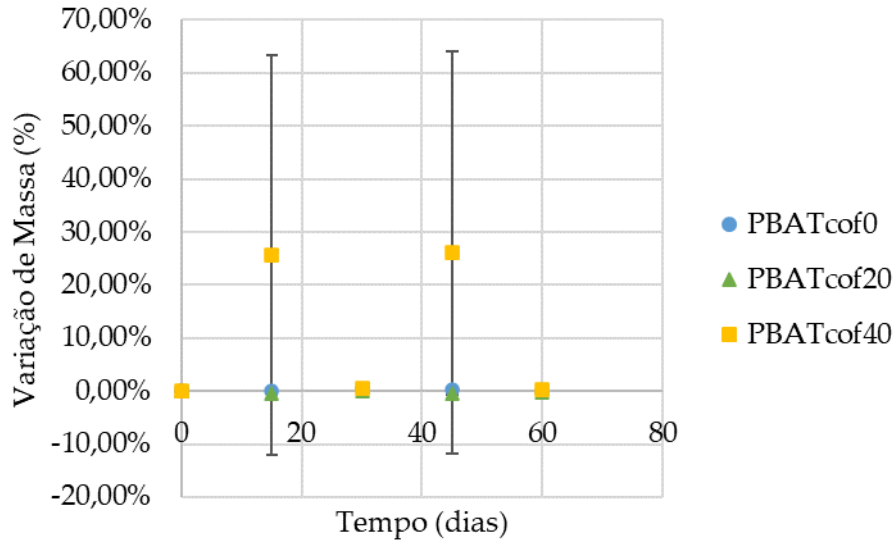


Figura 4. 36: Variação de massa UV PBAT ($\bar{x} \pm \sigma$)

A análise visual de PBAT e compósitos com ele formados após a sua exposição a UV está representada na Tabela 4. 8. Ao contrário dos restantes polímeros estudados, o PBAT puro sofreu ligeiras alterações após o 45º dia, tendo-se tornado baço e sem brilho. Por outro lado, na adição de 20% e 40% de borras de café aos compósitos a alteração das suas características visuais ao longo do tempo não foi tão acentuada comparativamente aos compósitos de PP ou PBS com as mesmas percentagens de borras. Evidentemente que quando maior a quantidade de borras, mais fácil é a alteração da sua aparência por exposição a radiação UV.

De um modo geral, o PBAT não é o polímero ideal para aplicações que requeiram resistência elevada a UV, mesmo sem a adição de borras de café. Este resíduo vem intensificar as alterações visuais dos compósitos ao longo do tempo.

Tabela 4. 8: Alterações visuais UV PBAT

	Dia 0	Dia 15	Dia 30	Dia 45	Dia 60
PBATcof0					
PBATcof20					
PBATcof40					

4.3.9. Hidrofobicidade

Os ângulos de contacto medidos entre a água e os compósitos de PP estão graficamente expressos na Figura 4. 37. O PP puro apresenta um ângulo de contacto superior a 90°, pelo que é considerado um material hidrofóbico [100]. Os diversos compósitos formados por este polímero e borras de café continuam a ser detentores desta propriedade, no entanto com dimensões distintas. Para o compósito com 5% de borras o ângulo de contacto foi reduzido em 8% face ao PP puro, por outro lado, nos compósitos com 20% e 40% de borras o ângulo de contacto com a água aumentou em 4% e 8%, respetivamente.

A hidrofobicidade dos compósitos tende a ser intensificada com a incorporação de maiores quantidades de borras devido ao facto de se adicionar ao PP um resíduo com hidrofobicidade superior à da base polimérica.

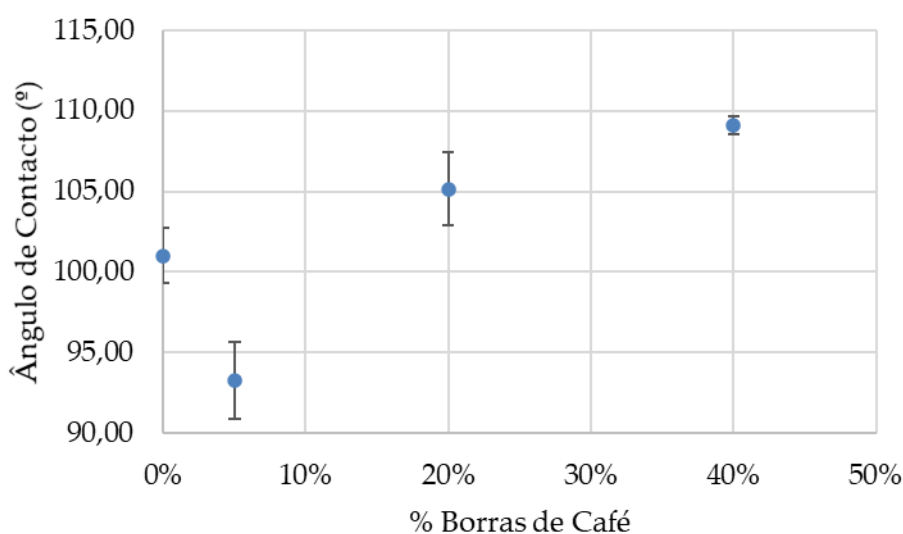


Figura 4. 37: Hidrofobicidade PP ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Figura 4. 38 representa as imagens dos ângulos de contacto com a água obtidos para cada um dos compósitos de PP.

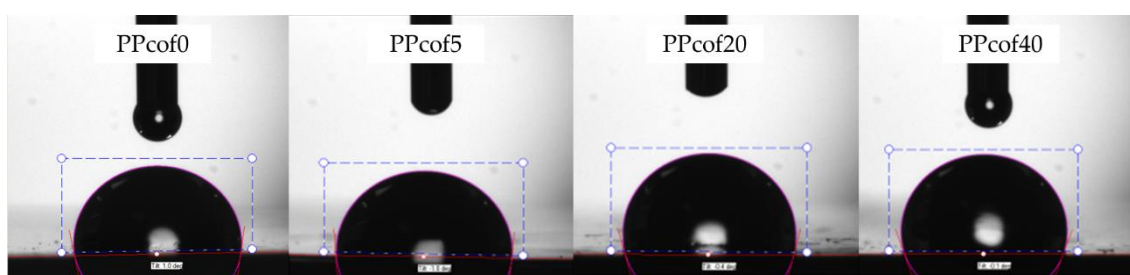


Figura 4. 38: Ângulos PP

O gráfico da Figura 4. 39 relaciona o ângulo de contacto com a água em função da percentagem de borras de café para compósitos de base polimérica PBS. No caso deste biopolímero os resultados obtidos para cada um dos compósitos não seguem qualquer tipo de padrão. O PBS puro é um polímero hidrofílico, pois o seu ângulo de contacto com a água é inferior a 90°. A adição de 5% de borras de café levou a uma diminuição de 14% do ângulo face ao polímero puro. Por outro lado, o compósito de PBS com 20% de borras sofreu um aumento de 12% no valor do seu ângulo de contacto relativamente ao PBS puro. Este compósito é o

único material formado com PBS detentor de hidrofobicidade. Por último, a adição de 40% de borras de café demonstrou, novamente, a diminuição do ângulo de contacto (em 5%).

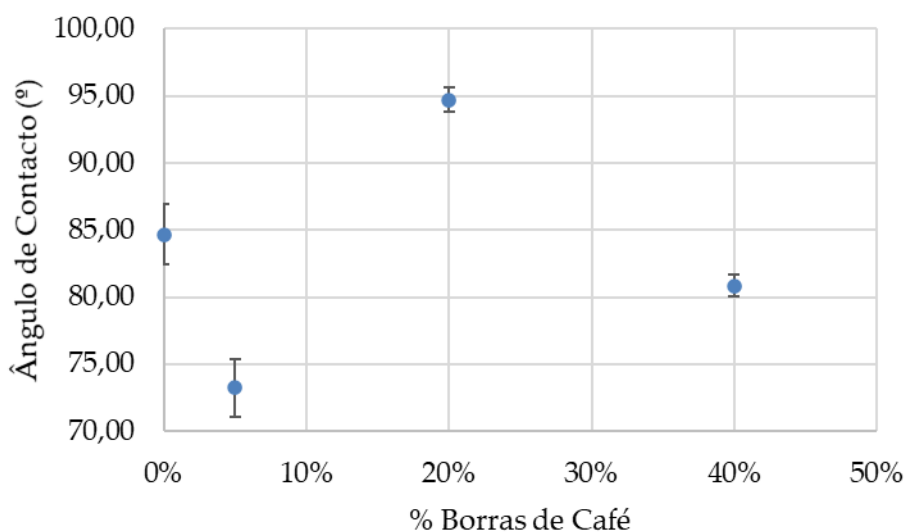


Figura 4. 39: Hidrofobicidade PBS ($\bar{x} \pm \sigma$)

Tal como para os compósitos de PP, também foram recolhidas imagens dos ângulos de contacto com a água dos compósitos formados com PBS. Estes estão representados na Figura 4. 40.

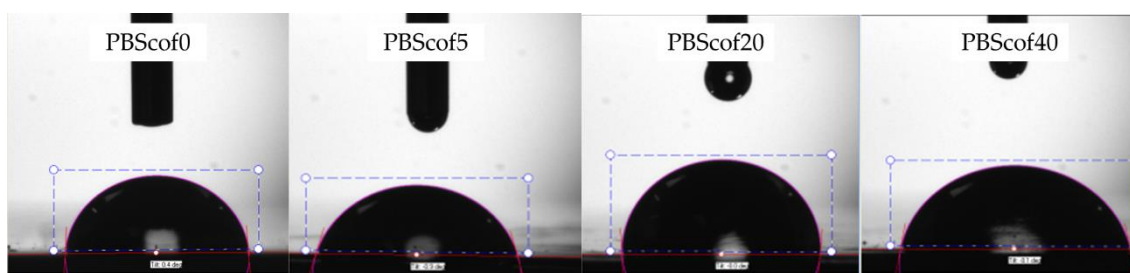


Figura 4. 40: Ângulos PBS

A Figura 4. 41 relaciona a percentagem de borras de café introduzidas em compósitos de PBAT com a sua hidrofobicidade. É possível afirmar que o PBAT é um biopolímero hidrofílico, uma vez que o seu ângulo de contacto com a água é de 77°. A adição de borras de café a esta base polimérica resulta em compósitos hidrofóbicos, com ângulos superiores a 90°. O compósito com 20% de borras de café é aquele que apresenta maior ângulo, com um valor 32% superior ao polímero puro, enquanto o de 40% de borras é detentor de um ângulo de contacto 25% superior.

Tal como no PP, a adição de resíduos do café tende a aumentar a hidrofobicidade de compósitos de PBAT. Este aumento torna-se vantajoso para aplicações que requerem materiais impermeáveis, como é o caso de embalagens para uso alimentar, onde é mandatário manter o grau de humidade dos alimentos para não alterar as suas características.

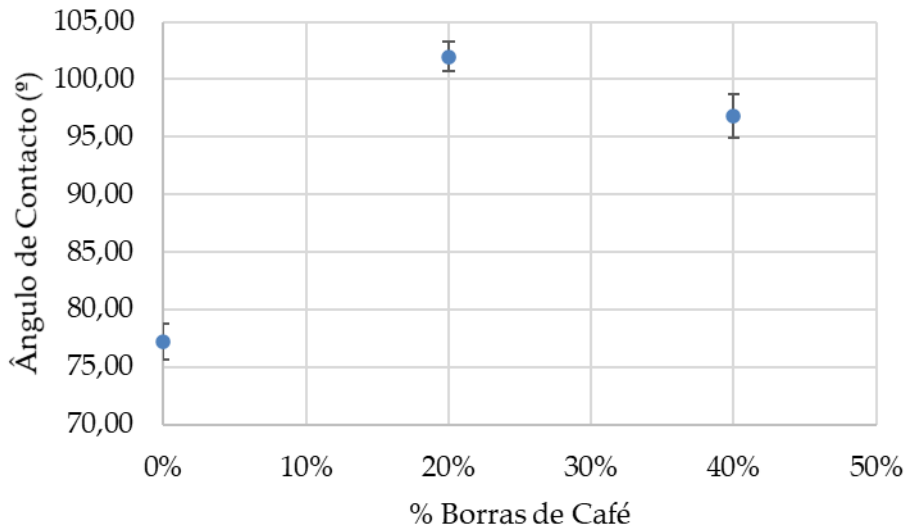


Figura 4. 41: Hidrofobicidade PBAT ($\bar{x} \pm \sigma$)

A Figura 4. 42 ilustra os ângulos de contacto obtidos entre os compósitos de PBAT e a água.

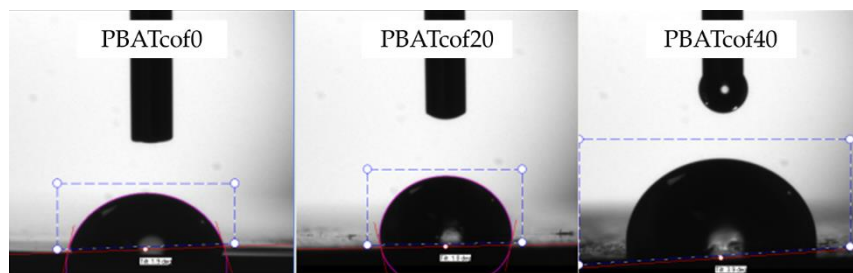


Figura 4. 42: Ângulos PBAT

4.4. Compósitos com Plastificantes

4.4.1. Densidade

A Figura 4. 43 relaciona a densidade do compósito PBScof20 com a percentagem de plastificante adicionada ao mesmo.

A adição de 5% e 10% de óleo soja levou a uma redução da densidade do compósito em 3% e 4%, respetivamente.

Já a adição de glicerol teve influência reduzida na densidade, uma vez que o compósito com 5% deste plastificante tem a mesma densidade do compósito sem plastificante. Por outro lado, a adição de 10% de glicerol levou a um aumento de apenas 0,8% da densidade face ao compósito sem plastificantes.

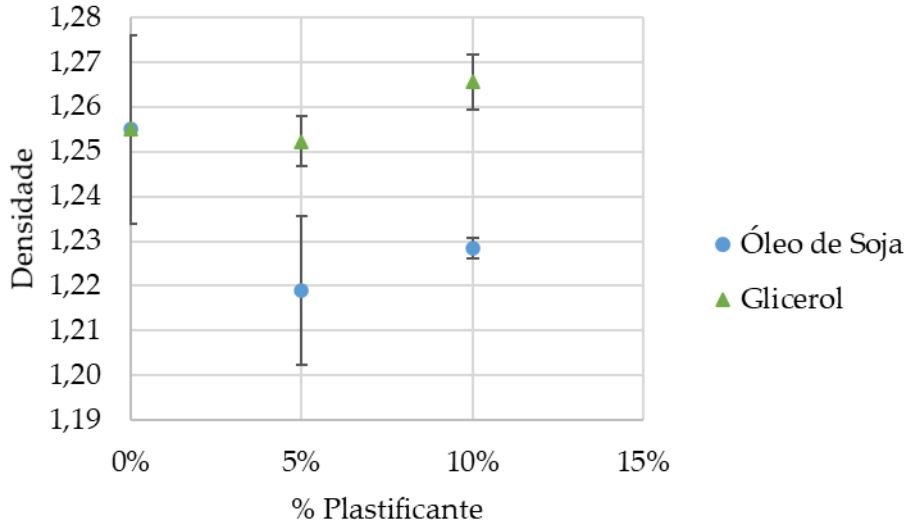


Figura 4. 43: Densidade PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm \sigma$)

4.4.2. Índice de Fluidez

A relação entre o índice de fluidez do compósito PBScof20 e a adição de diversas percentagens de plastificantes ao mesmo encontra-se no gráfico da Figura 4. 44.

A adição de 10% de óleo de soja não altera o valor deste índice, enquanto a adição de apenas 5% leva a uma redução substancial deste parâmetro, sendo o seu valor inferior a 70% face ao compósito sem plastificante. Ou seja, a adição de percentagens reduzidas de óleo de soja ao compósito PBScof20 diminui a sua fluidez e, conseqüentemente, aumenta a sua viscosidade.

Pela adição de glicerol verificou-se uma redução no índice de fluidez nas duas percentagens de plastificante testadas, tornando-se estes mais viscosos. A redução do índice de fluidez face ao compósito sem plastificante foi de 56% para 5% de glicerol e 42% para 10% de glicerol.

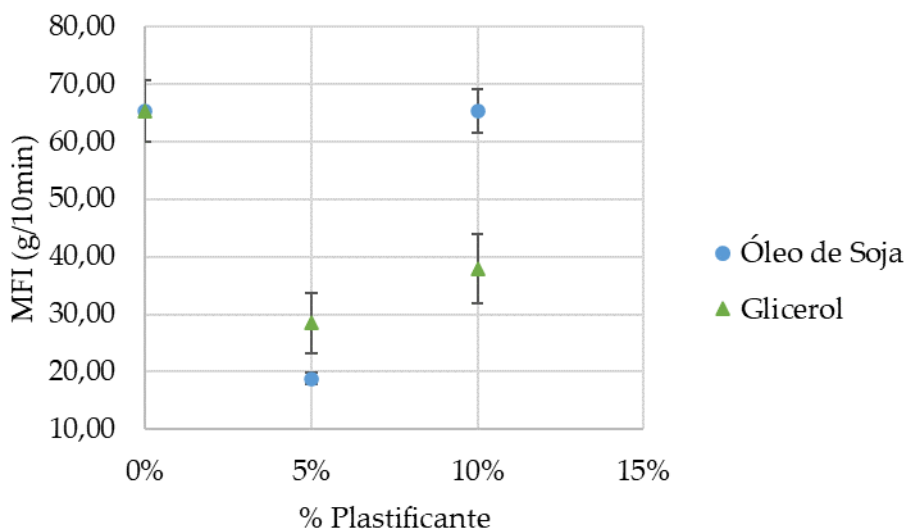


Figura 4. 44: MFI PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm \sigma$)

Segundo estudos anteriores, a adição de plastificantes a uma qualquer mistura polimérica reduz a sua viscosidade, logo, aumenta o seu índice de fluidez. Esta afirmação é contraditória aos resultados experimentais obtidos [101].

4.4.3. Dureza

A Figura 4. 45 relaciona a dureza de PBScof20 com a percentagem de plastificantes adicionados.

A adição de plastificantes a um biocompósito rígido, como é o caso do PBScof20, leva a uma diminuição da sua rigidez, tornando-o mais flexível e, por esse motivo, reduzindo a sua dureza [101]. Este comportamento verifica-se para ambos os plastificantes testados.

Com o aumento da quantidade de plastificante a dureza do compósito tende a diminuir, sendo que para 5% de óleo de soja este fator sofre uma redução de 28% e para 5% de glicerol uma redução de 21%.

A adição de 10% de plastificante, tanto óleo de soja como glicerol, levou a uma diminuição de cerca de 30% da dureza relativamente ao compósito sem plastificante.

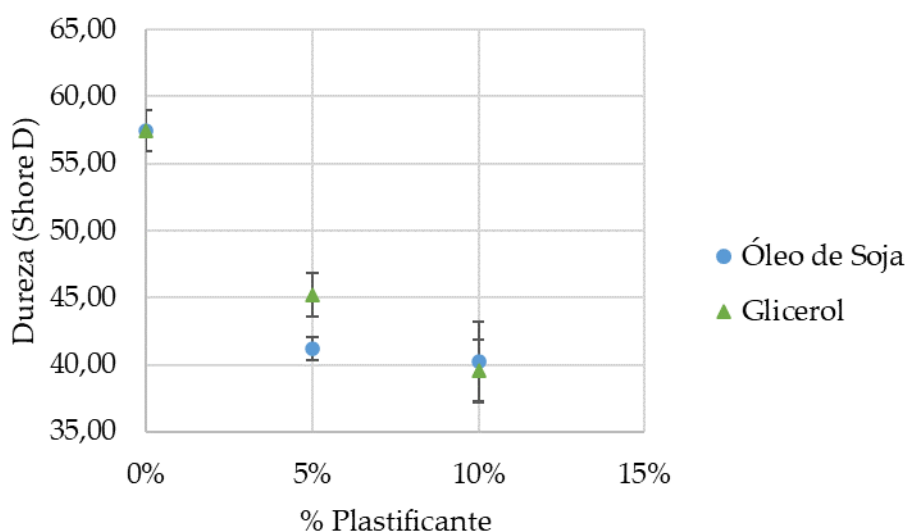


Figura 4. 45: Dureza PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm o$)

4.4.4. Resistência à Tração

Tal como mencionado anteriormente, o plastificante é adicionado a polímeros com o intuito de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade e extensibilidade. A extensibilidade está diretamente relacionada com o deslocamento na rutura, uma vez que se trata da capacidade que o material tem de alongar. Espera-se, então, que a adição de plastificantes aumente a rutura no deslocamento dos compósitos formados e, conseqüentemente, a sua resistência à tração [101].

O comportamento dos compósitos PBScof20soja5 e PBScof20soja10 foi de encontro ao previsto, resultando em aumentos de 40% e 68% na rutura no deslocamento (Figura 4. 46) face ao compósito PBScof20. A inclusão de maiores quantidades de óleo de soja levam, portanto, a um aumento da ductilidade dos compósitos.

Para os compósitos com glicerol os resultados foram contrários ao esperado, uma vez que para 5% de plastificante não houve alterações no deslocamento na rutura e para 10% de plastificante esta característica mecânica diminuiu em 12% face ao compósito não plastificado.

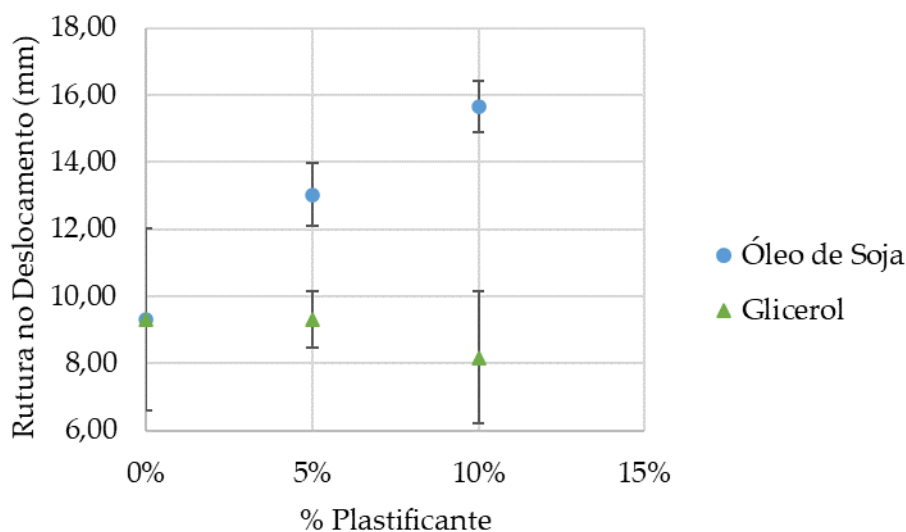


Figura 4. 46: Rutura deslocamento PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm \sigma$)

Relativamente à força máxima aplicada (Figura 4. 47) nos ensaios realizados a compósitos com óleo de soja, uma vez que a rutura no deslocamento tende a aumentar com o aumento da percentagem de plastificante, seria expectável que este parâmetro também aumentasse, no entanto, o efeito é contrário, havendo uma diminuição desta força em 10% e 20% para os compósitos com 5% e 10% de óleo de soja, respetivamente.

No caso de utilização de glicerol como plastificante a força máxima aplicada para o ensaio de resistência à tração variou de acordo com a rutura no deslocamento, implicando que com o aumento da percentagem de plastificante este valor tenda a diminuir.

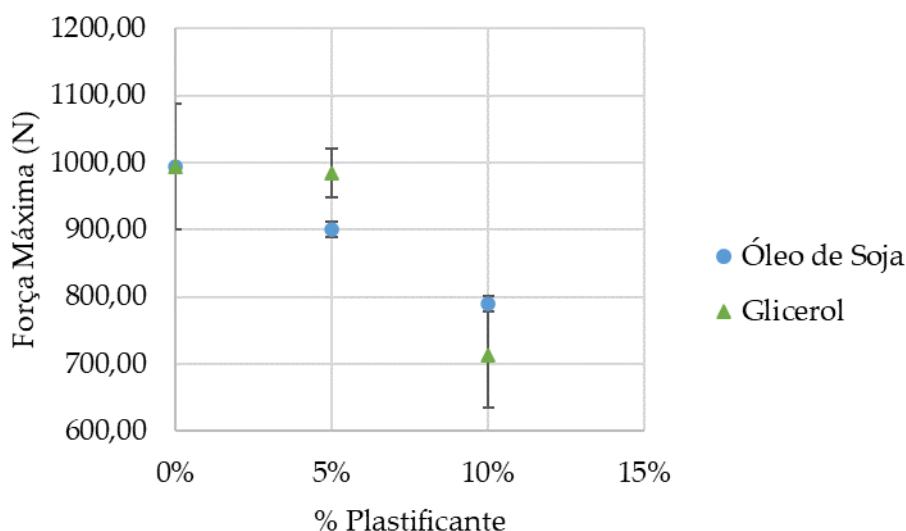


Figura 4. 47: Força máxima PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm \sigma$)

4.4.5. Resistência ao Impacto

Os valores obtidos para a resistência ao impacto para o compósito PBScof20 em função da percentagem e tipo de plastificante adicionados ao mesmo estão no gráfico da Figura 4. 48. Para todos os ensaios recolheu-se informação adicional da energia total absorvida para os corpos de prova em J e percentagem, estando estes valores detalhados no Anexo III.

Mais uma vez, a adição de plastificantes deveria, na teoria, aumentar a resistência ao impacto dos materiais, uma vez que a flexibilidade entre cadeias moleculares aumenta e o material torna-se menos frágil e capaz de absorver mais energia. No entanto, a adição de óleo de soja e glicerol nas percentagens estudadas levou a uma diminuição da resistência ao impacto do material.

A adição de 5% de plastificante levou ao menor valor de resistência ao impacto, havendo uma redução de 23% com óleo de soja e 30% com glicerol, quando comparado com o valor obtido para PBScof20.

Para 10% de plastificante os valores são superiores aos obtidos com 5%, no entanto, continuam inferiores ao de PBScof20 em 8% para o óleo de soja e 20% para o glicerol.

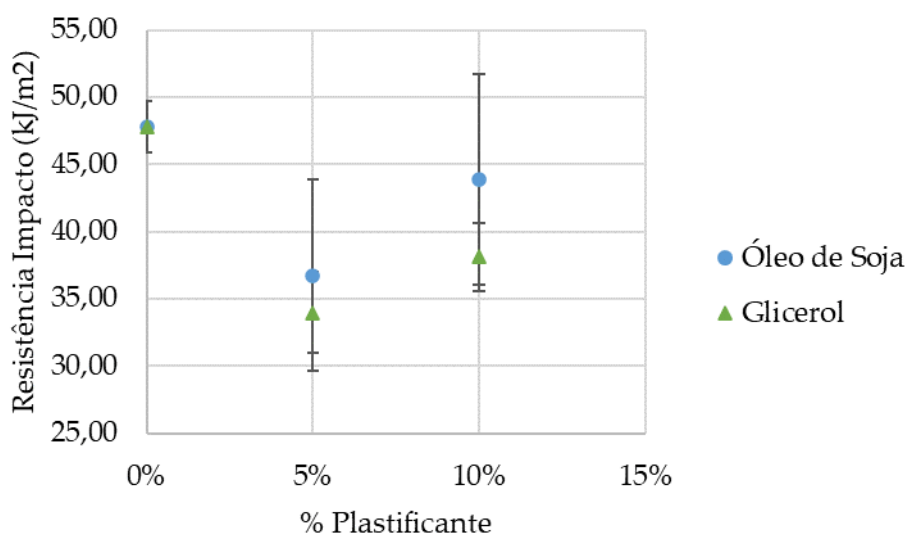


Figura 4. 48: Resistência ao impacto PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm o$)

Tanto os resultados obtidos para os ensaios de resistência ao impacto, como os de tração e MFI se devem às baixas concentrações de plastificante adicionadas. Estas baixas concentrações levam a um efeito contrário ao pretendido, denominado de antiplastificação. Existem duas teorias possíveis para explicar este efeito. A primeira baseia-se na alocação das moléculas de plastificante no volume livre existente entre as cadeias poliméricas aumentando a sua rigidez. A segunda tem como base o aumento da cristalização derivado das baixas concentrações de plastificante o que leva a uma restrição de movimento. Em consequência, em ambas as teorias existe uma diminuição de resistência à tração e ao impacto, bem como aumento da viscosidade [101].

4.4.6. Hidrofobicidade

A adição de plastificantes hidrofóbicos a um dado material tende a induzir um aumento da sua hidrofobicidade, ou seja, um aumento do seu ângulo de contacto com a água [102]. Sabe-se que ambos os plastificantes utilizados apresentam propriedades hidrofóbicas [102,103].

Pelo gráfico da Figura 4. 49 é possível constatar que apenas a adição de 5% de óleo de soja levou à produção de um compósito cujo comportamento foi ao encontro daquilo que era esperado, aumentando o ângulo de contacto em 11%.

A adição de glicerol implicou uma redução do ângulo de contacto, o que implica que o aumento da percentagem deste plastificante torne os compósitos mais hidrofílicos.

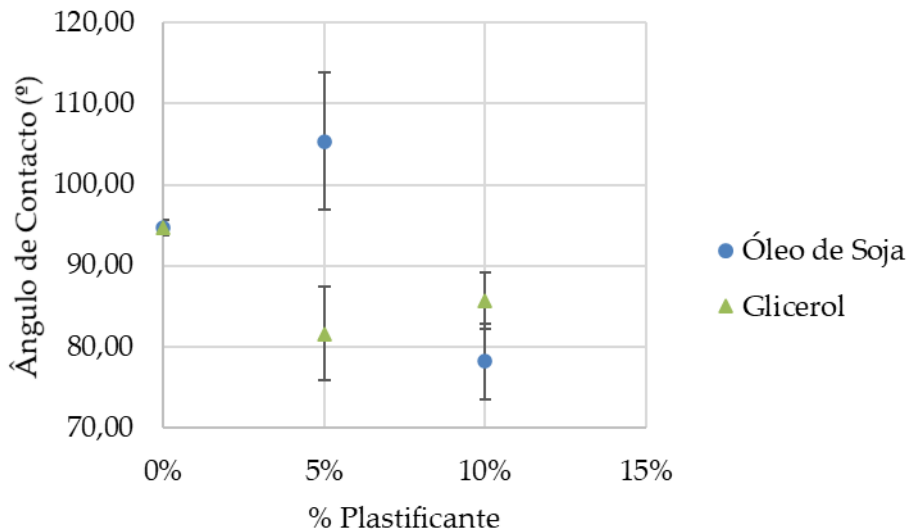


Figura 4. 49: Hidrofobicidade PBScof20 com plastificantes ($\bar{x} \pm \sigma$)

Tal como para as propriedades anteriores, este acontecimento deve-se ao facto de terem sido adicionadas baixas percentagens de plastificantes, o que levou a um efeito de anti-plastificação [101].

Na Figura 4. 50 estão demonstrados os ângulos de contacto do compósito com PBS, 20% de borras de café e diferentes percentagens de glicerol.

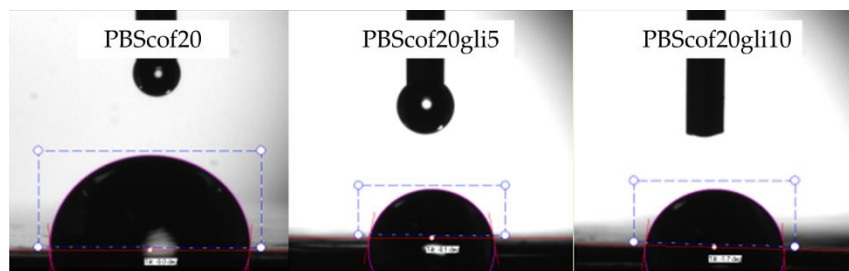


Figura 4. 50: Ângulos PBScof20 com glicerol

Para a mesma quantidade de borras e base polimérica, mas com diferentes quantidades de óleo de soja, os ângulos obtidos estão na Figura 4. 51.

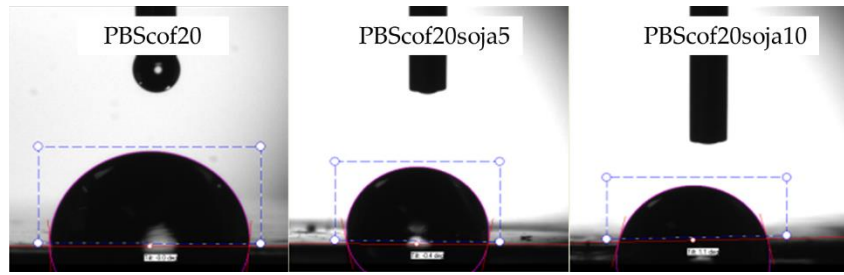


Figura 4. 51: Ângulos PBScof20 com óleo de soja

Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

5.1. Conclusões

Este trabalho avaliou o potencial de valorização das borras de café através da sua introdução em compósitos poliméricos. Deste modo, os desperdícios alimentares podem ser convertidos em matéria-prima e é atendido o conceito de economia circular. O seu objetivo final é a produção de mobiliário de esplanada e diversos artigos de utilização única, como embalagens, copos e agitadores de bebidas.

Após uma avaliação qualitativa de diversas bases poliméricas possíveis a aplicar no estudo elegeu-se um polímero sintético, o PP, e dois biopolímeros, PBS e PBAT. Através de um processo de extrusão foram produzidos os grãos de compósitos com adição direta de 5%, 20% e 40% (p/p) de borras de café.

Com os compósitos produzidos injetaram-se diversos corpos de prova através dos quais se avaliou a sua densidade, índice de fluidez, dureza, resistência à tração e ao impacto, absorção de água, perda de massa no solo e degradação por exposição a radiação UV e hidrofobicidade.

Para compósitos formados com PP e PBAT existe um aumento da densidade em função da percentagem de borras de café incorporada, sendo que para 40% (p/p) de borras de café se verificam aumentos de 4,3% (PP) e 2,8% (PBAT) face às bases poliméricas sem borras. Por outro lado, em compósitos formados com PBS este parâmetro varia de forma contrária, isto é, quanto maior a quantidade de borras, menor a densidade obtida. Para o compósito com PBS e 40% (p/p) de borras de café verificou-se um decréscimo de 6% no valor da densidade.

A dureza de compósitos com bases poliméricas de maior rigidez, como é o caso de PP e PBS, sofreu um decréscimo pela adição de borras e a de compósitos formados com bases flexíveis, como PBAT, levou ao seu aumento. A adição de 20% ou 40% de borras de café a compósitos com PP e PBS resulta em valores de dureza semelhantes, sendo estes 4% e 10% inferiores aos respetivos polímeros puros. Já a dureza de compósitos de PBAT e 40% (p/p) de borras demonstrou chegar a valores cerca de 19% superiores à base polimérica correspondente.

Na sua generalidade, quanto maior a percentagem de borras incorporada nos compósitos, menores as resistências à tração e ao impacto. Os compósitos que mais são afetados pela adição de borras são os de PP, chegando a valores de resistência à tração 87% inferiores aos

obtidos para o polímero puro. Seguidos destes estão os compósitos de PBAT e PBS, com valores 80% e 75% inferiores, respetivamente. A resistência ao impacto para compósitos de PP e PBS com 40% (p/p) de borras de café sofre um decréscimo de aproximadamente 50% para ambos os polímeros.

Propriedades como a absorção de água, a perda de massa no solo e a degradação por UV apresentam valores superiores quanto maior a quantidade de borras presente nos compósitos. Estas são intensificadas aquando da utilização de bases poliméricas biodegradáveis.

Conclui-se que para a produção de mobiliário de esplanada, uma vez que as condições climáticas são de humidade elevada em certas alturas do ano, o compósito mais indicado é à base de PP devido à sua reduzida absorção de água. Dado que existe constante exposição destes objetos a radiação UV a percentagem de borras de café possível de incorporar é e apenas 5%, para que o material não sofra alterações visuais significativas ao longo do tempo de utilização. Adicionalmente, este compósito verificou perda de massa no solo reduzida (-0,05% após 60 dias), o que é vantajoso pois a sua aplicação é em objetos com tempo de vida útil prolongado, onde se valoriza que sejam duradouros.

Por outro lado, os compósitos formados com os biopolímeros PBS e PBAT mostraram-se vantajosos para aplicações de utilização única, como é o caso de copos e talheres descartáveis. Neste tipo de objetos com tempo de vida útil curto é importante dar prioridade à sua biodegradabilidade que, tal como se verificou, é acentuada com o aumento da quantidade de borras de café incorporada nos compósitos. Para 40% (p/p) de borras as perdas de massa após 60 dias foram próximas de 10% e 5% para os compósitos de PBS e PBAT, respetivamente. Uma vez que, nestes casos, não existe a necessidade de exposição contínua a UV e água é possível optar por compósitos de 20% e 40% (p/p) de borras.

A hidrofobicidade de compósitos formados por PP e PBAT mostrou-se tanto maior quanto maior a percentagem de borras de café utilizada. Os ângulos de contacto para 40% (p/p) de borras de café aumentaram em 8% e 25%, respetivamente. Estes compósitos são vantajosos para aplicar em embalagens de alimentos, nas quais é de extrema importância manter o teor de humidade do alimento. Para casos em que é mandatário o uso de materiais rígidos, devem ser implementados os compósitos de PP, no entanto, sempre que possível os compósitos com PBAT devem ser priorizados devido à sua elevada biodegradabilidade após utilização.

Devido à aplicação de baixas quantidades de plastificantes, os resultados obtidos para os compósitos por estes formados são, na grande maioria, contrários ao expectável e, por isso, inconclusivos. Este fator deveu-se à introdução de percentagens baixas de plastificante que levaram ao efeito denominado antiplastificação. Este efeito é contrário à plastificação, e implica uma restrição de movimento entre cadeias poliméricas ao invés de resultar no aumento da sua flexibilidade.

5.2. Propostas de Trabalho Futuro

Dado que um dos principais objetivos de aplicação para os compósitos formados é na substituição dos plásticos de utilização única e estes, por sua vez, são maioritariamente utilizados para contacto alimentar, uma proposta para continuação do desenvolvimento do presente estudo é através da avaliação de todos os parâmetros que estes devem cumprir para aprovação alimentar. Para tal é importante garantir que os materiais em causa sejam inertes

ao ponto de não haver transferências de substâncias para os alimentos que sejam prejudiciais à ingestão humana ou alterar as propriedades sensoriais e nutricionais dos mesmos. Deste modo, propõe-se que sejam determinados os limites de migração específica e global dos compósitos.

Como foi mencionado no Capítulo 2, as borras de café são detentoras de um elevado teor oleico. Em função desta propriedade um estudo possível seria a aplicação das borras como substituto de lubrificantes em compostos poliméricos que os necessitem ou, ainda, a extração do óleo das mesmas pelo método indicado em [105].

As borras de café foram diretamente aplicadas nos compósitos produzidos, sendo que o único procedimento foi a remoção parcial da sua humidade. Uma possibilidade de estudo é a aplicação de um tratamento prévio às borras, tal como se realizou em [93], onde se utilizou NaOH e H₂O₂ para remover a linina e as proteínas das mesmas, enriquecendo a fração de polissacáridos.

Visto que através dos ensaios nos quais se aplicou óleo de soja e glicerol não foi possível obter os resultados expectáveis devido às baixas quantidades de plastificantes adicionadas aos compósitos, propõe-se que estes ensaios voltem a ser efetuados com percentagens mais elevadas de plastificantes (superiores a 20%).

Uma outra possibilidade a estudar é a aplicação de glicerol com diferentes graus de pureza, pois este é um subproduto do biodiesel e passa por processos de purificação antes de ser comercializado. Deste modo será possível testar a influência da sua pureza nas diversas propriedades dos compósitos [106].

Referências Bibliográficas

- [1] National Coffee Association of U.S.A., "History of coffee." <https://www.ncausa.org/about-coffee/history-of-coffee> (consultado a 4 de maio 2021).
- [2] Delta Cafés, "Historia do café." <https://www.deltacafes.pt/pt/o-cafe/historia> (consultado a 4 de maio 2021).
- [3] ICO, "World Coffee Consumption," *International Coffee Organization*, 2021. <https://www.ico.org> (consultado a 4 de maio 2021).
- [4] NewCoffee, "História do café." <https://newcoffee.pt/mundo-do-cafe/historia-do-cafe/> (consultado a 4 de maio 2021).
- [5] National Coffee Association of U.S.A., "What is Coffee?" <http://www.ncausa.org/About-Coffee/What-is-Coffee> (consultado a 4 de maio 2021).
- [6] M. J. Martín, F. Pablos, and A. G. González, "Characterization of arabica and robusta roasted coffee varieties and mixture resolution according to their metal content," *Food Chem.*, vol. 66, no. 3, pp. 365–370, 1999, doi: 10.1016/S0308-8146(99)00092-8.
- [7] V. Belchior, "O que é um Grão de Café? A Anatomia da Cereja do Café," *outubro*, 2020. <https://perfectdailygrind.com/pt/2020/10/01/o-que-um-grao-de-cafe-anatomia-da-cereja-do-cafe/> (consultado a 5 de maio 2021).
- [8] S. Andueza, M. Paz De Peña, and C. Cid, "Chemical and Sensorial Characteristics of Espresso Coffee As Affected by Grinding and Torrefacto Roast," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 24, pp. 7034–7039, 2003, doi: 10.1021/jf034628f.
- [9] L. Navarini and D. Rivetti, "Water quality for Espresso coffee," *Food Chem.*, vol. 122, no. 2, pp. 424–428, 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.04.019.
- [10] L. Chalker-scott, "Coffee grounds – will they perk up plants?," *J. MASTER Gard.*, pp. 3–4, 2009.
- [11] N. Zarrinbakhsh, T. Wang, A. Rodriguez-Urbe, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Coproducts from coffee," *BioResources*, vol. 11, no. 3, pp. 7637–7653, 2016, doi: 10.15376/biores.11.3.7637-7653.
- [12] B. S. Baek, J. W. Park, B. H. Lee, and H. J. Kim, "Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 3, pp. 702–709, 2013, doi: 10.1007/s10924-013-0581-3.
- [13] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, and S. I. Mussatto, "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin," *Food Bioprocess Technol.*, vol. 7, no. 12, pp. 3493–3503, 2014, doi: 10.1007/s11947-014-1349-z.

- [14] J. McNutt and Q. S. He, "Spent coffee grounds: A review on current utilization," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 71, pp. 78–88, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2018.11.054.
- [15] B. Janissen and T. Huynh, "Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 128, no. October 2017, pp. 110–117, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.10.001.
- [16] S. I. Mussatto, L. M. Carneiro, J. P. A. Silva, I. C. Roberto, and J. A. Teixeira, "A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 2, pp. 368–374, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.07.063.
- [17] K. Somnuk, P. Eawlex, and G. Prateepchaikul, "Optimization of coffee oil extraction from spent coffee grounds using four solvents and prototype-scale extraction using circulation process," *Agric. Nat. Resour.*, vol. 51, no. 3, pp. 181–189, 2017, doi: 10.1016/j.anres.2017.01.003.
- [18] R. Cruz, M. Cardoso, L. Fernandes, M. Oliveira, E. Mendes, P. Baptista, S. Morais, S. Casal, "Espresso coffee residues: A valuable source of unextracted compounds" *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, no. 32, pp. 7777–7784, 2012, doi: 10.1021/jf3018854.
- [19] C. P. Passos and M. A. Coimbra, "Microwave superheated water extraction of polysaccharides from spent coffee grounds," *Carbohydr. Polym.*, vol. 94, no. 1, pp. 626–633, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.01.088.
- [20] H. M. D. Wang, Y. S. Cheng, C. H. Huang, and C. W. Huang, "Optimization of High Solids Dilute Acid Hydrolysis of Spent Coffee Ground at Mild Temperature for Enzymatic Saccharification and Microbial Oil Fermentation," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 180, no. 4, pp. 753–765, 2016, doi: 10.1007/s12010-016-2130-8.
- [21] I. Domínguez, M. Rebollo-Hernanz, M. Mesías, F. J. Morales, M. A. Martín-Cabrejas, and M. D. del Castillo, "Use of spent coffee grounds as food ingredient in bakery products," *Food Chem.*, vol. 216, pp. 114–122, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.07.173.
- [22] C. Acevedo, F.; Rubilar, M.; Scheuermann, E.; Cancino, B.; Uquiche, E.; Garcés, M.; Inostroza, K.; Shene, "Spent Coffee Grounds as a Renewable Source of Bioactive Compounds," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 7, no. 3, pp. 420–428(9), 2013, doi: 10.1016/j.partic.2018.06.002.
- [23] J. Massaya, A. Prates Pereira, B. Mills-Lamprey, J. Benjamin, and C. J. Chuck, "Conceptualization of a spent coffee grounds biorefinery: A review of existing valorisation approaches," *Food Bioprod. Process.*, vol. 118, pp. 149–166, 2019, doi: 10.1016/j.fbp.2019.08.010.
- [24] B. K. S. Derek R. Vardon, Bryan R. Moser, Wei Zheng, Katie Witkin, Roque L. Evangelista, Timothy J. Strathmann, Kishore Rajagopalan, "Complete Utilization of Spent Coffee Grounds To Produce Biodiesel, Bio-Oil, and Biochar," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 10, pp. 1286–1294, 2013.
- [25] F. Giroto, A. Pivato, R. Cossu, G. E. Nkeng, and M. C. Lavagnolo, "The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 20, no. 1, pp. 695–701, 2018, doi: 10.1007/s10163-017-0621-5.
- [26] A. Hejna, M. Sulyman, M. Przybysz, M. R. Saeb, M. Klein, and K. Formela, "On the Correlation of Lignocellulosic Filler Composition with the Performance Properties of Poly(ϵ -Caprolactone) Based Biocomposites," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, no. 4, pp. 1467–1479, 2020, doi: 10.1007/s12649-018-0485-5.

- [27] H. K. Lee, Y. G. Park, T. Jeong, and Y. S. Song, "Green nanocomposites filled with spent coffee grounds," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 23, pp. 2–7, 2015, doi: 10.1002/app.42043.
- [28] S. B. Kang, H. Y. Oh, J. J. Kim, and K. S. Choi, "Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW)," *Renew. Energy*, vol. 113, pp. 1208–1214, 2017, doi: 10.1016/j.renene.2017.06.092.
- [29] R. Hachicha, O. Rekik, S. Hachicha, M. Ferchichi, S. Woodward, N. Moncef, J. Cegarra, T. Mechichi, "Co-composting of spent coffee ground with olive mill wastewater sludge and poultry manure and effect of *Trametes versicolor* inoculation on the compost maturity," *Chemosphere*, vol. 88, no. 6, pp. 677–682, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.053.
- [30] D. M. López-Barrera, K. Vázquez-Sánchez, M. G. F. Loarca-Piña, and R. Campos-Vega, "Spent coffee grounds, an innovative source of colonic fermentable compounds, inhibit inflammatory mediators in vitro," *Food Chem.*, vol. 212, pp. 282–290, 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.05.175.
- [31] A. Panusa, A. Zuorro, R. Lavecchia, G. Marrosu, and R. Petrucci, "Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 17, pp. 4162–4168, 2013, doi: 10.1021/jf4005719.
- [32] H. Xu, W. Wang, X. Liu, F. Yuan, and Y. Gao, "Antioxidative phenolics obtained from spent coffee grounds (*Coffea arabica* L.) by subcritical water extraction," *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 946–954, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.054.
- [33] C. Acevedo, F.; Rubilar, M.; Scheuermann, E.; Cancino, B.; Uquiche, E.; Garcés, M.; Inostroza, K.; Shene, "Spent Coffee Grounds as a Renewable Source of Bioactive Compounds," *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 7, no. 3, pp. 420–428(9), 2013, doi: <https://doi.org/10.1166/jbmb.2013.1369>.
- [34] U. Tiwari and E. Cummins, "Meta-analysis of the effect of β -glucan intake on blood cholesterol and glucose levels," *Nutrition*, vol. 27, no. 10, pp. 1008–1016, 2011, doi: 10.1016/j.nut.2010.11.006.
- [35] P. S. Murthy and M. Naidu, "Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, no. 66, pp. 45–58, 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005.
- [36] Y. H. Kuan and M. T. Liong, "Chemical and physicochemical characterization of agrowaste fibrous materials and residues," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 19, pp. 9252–9257, 2008, doi: 10.1021/jf802011j.
- [37] A. Femenia, A. C. Lefebvre, J. Y. Thebaudin, J. A. Robertson, and C. M. Bourgeois, "Physical and sensory properties of model foods supplemented with cauliflower fiber," *J. Food Sci.*, vol. 62, no. 4, pp. 635–639, 1997, doi: 10.1111/j.1365-2621.1997.tb15426.x.
- [38] E. Sánchez-Zapata, E. Fuentes-Zaragoza, J. Fernández-López, E. Sendra, E. Sayas, C. Navarro, J. Pérez-Alvarez, "Preparation of Dietary Fiber Powder from Tiger Nut (*Cyperus esculentus*) Milk ('Horchata') Byproducts and Its Physicochemical Properties" *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 17, pp. 7719–25.
- [39] E. K. Kemsley, S. Ruault, and R. H. Wilson, "Discrimination between *Coffea arabica* and *Coffea canephora* variant *robusta* beans using infrared spectroscopy" *Food Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 321–326, 1995, doi: 10.1016/0308-8146(95)00030-M.

- [40] N. Reis, A. S. Franca, and L. S. Oliveira, "Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy" *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 50, no. 2, pp. 715–722, 2013, doi: 10.1016/j.lwt.2012.07.016.
- [41] J. S. Ribeiro, T. J. Salva, and M. M. C. Ferreira, "Chemometric studies for quality control of processed brazilian coffees using drifts," *J. Food Qual.*, vol. 33, no. 2, pp. 212–227, 2010, doi: 10.1111/j.1745-4557.2010.00309.x.
- [42] S. D. Figueiró, J. C. Góes, R. A. Moreira, and A. S. B. Sombra, "On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 56, no. 3, pp. 313–320, 2004, doi: 10.1016/j.carbpol.2004.01.011.
- [43] NGUYEN, "Top Ten Most Consumed Drink in the World," *8 de janeiro*, 2021. <https://www.trung-nguyen-online.com/top-ten-most-consumed-drink-in-the-world/> (consultado a 14 de junho 2021).
- [44] "trade_statistics@www.ico.org." https://www.ico.org/trade_statistics.asp (consultado a 14 de junho 2021).
- [45] World Population Review, "Coffee Consumption by Country 2021." <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/coffee-consumption-by-country> (consultado a 14 de junho 2021).
- [46] "Qual é o país que mais consome café no umndo?" <https://super.abril.com.br/sociedade/qual-e-o-pais-que-mais-consome-cafe-no-mundo-dica-nao-e-o-brasil/> (consultado a 10 de dezembro 2021).
- [47] C. Kourmentza, C. N. Economou, P. Tsafrakidou, and M. Kornaros, "Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream," *J. Clean. Prod.*, vol. 172, pp. 980–992, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.088.
- [48] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, "Directiva 1999/31/CE," *J. Of. das Comunidades Eur.*, vol. 182, no. 10, pp. 1–19, 1999, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN>.
- [49] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, "Diretiva 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008," *J. Of. da União Eur.*, vol. 312, pp. 3–30, 2008, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN>.
- [50] eco.nomia, "O que é a economia circular?" <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias> (consultado a 19 de outubro 2021).
- [51] T. R. Pacioni, D. Soares, M. Di Domenico, M. F. Rosa, R. de F. P. M. Moreira, and H. J. José, "Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification," *Waste Manag.*, vol. 58, pp. 221–229, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.08.021.
- [52] H. Jang, J. D. Ocon, S. Lee, J. K. Lee, and J. Lee, "Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell," *J. Power Sources*, vol. 296, pp. 433–439, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.059.
- [53] Z. Al-Hamamre, S. Foerster, F. Hartmann, M. Kröger, and M. Kaltschmitt, "Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing," *Fuel*, vol. 96, no. x, pp. 70–76, 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.023.

- [54] C. Santos, J. Fonseca, A. Aires, J. Coutinho, and H. Trindade, "Effect of different rates of spent coffee grounds (SCG) on composting process, gaseous emissions and quality of end-product," *Waste Manag.*, vol. 59, pp. 37-47, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.10.020.
- [55] Raise the Bar, "Our Story." <https://youraisethebar.com/pages/our-story> (consultado a 20 de maio 2021).
- [56] Bekoffee, "Sobre Nós." <https://bekoffee.com> (consultado a 20 de maio 2021).
- [57] Decafé, "Qué es decafé." <https://www.decafe.es/about/> (consultado a 20 de maio 2021).
- [58] Kaffeeform, "The kaffeeform idea." <https://www.kaffeeform.com/en/story> (consultado a 20 de maio 2021).
- [59] C. Rosevelt, M. Los Huertos, C. Garza, and H. M. Nevins, "Marine debris in central California: Quantifying type and abundance of beach litter in Monterey Bay, CA," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 71, no. 1-2, pp. 299-306, 2013, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.01.015.
- [60] T. Hoellein, M. Rojas, A. Pink, J. Gasior, and J. Kelly, "Anthropogenic litter in urban freshwater ecosystems: Distribution and microbial interactions," *J. PLOS ONE*, vol. 9, no. 6, 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0098485.
- [61] Diário de Notícias, "Fim dos plásticos descartáveis na UE começa em julho," 2021. <https://www.dn.pt/sociedade/fim-dos-plasticos-descartaveis-na-ue-comeca-em-julho-13802744.html> (consultado a 10 de setembro 2021).
- [62] D. Lithner, A. Larsson, and G. Dave, "Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition," *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 18, pp. 3309-3324, 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038.
- [63] P. H. H. Arajo, C. Sayer, R. Giudici, and J. G. R. Poo, "Techniques for reducing residual monomer content in polymers: A review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, pp. 1442-1468, 2002, doi: 10.1002/pen.11043.
- [64] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, "Diretiva (UE) 2019/904," *J. Of. da União Eur.*, vol. 2019, no. 2, pp. 1-19, 2019, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32019L0904&from=PT>.
- [65] "IP_18_5 @ ec.europa.eu." https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/pt/IP_18_5 (consultado a 10 de setembro 2021).
- [66] Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia, "REGULAMENTO (UE) 2015/174 DA COMISSÃO de 5 de fevereiro de 2015 que altera e retifica o Regulamento (UE) n.," *J. Of. da União Eur.*, vol. 11, no. 4, pp. 2-9, 2015, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R1245&from=EN>.
- [67] PCE Inst., "Densímetro." <https://www.pce-medidores.com.pt/medicoes/densimetros.htm> (consultado a 22 de outubro 2021).
- [68] M. Rocha, F. Coutinho, and S. Balke, "Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa," *Polim. E Tecnol.*, vol. 4, no. 3, pp. 33-37, 1994.
- [69] Afinko, "Tudo sobre o Índice de Fluidez (IF ou MFI)," 2020. <https://afinkopolimeros.com.br/tudo-sobre-o-indice-de-fluidez-if-ou-mfi/> (consultado a 20 de outubro 2021).

- [70] Infosolda, “Ensaio mecânico: Tração,” 2013. <https://infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos-livros-senai/209-ensaio-mecanico-tracao> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [71] Biopdi, “Ensaio de tração.” <https://biopdi.com.br/artigos/ensaio-de-tracao/> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [72] A. Rossoll, C. Berdin, P. Forget, C. Prioul, and B. Marini, “Mechanical aspects of the Charpy impact test” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 188, no. 2, pp. 217-229, 1999, doi: 10.1016/S0029-5493(99)00017-5.
- [73] E. Gonçalves, “Ensaio de impacto Charpy e Izod: qual a informação obtida?” <http://www.ccdm.ufscar.br/2020/05/14/ensaio-de-impacto-charpy-e-izod-qual-a-informacao-obtida/> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [74] J. Harvey, “Charpy vs. Izod: An Impact Testing Comparison” 2018. <https://www.element.com/nucleus/2016/charpy-vs-izod-impact> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [75] “Ensaio de impacto Charpy e Izod: qual a informação obtida? ” <http://www.ccdm.ufscar.br/2020/05/14/ensaio-de-impacto-charpy-e-izod-qual-a-informacao-obtida/> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [76] Intertek, “Charpy Impact ISO 179.” <https://www.intertek.com/polymers/testlopedia/charpy-impact-iso179/> (consultado a 10 de junho 2021).
- [77] ASTM Int., “ASTM D6110-10.” <https://www.astm.org/Standards/D6110> (consultado a 10 de junho 2021).
- [78] “Ensaio de Duresa Shore D” <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/58> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [79] Importecnica, “Sobre durometros.” <https://www.importecnica.com.br/sobre-durometros-teclock.html> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [80] Smooth-on, “Durometer Shore Hardness Scale.” <https://www.smooth-on.com/page/durometer-shore-hardness-scale/> (consultado a 25 de outubro 2021).
- [81] A. Hejna, “Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology – Current state and perspectives” *Waste Manag.*, vol. 121, pp. 296-330, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2020.12.018.
- [82] Grand View Reserch, “Wood Plastic Composite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (PE, PP, PVC), By Application (Building & Construction, Automotive Components, Industrial and Consumer Goods), By Region, And Segment Forecasts, 2020 - 2027.” [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/wood-plastic-composites-market>.
- [83] D. García-García, A. Carbonell, M. D. Samper, D. García-Sanoguera, and R. Balart, “Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder” *Compos. Part B Eng.*, vol. 78, pp. 256-265, 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.03.080.
- [84] A. Gallos, G. Paës, F. Allais, and J. Beaugrand, “Lignocellulosic fibers: A critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 55, pp. 34638-34654, 2017, doi: 10.1039/c7ra05240e.
- [85] S. P. Cestari, L. C. Mendes, V. Altstädt, E. B. Mano, D. F. Da Silva, and J. H. Keller,

- “Crystallization kinetics of recycled high density polyethylene and coffee dregs composites” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 22, no. 6, pp. 541–549, 2014, doi: 10.1177/096739111402200606.
- [86] C. Piedade and M. Claudio, “Thermal properties and morphology of high-density polyethylene filled with coffee dregs” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 1, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1007/s10973-013-3121-4.
- [87] H. Essabir, M. Raji, S. A. Laaziz, D. Rodrique, R. Bouhfid, and A. el kacem Qaiss, “Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds” *Compos. Part B Eng.*, vol. 149, no. May, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.05.020.
- [88] H. Wu, W. Hu, Y. Zhang, L. Huang, J. Zhang, S. Tan, X. Cai, X. Liao, “Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground–plastic composites” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 22, pp. 10205–10214, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0248-2.
- [89] C. S. Wu, “Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 121, pp. 51–59, 2015, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.011.
- [90] H. Moustafa, C. Guizani, and A. Dufresne, “Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 8, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1002/app.44498.
- [91] S. M. K. Thiagamani, R. Nagarajan, M. Jawaaid, V. Anumakonda, and S. Siengchin, “Utilization of chemically treated municipal solid waste (spent coffee bean powder) as reinforcement in cellulose matrix for packaging applications” *Waste Manag.*, vol. 69, pp. 445–454, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.035.
- [92] V. A. Cataldo, G. Cavallaro, G. Lazzara, S. Milioto, and F. Parisi, “Coffee grounds as filler for pectin: Green composites with competitive performances dependent on the UV irradiation” *Carbohydr. Polym.*, vol. 170, pp. 198–205, 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2017.04.092.
- [93] M. J. P. A. Batista, A. F. Ávila, A. S. Franca, and L. S. Oliveira, “Polysaccharide-rich fraction of spent coffee grounds as promising biomaterial for films fabrication” *Carbohydr. Polym.*, vol. 233, no. January, p. 115851, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.115851.
- [94] A. P. Costa, E. C. Botelho, and L. C. Pardini, “Efeito da degradação ambiental nas propriedades de cisalhamento de compósitos PPS/fibra de carbono TT - Effect of environmental degradation on shear properties of PPS /carbon fiber composites” *Polímeros*, vol. 21, no. 3, pp. 161–167, 2011, doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000042>.
- [95] L. H. Mei and N. Oliveira, “Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café” *Polimeros*, vol. 27, pp. 99–109, 2017, doi: 10.1590/0104-1428.2139.
- [96] N. Pérez, X. L. Qi, S. Nie, P. Acuña, M. J. Chen, and D. Y. Wang, “Flame retardant polypropylene composites with low densities” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/ma12010152.
- [97] Afinko, “Tudo sobre o Índice de Fluidez (IF ou MFI)” 2020.

- <https://afinkopolimeros.com.br/tudo-sobre-o-indice-de-fluidez-if-ou-mfi/>
(consultado a 20 de novembro 2021).
- [98] N. T. Mascia, "Tração, compressão e Lei de Hooke" p. 10, 2006, [Online]. Available: <http://www.fec.unicamp.br/~nilson/apostilas/tracaocompressaoleidehooke.pdf>.
- [99] Y. M. Tarnopol'skii and V. L. Kulakov, "Mechanical Tests for Polymers" 1998. doi: 10.1007/978-1-4615-6389-1_35.
- [100] G. Valencia, "Nanocompósitos poliméricos e a perspectiva de aplicação na indústria têxtil." doi: 10.13140/RG.2.2.27413.93926.
- [101] Afinko, "Plastificante: a Mágica da Indústria de Plásticos" 2019. <https://afinkopolimeros.com.br/plastificante-a-magica-da-industria/> (consultado a 25 de novembro 2021).
- [102] N. Suyatma, L. Tighzert, A. Copinet, and V. Coma, "Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films" *J. Agric. Food Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 3950–7, 2005.
- [103] Lumen microbiology, "Lipids" <https://courses.lumenlearning.com/microbiology/chapter/lipids/> (consultado a 29 de novembro 2021).
- [104] K. Weigal and L. Walko, "Soybean Oil Offers Performance and Sustainability" 2020. <https://www.pcimag.com/gdpr-policy?url=https%3A%2F%2Fwww.pcimag.com%2Farticles%2F107136-soybean-oil-offers-performance-and-sustainability> (consultado a 29 de novembro 2021).
- [105] E. Ligo, "Waste coffee grounds as a filler in thermosetting materials" 3499851, 1970.
- [106] A. P. Bilck, C. M. Olivera Müller, J. B. Olivato, S. Mali, M. V. Eiras Grossmann, and F. Yamashita, "Using glycerol produced from biodiesel as a plasticiser in extruded biodegradable films" *Polimeros*, vol. 25, no. 4, pp. 331–335, 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1803.

Anexo I: Extrusão dos Compósitos

A Figura I. 1 demonstra os fusos da extrusora na qual foram produzidos os grãos dos compósitos. Nestes fusos verifica-se a existência das seguintes zonas ao longo do seu percurso: transporte, compressão, martelos, transporte, martelos, transporte e compressão.



Figura I. 1: Fusos da extrusora

Na Figura I. 2 é possível observar os mesmos fusos colocados em cima da respetiva câmara de modo a entender a que zona da câmara corresponde cada tipo de trabalho mecânico exercido aquando da produção do grão.



Figura I. 2: Fusos da extrusora na câmara

Na Figura I. 3 é possível observar o processo de extrusão do material à saída do prato de extrusão.

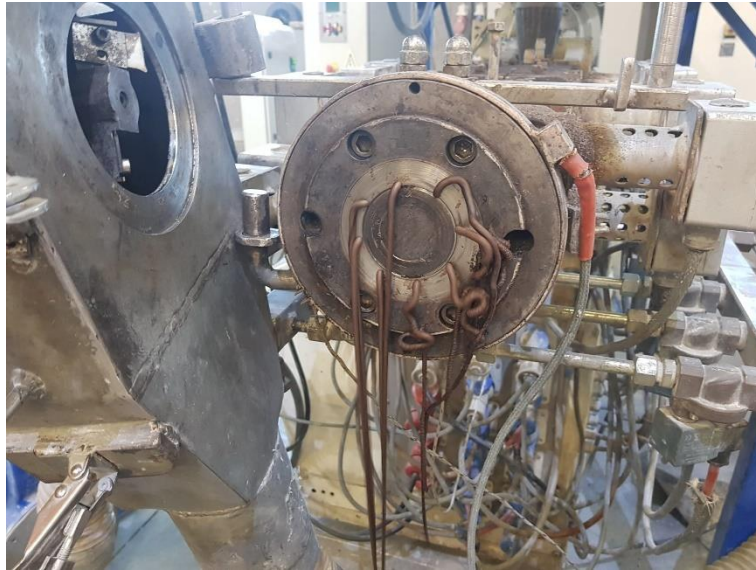


Figura I. 3: Prato de extrusão

O ventilador que proporciona o ar que leva o grão até à passadeira de arrefecimento está representado na Figura I. 4.



Figura I. 4: Ventilador da extrusora

De modo a arrefecer o grão produzido este passa pela passadeira da Figura I. 5, ao longo da qual é agitado e soprado com ar proveniente do ventilador.



Figura I. 5: Passadeira da extrusora

Apesar de ao longo do processo a passadeira se encontrar fechada e tapada por motivos de segurança, numa das paragens do processo foi possível proceder à abertura da mesma e captar a imagem da Figura I. 6, na qual se observa o grão parado no seu interior.



Figura I. 6: Material no interior da passadeira

Anexo II: Ensaio de Tração

Da Figura II. 1 à Figura II. 15 estão representados os gráficos obtidos diretamente dos ensaios de tração para todos os compósitos testados

PPcof0

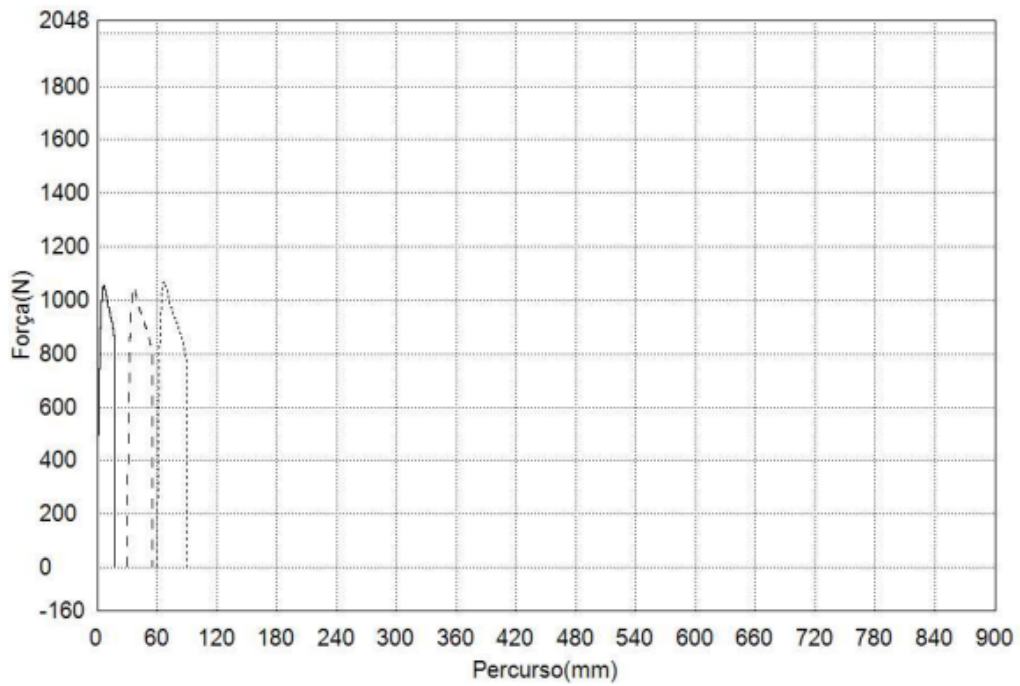


Figura II. 1: Tração PP com 0% BC

PPcof5

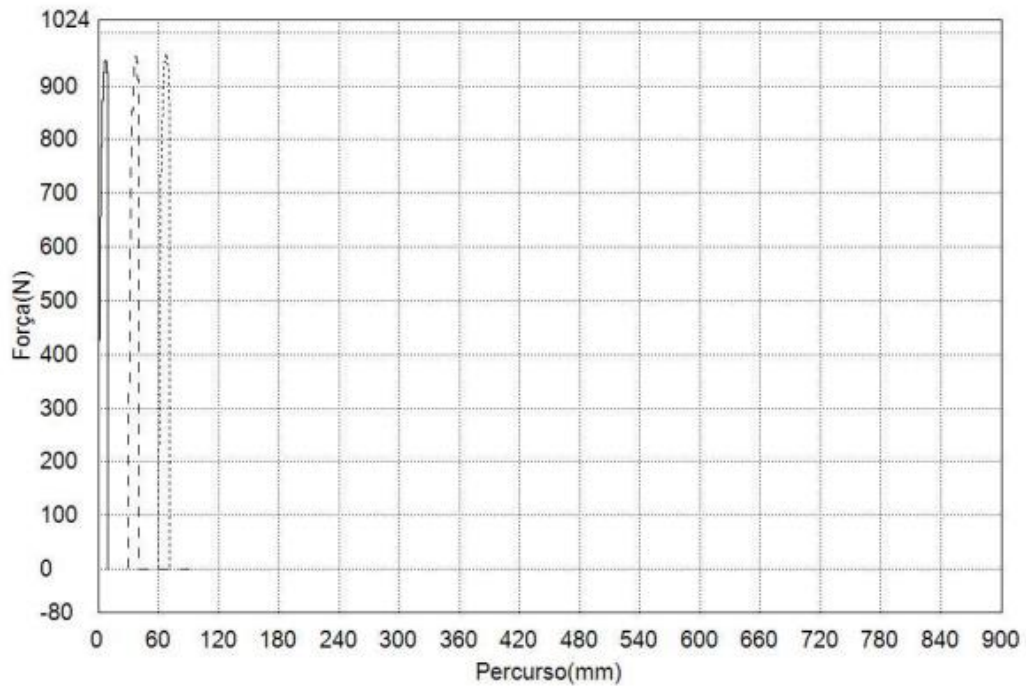


Figura II. 2: Tração PP com 5% BC

PPcof20

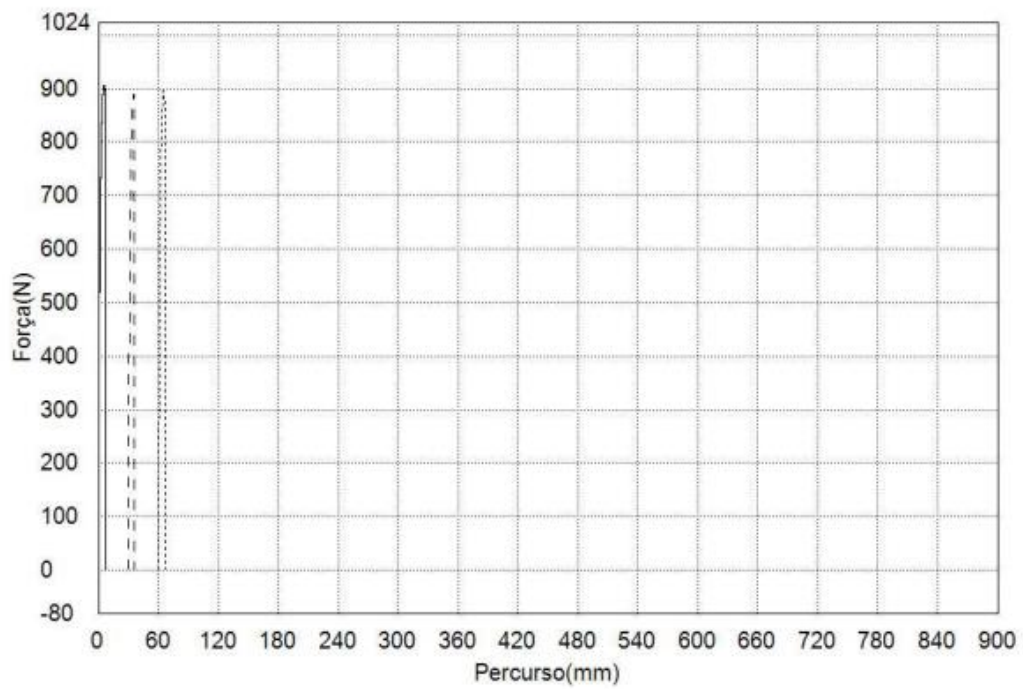


Figura II. 3: Tração PP com 20% BC

PPcof40

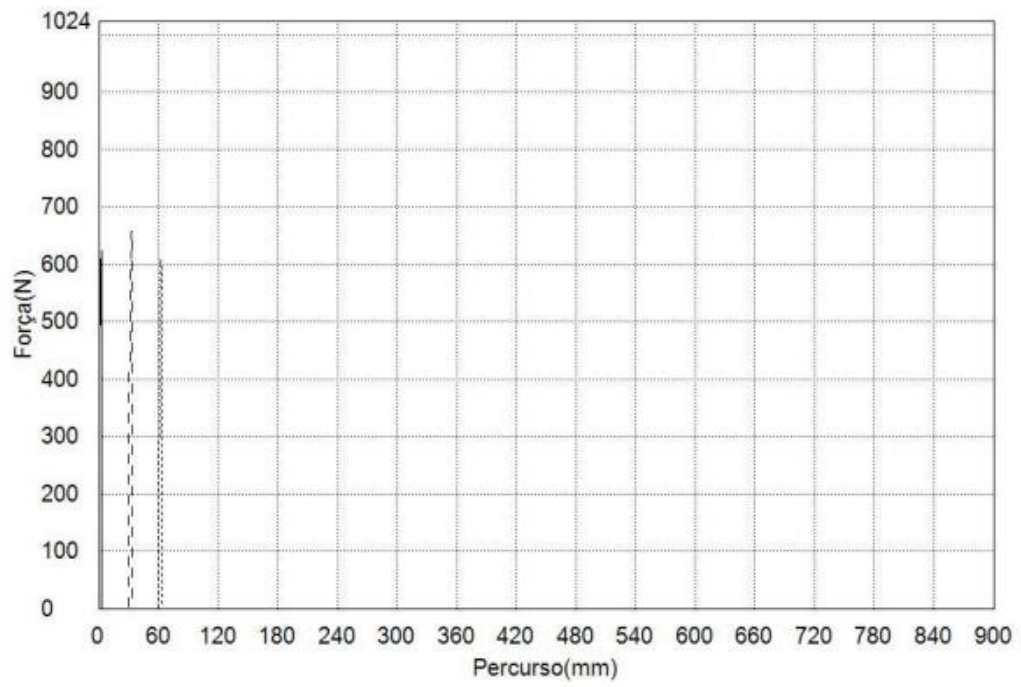


Figura II. 4: Tração PP com 40% BC

PBScof0

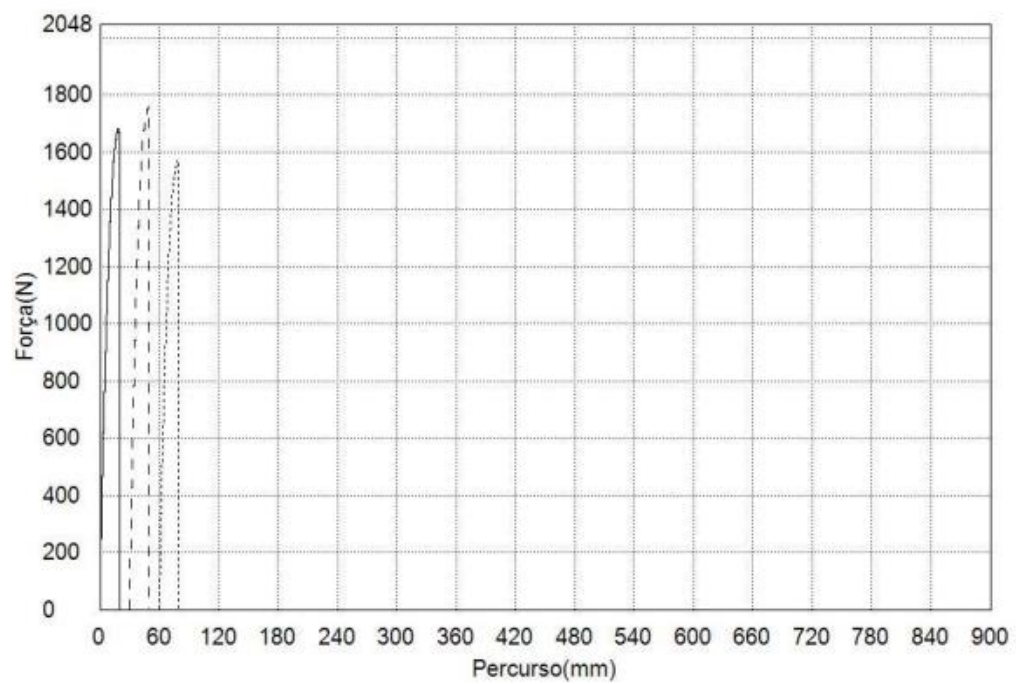


Figura II. 5: Tração PBS com 0% BC

PBScof5

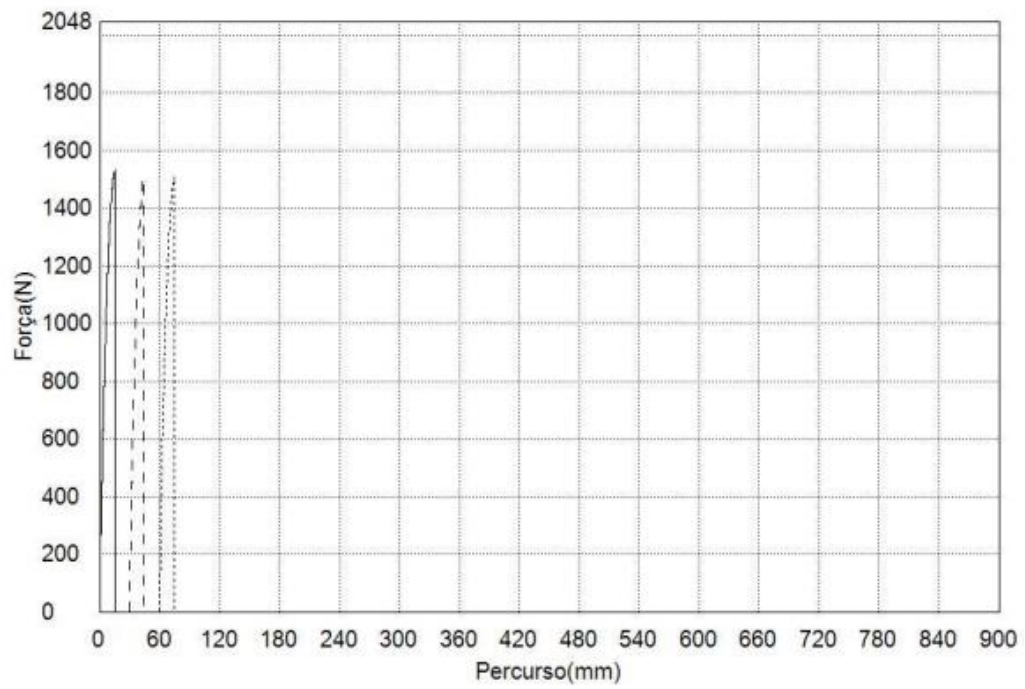


Figura II. 6: Tração PBS com 5% BC

PBScof20

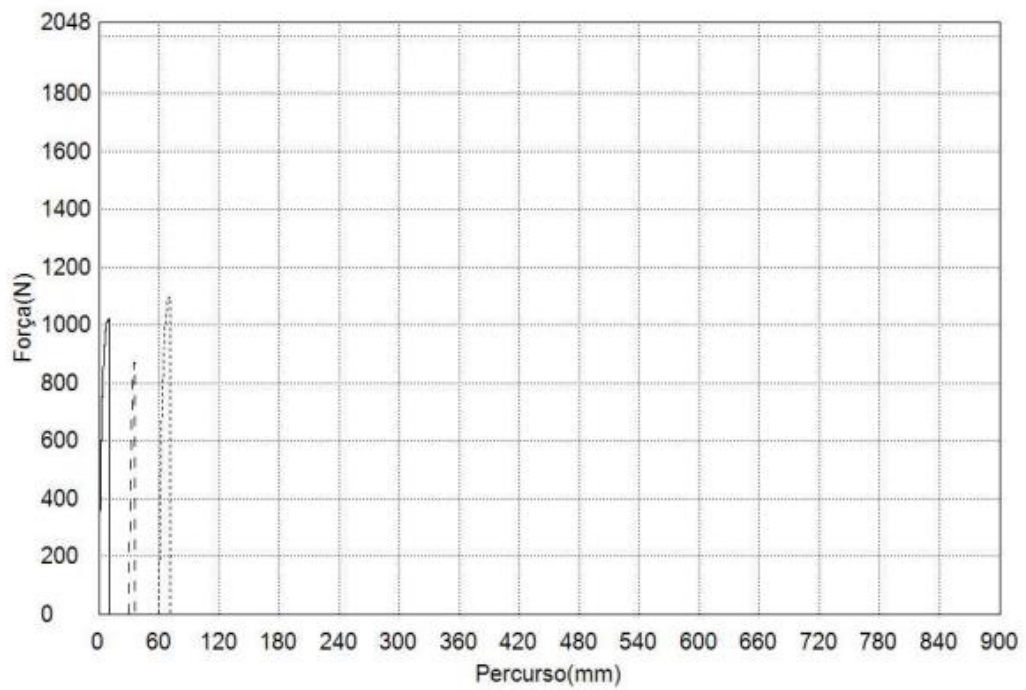


Figura II. 7: Tração PBS com 20% BC

PBScof40

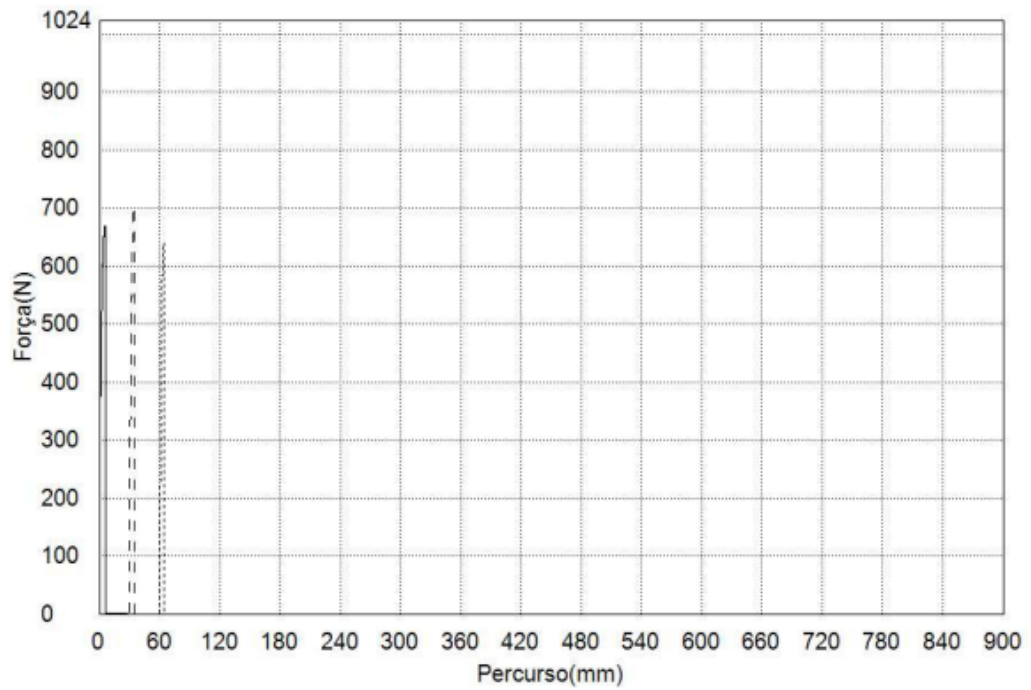


Figura II. 8: Tração PBS com 40% BC

PBATcof0

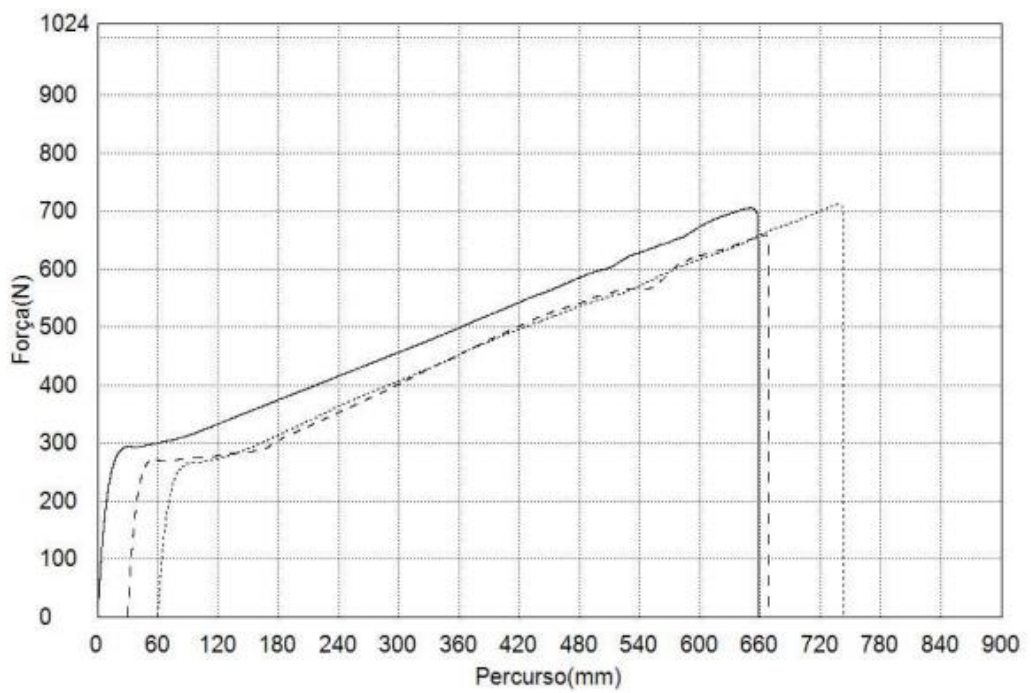


Figura II. 9: Tração PBAT com 0% BC

PBAT_{cof20}

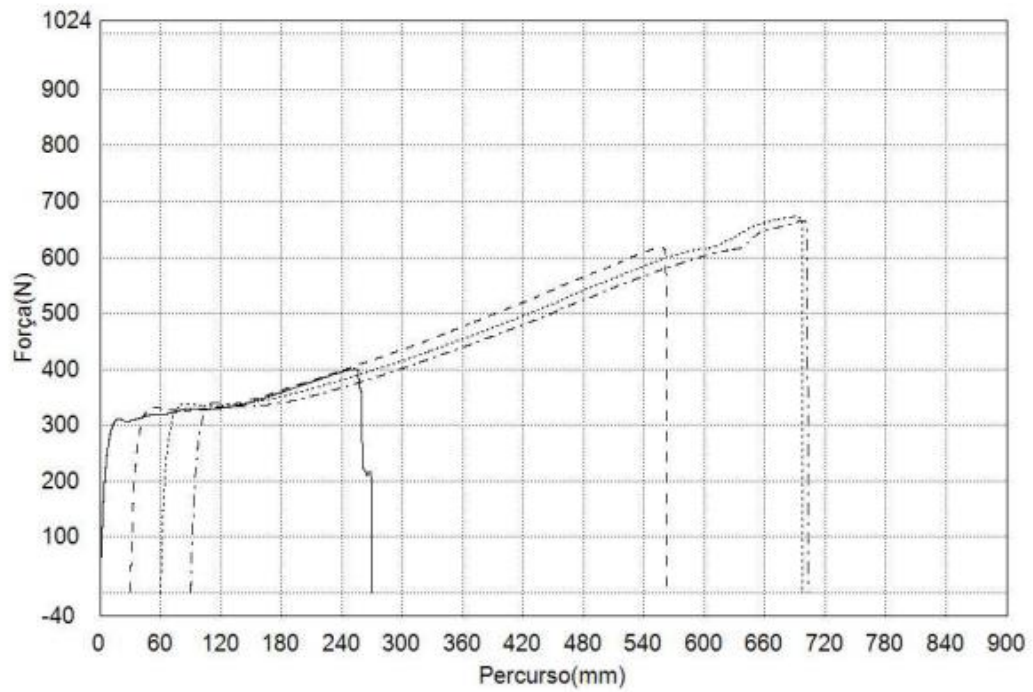


Figura II. 10: Tração PBAT com 20% BC

PBAT_{cof40}

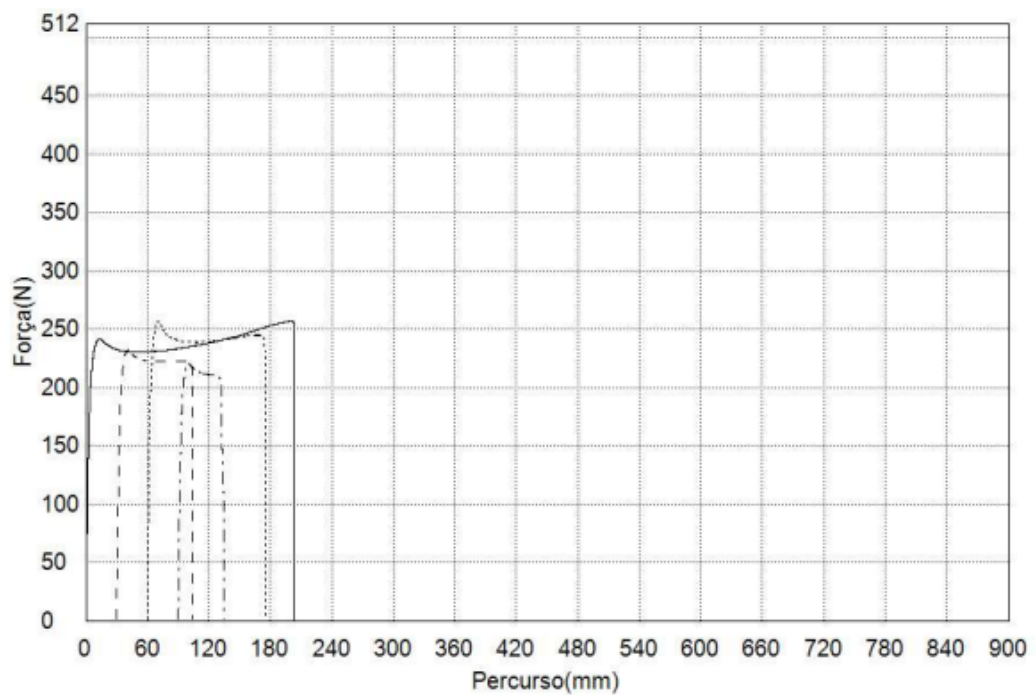


Figura II. 11: Tração PBAT com 40% BC

PBScof20gli5

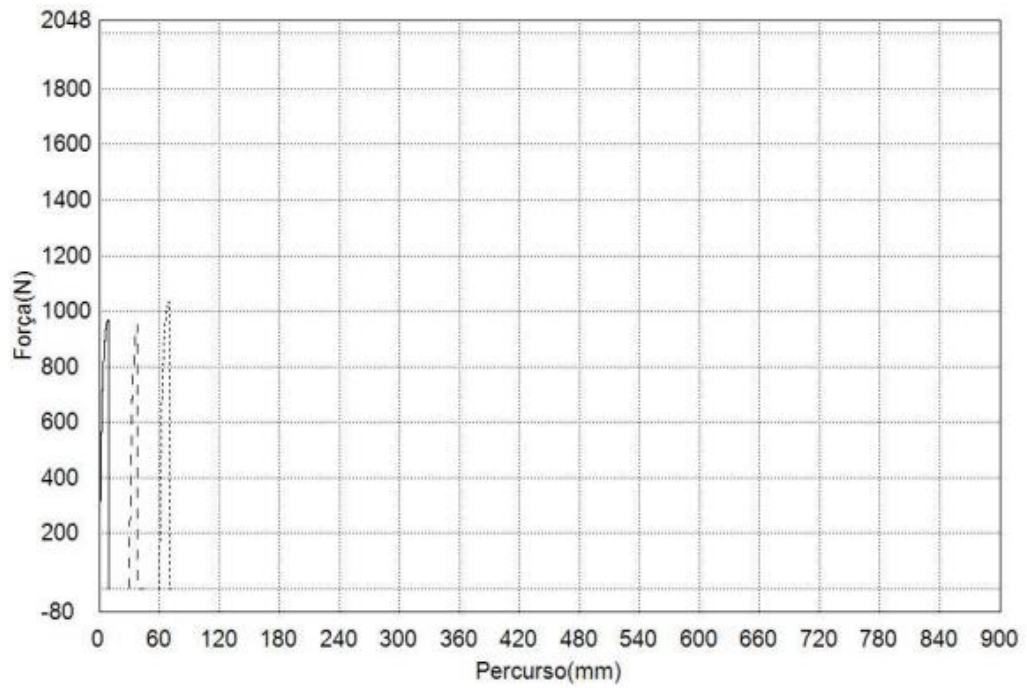


Figura II. 12: Tração PBS com 20% BC e 5% glicerol

PBScof20gli10

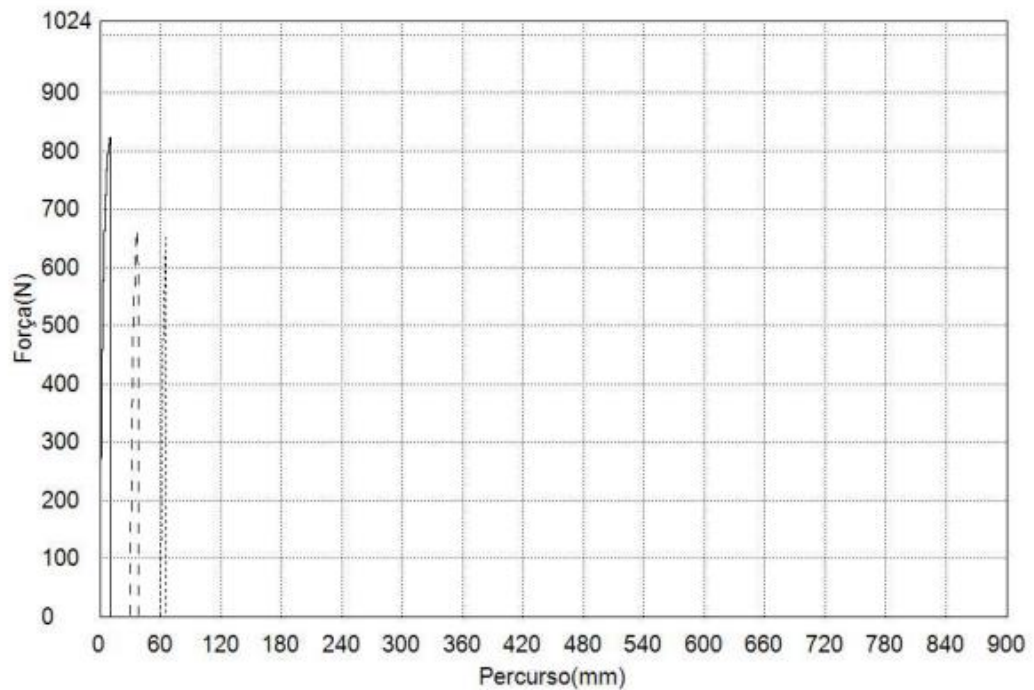


Figura II. 13: Tração PBS com 20% BC e 10% glicerol

PBScof20soja5

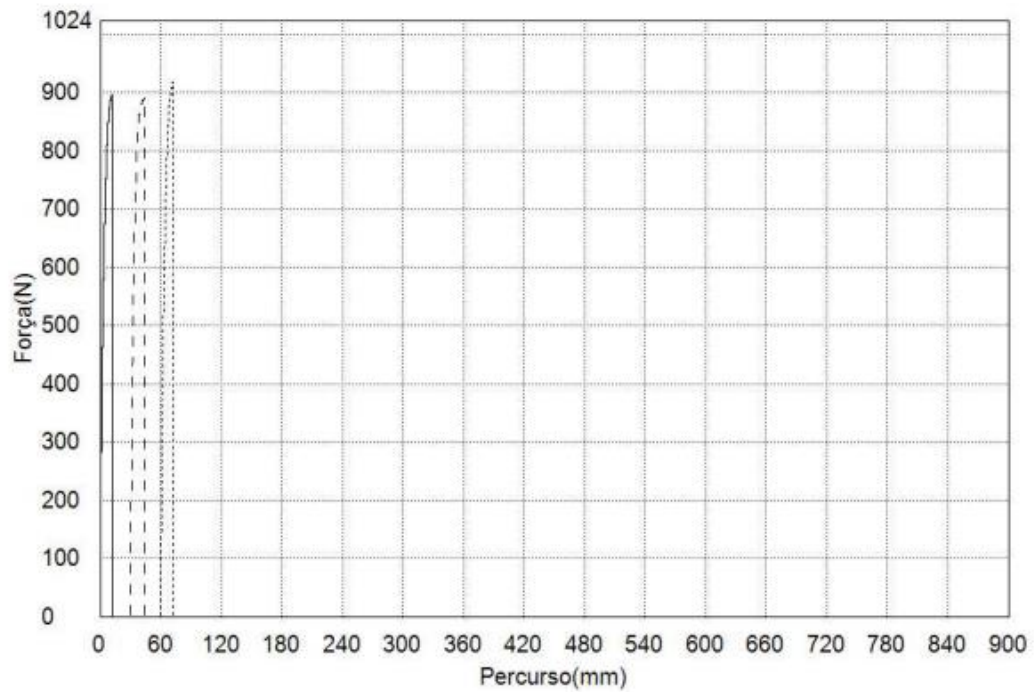


Figura II. 14: Tração PBS com 20% BC e 5% óleo soja

PBScof20soja10

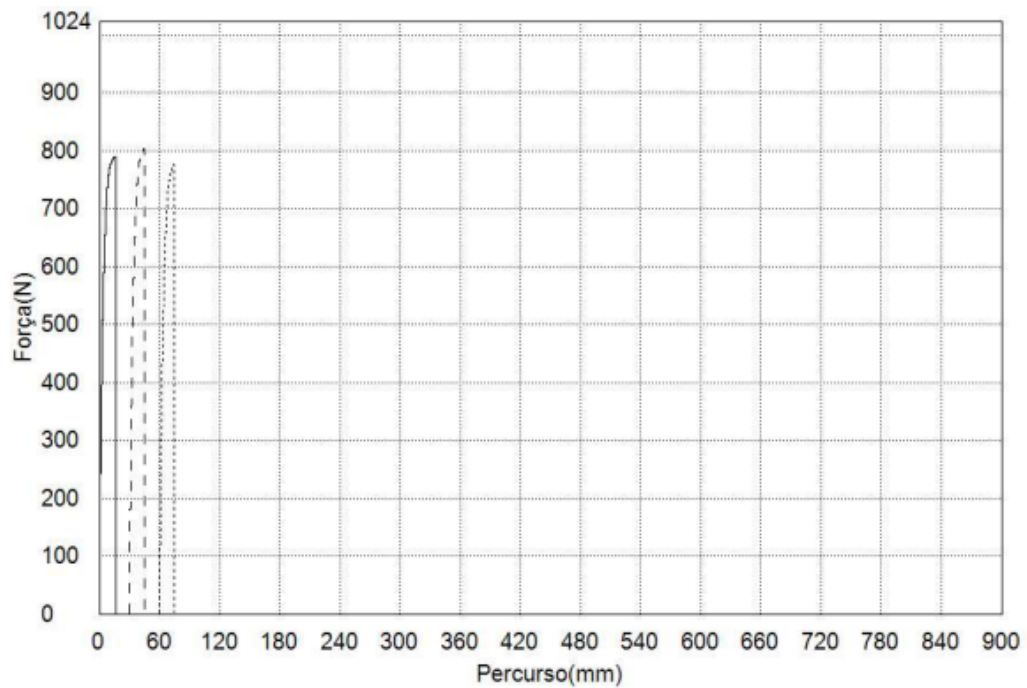


Figura II. 15: Tração PBS com 20% BC e 10% óleo soja

ANEXO III: Ensaios de Impacto

ENERGIA ABSORVIDA PP/PBS

Na Figura III. 1 e Figura III. 2 estão representados graficamente os valores de energia absorvida nos ensaios de impacto para os compósitos de PP e PBS.

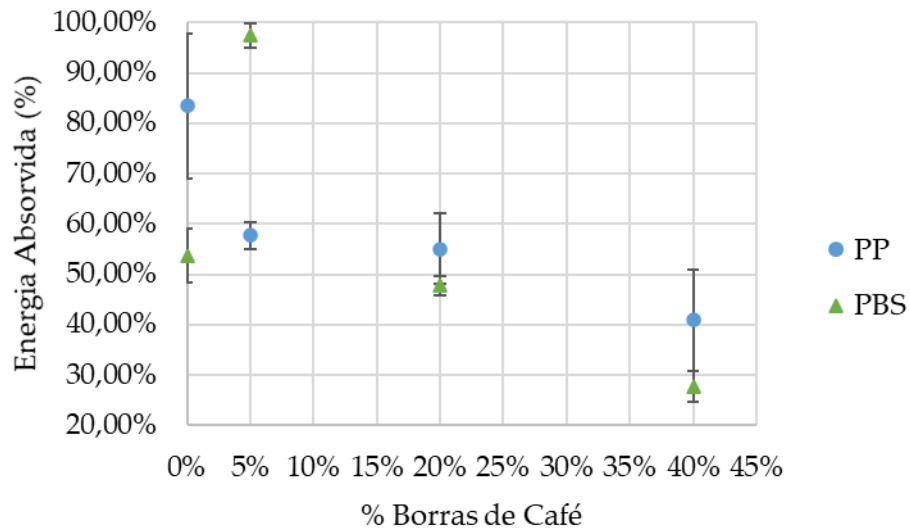


Figura III. 1: Energia absorvida PP/PBS em % ($\bar{x} \pm \sigma$)

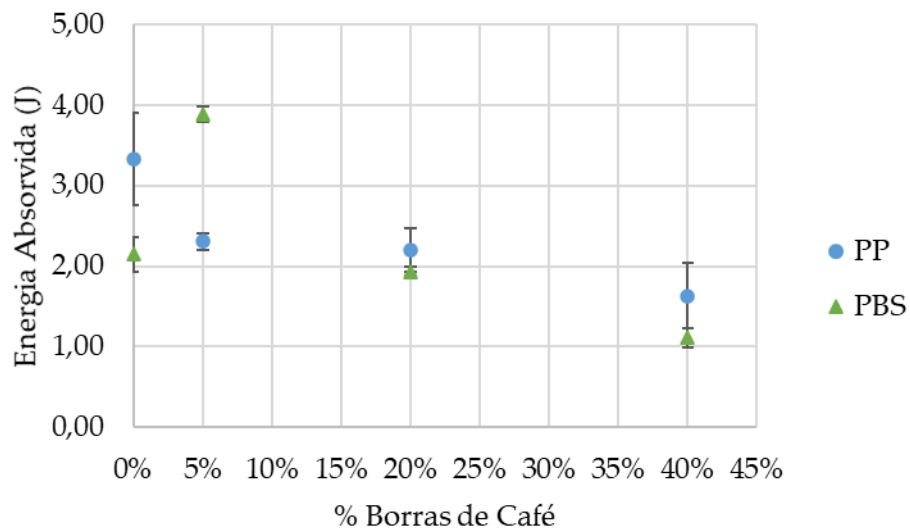


Figura III. 2: Energia absorvida PP/PBS em J ($\bar{x} \pm \sigma$)

ENSAIOS IMPACTO PBAT

Tal como foi mencionado, os valores obtidos nos ensaios de impacto com compósitos de PBAT não podem ser considerados. No entanto, os mesmos encontram-se representados na Tabela III. 1, Tabela III. 2 e Tabela III. 3 para os compósitos com 0%, 20% e 40% de borras de café.

Tabela III. 1: Impacto PBAT com 0% BC

PBAT _{cof0}			
	Abs. En. (%)	Re (kJ/m ²)	Energy (J)
1	20,06	20,03	0,80
2	39,22	39,18	1,57
3	26,27	26,24	1,05
\bar{X}	28,52	28,48	1,14
δ	7,98	7,98	0,32
Notas:			
Nenhum dos provetes quebrou			

Tabela III. 2: Impacto PBAT com 20% BC

PBAT _{cof20}			
	Abs. En. (%)	Re (kJ/m ²)	Energy (J)
1	45,76	45,70	1,83
2	50,05	49,98	2,00
3	46,34	46,30	1,85
\bar{X}	47,38	47,33	1,89
δ	1,90	1,89	0,08
Notas:			
Nenhum dos provetes quebrou			

Tabela III. 3: Impacto PBAT com 40% BC

PBAT _{cof40}			
	Abs. En. (%)	Re (kJ/m ²)	Energy (J)
1	48,53	48,48	1,94
2	34,77	34,74	1,39
3	45,70	45,63	1,83
\bar{X}	43,00	42,95	1,72
δ	5,93	5,92	0,24
Notas:			
Nenhum dos provetes quebrou			

ENERGIA ABSORVIDA PBScof20 COM PLASTIFICANTES

A Figura III. 3 e Figura III. 4 representam os valores de energia absorvida nos ensaios de impacto realizados aos compósitos com plastificantes.

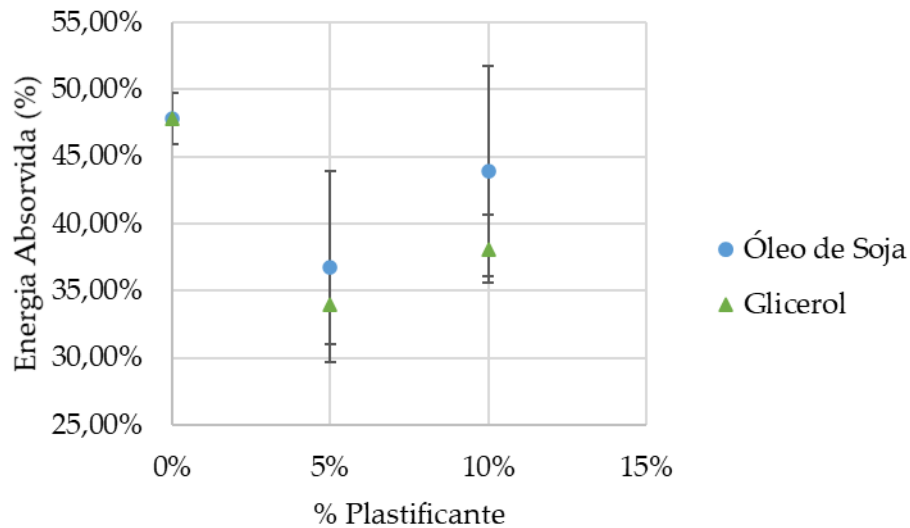


Figura III. 3: Energia absorvida PBScof20 em % ($\bar{x} \pm \sigma$)

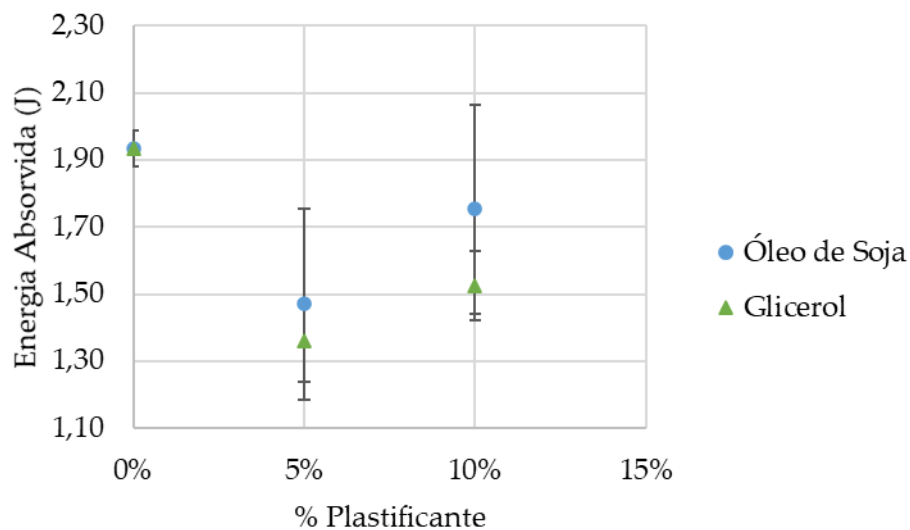


Figura III. 4: Energia absorvida PBScof20 em J ($\bar{x} \pm \sigma$)



2021

LOREDANA ARSENI

Valorização de Resíduos Provenientes de Café Através da Sua
Incorporação em Compósitos Poliméricos