



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS

Karina Vieira

**Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando
poli(ácido lático) e borra de café**

Joinville
2021

Karina Vieira

**Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando
poli(ácido lático) e borra de café**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.

Coorientador: Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD

Joinville

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vieira, Karina

Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando poli(ácido lático) e borra de café / Karina Vieira ; orientador, Claudimir Antonio Carminatti, coorientador, Hazim Ali Al-Qureshi, 2021.
102 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Biocompósito. 3. Poli(ácido lático). 4. Borra de café. 5. Evaporação de solvente. I. Carminatti, Claudimir Antonio . II. Al Qureshi, Hazim Ali . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV. Título.

Karina Vieira

Síntese e caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando poli(ácido lático) e borra de café

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Daniela Becker, Dra.
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Alexandre Mikowski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Wagner Maurício Pachekoski, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr.
Orientador

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD
Coorientador

Joinville, 2021.

Dedico esse trabalho ao meu querido amigo José Paulo Mina (*in memoriam*), uma eterna fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar coragem para alterar meu percurso profissional e ingressar no ambiente acadêmico, por me manter perseverante e, principalmente, saudável para continuar essa jornada, especialmente durante a pandemia de COVID-19.

Aos meus pais, Pedro Paulo e Santelina, por sempre acreditarem nos meus sonhos e me apoiarem em todas decisões. Aos meus irmãos, Raphael e Heloisa, por suas contribuições a essa pesquisa.

Ao professor Claudimir Antonio Carminatti, por compartilhar sua bagagem intelectual de maneira solícita, bem como por todo tempo e paciência dedicados à orientação dessa dissertação. Agradeço também ao coorientador, professor Hazim Ali Al-Qureshi.

Aos membros da UFSC Joinville, os ex-coordenadores do Programa de Pós-graduação de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PPGESE), Alexandre Garro Brito e Diego dos Santos Greff, à amiga e colega na Secretaria de Pós-graduação, Gislaine Palmeira da Silva, ao professor Gabriel Benedet Dutra e ao engenheiro Rubens Henrique da Silva Souza.

Ao colega da UFSC Florianópolis, Leandro Guarezi Nandi, técnico de laboratório da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pela agilidade na execução e auxílio na análise dos ensaios de FTIR e DSC.

Aos membros da UDESC Joinville, professoras Daniela Becker e Marilena Valadares Folgueras, e estudantes do Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PGCEM) Fabio Andres Silva Vega, Ricardo Barnasky e Kelvin Masakazu Kuroki Iwasaki. Sou grata também pela infraestrutura do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CMU/CCT/UDESC).

Aos amigos pelo apoio prestado durante esse mestrado e, em especial, a Geison Guimarães Claumann, pelo suporte tecnológico durante a execução desse trabalho, intensificado durante o período de quarentena.

À psicoterapeuta, Daisy Elisabeth Rost Gassenferth, por me informar da existência de um programa de pós-graduação em engenharia na UFSC Joinville - muito antes de eu pensar em ser servidora desta instituição - e por todo suporte ao longo dessa caminhada.

À Maggie e à Princesa, que me ajudaram a manter a rotina e preservar o equilíbrio emocional durante esse período de isolamento social.

Por fim, agradeço a todos os professores, técnicos, alunos e colaboradores terceirizados da UFSC Joinville que contribuíram direta ou indiretamente com o desenvolvimento desta dissertação.

That's my way and I go

Esse é meu caminho nele eu vou

Eu gosto de pensar que a luz do sol

Vai iluminar o meu amanhecer

Mas se na manhã o sol não surgir

Por trás das nuvens cinzas tudo vai mudar

A chuva abraçará e o berço vai abrir

A luz de um novo dia sempre vai estar

Pra clarear você

Pra iluminar você

Pra proteger

Pra inspirar

E alimentar você.

(Edi Rock, 2012)

RESUMO

A substituição dos polímeros sintéticos convencionais por polímeros biodegradáveis tem sido pesquisada por ser uma alternativa para reduzir impactos ambientais. A utilização de biopolímeros também se mostra promissora por minimizar a dependência de derivados do petróleo. Entre esses materiais sustentáveis, destaca-se o poli(ácido lático) (PLA) que, além de ser proveniente de recursos renováveis, é biodegradável. O café é a segunda bebida mais consumida no mundo e gera grande quantidade de borra, posteriormente descartada em aterros sanitários. Entretanto, a borra de café (BC) é um composto natural com grande potencial para a fabricação de compósitos, pois é constituída de diversas substâncias que lhe conferem propriedades funcionais, como a celulose e lignina. Com foco na produção sustentável, este trabalho objetivou produzir e caracterizar materiais compósitos biodegradáveis de PLA e BC, utilizando a técnica de evaporação de solvente. Foram produzidos compósitos utilizando PLA como matriz e a BC como reforço nas concentrações de 5%, 10%, 15% e 20%. Foram determinadas as propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos produzidos. Em relação à densidade, os compósitos produzidos exibiram uma diminuição com a crescente adição das cargas de BC, ficando muito próximos aos valores estimados teoricamente. Já a absorção de água dos compósitos foi proporcional à quantidade de reforço incorporado à matriz polimérica, devido a maior absorção de umidade por cargas naturais como a BC, que aceleram a biodegradação do material. A análise visual realizada após o ensaio de absorção mostrou mudanças na coloração e na forma das amostras. A análise por FTIR mostrou que após a adição das cargas, houve introdução bem-sucedida da BC na matriz do polímero. Os resultados de análise térmica mostraram que a inclusão da BC provocou uma redução média de 8 °C nos valores da T_g , sugerindo ação plastificante das partículas nas cadeias do PLA. A T_{cc} diminuiu em 13%, demonstrando que a BC atuou como agente nucleante durante o resfriamento do material. A T_m não foi alterada, mas houve o aparecimento de duplo pico endotérmico, evidenciando a coexistência de duas estruturas cristalinas do PLA. Os ensaios mecânicos mostraram que o aumento do conteúdo de partículas de BC tornou as amostras mais frágeis e rígidas que o material puro. A análise por MEV mostrou que a morfologia da superfície foi alterada com a adição da BC. Já a análise da seção transversal mostrou a presença de grandes espaços vazios e que a BC estava distribuída de forma desigual na matriz. Os resultados demonstraram que o material desenvolvido pode ser utilizado como um importante aliado na redução dos impactos ambientais decorrentes da produção e descarte de plásticos, principalmente daqueles que possuem curto ciclo de vida, como embalagens de cosméticos e de alimentos, entre outros. Considerando que este compósito reaproveita resíduos sólidos como carga, contém matriz sintetizada a partir de fontes renováveis e é biodegradável, pode-se concluir que está perfeitamente alinhado ao conceito de desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: Biocompósito. Poli(ácido lático). Borra de café. Evaporação de solvente. Sustentabilidade.

ABSTRACT

The replacement of conventional synthetic polymers by biodegradable polymers has been researched as an alternative to reduce environmental impacts. The adoption of bio-based polymers is also promising, since it minimizes the dependency on petroleum derivatives. The poly (lactic acid) (PLA) stands out among these sustainable materials. Besides being from renewable resources, it is also biodegradable. Coffee is the second most consumed beverage in the world and generates large amounts of waste, which will later be discarded in landfills. However, spent coffee ground (SCG) is a natural by-product presenting a high potential for composites manufacturing, since it is composed by particles which yield functional properties, such as cellulose and lignin. This essay aimed to produce and characterize biodegradable composite materials of PLA and SCG focusing on sustainable production, applying the solvent casting technique. Composites were produced using PLA as matrix and SCG as reinforcement, in concentrations of 5%, 10%, 15% and 20%. Composites showed a decrease in the density, increasing the concentration of SCG, being very close to the theoretically estimated values. The water absorption of the composites was proportional to the amount of residue incorporated in the polymeric matrix, due to the greater moisture absorption by SCG. SCG is a natural load which accelerates the biodegradation of the material. A visual analysis carried out after the absorption test revealed changes in colour and shape. FTIR analysis showed that after adding fillers, SCG was successfully introduced into the polymer matrix. The thermal analysis results showed that adding SCG caused an average reduction of 8 °C in the T_g values, suggesting the plasticizing action of the particles in the PLA chains. The T_{cc} decreased 13%, showing that SCG acted as a nucleating agent during the material's cooling. The T_m was not altered, but there was the appearance of a double endothermic peak, showing the coexistence of two crystal structures of PLA. Mechanical tests showed that increasing the content of SCG, led to samples more brittle and stiffer than the pure material. SEM analysis showed that the surface morphology was altered with the addition of SCG. The cross-sectional analysis showed the presence of large empty spaces and unevenly SCG distributed within the matrix. The results demonstrated that the developed material can be used as an important ally in the reduction of environmental impacts resulting from the production and disposal of plastics, especially those presenting a short life cycle, such as packaging for cosmetics and food, among others. Considering that this composite reuses solid waste as a filler, it contains a matrix synthesized from renewable sources and is biodegradable. It can be concluded that it is perfectly aligned with the concept of sustainable development.

Keywords: Biocomposite. Poly (lactic acid). Spent coffee grounds. Solvent casting. Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.....	21
Figura 2 - Classificação dos polímeros biodegradáveis por fonte de obtenção.....	24
Figura 3 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes	25
Figura 4 - Esquema do desenvolvimento sustentável.....	26
Figura 5 - Estrutura química do monômero de Poli(Ácido Lático) ou Polilactídeo (PLA).	27
Figura 6 - Estruturas químicas para o L-ácido lático e o D-ácido lático.	28
Figura 7 - Comparação das temperaturas de transição vítrea e ponto de fusão do PLA com outros termoplásticos.....	30
Figura 8 - Evolução do Consumo Interno de Café no Brasil.	36
Figura 9 - Etapas da elaboração do café solúvel.	38
Figura 10 - (a) Café produzido pelo método <i>spray dried</i> ; (b) Café aglomerado; (c) Café <i>Freeze dried</i> / Liofilizado.	39
Figura 11 - (a) Extrato de café; (b) Óleo de café verde.....	39
Figura 12 - Poli(ácido lático).....	47
Figura 13 - Borra de café seca e peneirada.....	48
Figura 14 - Poli(ácido lático) puro em dissolução.....	49
Figura 15 - Mistura em agitação (a), solução em placa (b).	50
Figura 16 - Representação das etapas de obtenção do compósito PLA/BC.....	50
Figura 17 - Equipamento utilizado na determinação da densidade dos materiais.....	51
Figura 18 - Filme de poli (ácido lático) puro produzido utilizando o método de evaporação de solvente (Amostra C01). Superfície (a) superior e (b) inferior.	55
Figura 19 - Compósitos PLA/BC contendo 5, 10, 15 e 20% de borra de café produzidos utilizando o método de evaporação de solvente. Superfície (a) superior e (b) inferior.....	55
Figura 20 - Compósitos PLA/BC contendo 30 e 40% de borra de café produzidos utilizando o método de evaporação de solvente. Superfície (a) superior e (b) inferior.....	56
Figura 21 - Comparativo entre a densidade estimada e a densidade medida para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.	58
Figura 22 - Variação de massa devido à absorção de água para o PLA e seus compósitos.....	59
Figura 23 - Análise visual de três amostras do PLA puro (superior: antes; inferior: após 14 dias).	60
Figura 24 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 5% (superior: antes; inferior: após 14 dias).	61
Figura 25 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 10%.....	61
Figura 26 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 15% (superior: antes; inferior: após 14 dias).	61

Figura 27 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 20% (superior: antes; inferior: após 14 dias).....	62
Figura 28 - Espectro de FTIR do PLA puro.	63
Figura 29 - Espectro de FTIR da borra de café.	64
Figura 30 - Espectros de FTIR do PLA puro e seus compósitos.....	65
Figura 31 - Principais transições térmicas do PLA puro.....	67
Figura 32 - Comparativo da análise de DSC entre PLA puro e os compósitos PLA/BC (segundo aquecimento).....	68
Figura 33 - Corpos de prova dos compósitos PLA/BC para o ensaio de caracterização mecânica de tração.....	71
Figura 34 - Ensaio mecânico de tração para o PLA puro e os compósitos PLA/BC com diferentes concentrações.....	72
Figura 35 - Comparação do módulo de elasticidade do PLA puro e os compósitos PLA/BC.....	74
Figura 36 - Tensão de ruptura para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.....	75
Figura 37 - Alongamento até ruptura para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.....	75
Figura 38 - Micrografias do PLA puro e distribuição de BC na seção transversal dos compósitos PLA/BC: (a) e (b) PLA puro, (c) e (d) BC 5%, (e) e (f) BC 10%, (g) e (h) BC 15%, (i) e (j) BC 20%.....	78
Figura 39 - Micrografias do PLA puro e de seus compósitos: à esquerda a superfície das amostras, no centro e à direita a seção transversal dos filmes rompidos no ensaio de resistência à tração. (a), (b) e (c) PLA puro, (d), (e) e (f) BC 5%, (g), (h) e (i) BC 10%, (j), (k) e (l) BC 15%, (m), (n) e (o) BC 20%.....	79
Figura 40 - Espectro do compósito PLA/BC5%.	96
Figura 41 - Espectro do compósito PLA/BC10%.	96
Figura 42 - Espectro do compósito PLA/BC15%.	97
Figura 43 - Espectro do compósito PLA/BC20%.	97
Figura 44 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC5%.....	98
Figura 45 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC10%.....	98
Figura 46 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC15%.....	99
Figura 47 - Principais transições térmicas do compósito de PLA/BC20%.	99
Figura 48 - Força versus deformação do PLA puro (CP04).....	100
Figura 49 - Força versus deformação do PLA/BC5% (CP01).	101
Figura 50 - Força versus deformação do PLA/BC10% (CP03).	101
Figura 51 - Força versus deformação do PLA/BC15% (CP04).	102
Figura 52 - Força versus deformação do PLA/BC20% (CP04).	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Potencial de substituição dos polímeros convencionais pelos biobaseados.....	23
Quadro 2 - Possíveis aplicações da BC.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PLA e de outros polímeros biodegradáveis.....	32
Tabela 2 - Composição química da borra de café.	41
Tabela 3 - Propriedades físicas e térmicas da borra de café.....	41
Tabela 4 - Propriedades do poli(ácido lático) Ingeo 3001D.....	47
Tabela 5 - Nomenclatura e composição dos compósitos PLA/BC produzidos.....	49
Tabela 6 - Densidade estimada dos compósitos PLA/BC.	57
Tabela 7 - Resultados para a densidade dos compósitos PLA/BC.....	57
Tabela 8 - Atribuição de número de onda de FTIR do PLA.	63
Tabela 9 - Regiões mais relevantes do FTIR do PLA puro e dos compósitos PLA/BC.	65
Tabela 10 - Principais resultados retirados das curvas DSC das amostras.....	69
Tabela 11 - Espessura média (em mm) dos CPs do PLA puro (C01) e dos compósitos PLA/BC contendo 5% (C02), 10% (C03), 15% (C04) e 20% (C05) de borra de café.	71
Tabela 12 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.	73
Tabela 13 - Intervalos de tensão utilizados para cálculo do módulo de elasticidade.	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIC	Associação Brasileira da Indústria de Café
ABICS	Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASM	Do inglês: <i>International the Materials Information Society</i>
ASTM	Do inglês: American Society for Testing and Materials
BC	Borra de café
CECAFE	Conselho dos Exportadores de Café do Brasil
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CP	Corpo de Prova
DSC	Do inglês: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FDM	Do inglês: <i>Fused Deposition Modeling</i>
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis</i>
HIPS	Do inglês: <i>High Impact Polystyrene</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
OIC	Organização Internacional do Café
PA	Poliamida (<i>Nylon</i>)
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PBT	Poli(butileno tereftalato)
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PEA	Poli(éster amida).
PE-HD	Polietileno de Alta Densidade
PE-LD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Poli(etileno tereftalato)
PGA	Poli(ácido glutâmico)
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHB	Polihidroxibutirato
PHB/HHx	Poli(hidroxibutirato-hidroxihexanoato)

PHBV	Poli(hidroxi-butilato-co-valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PTMAT	Poli(tetrametileno adipato tereftalato)
PTT	Poli(tereftalato de trimetileno)
PVA	Acetato de polivinila
PVC	Cloreto de Polivinila
PVDC	Poli(cloreto de vinilideno)
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

x_c	Fração em massa da carga
x_p	Fração em massa do polímero
ε_f	Deformação final
ε_i	Deformação inicial
ρ_c	Densidade da carga
ρ_p	Densidade do polímero
σ_f	Tensão final
σ_i	Tensão inicial
ΔH^0	Entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio
ΔH_m	Entalpia de fusão
E	Módulo de elasticidade
M_f	Aumento de massa percentual
M_i	Massa inicial
M_m	Massa média
T_{cc}	Temperatura de Cristalização a Frio
T_g	Temperatura de Transição Vítreá
T_m	Temperatura de Fusão
X_c	Grau de Cristalinidade
®	Marca registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	20
2.2	POLIMEROS BIOBASEADOS E BIODEGRADÁVEIS	22
2.3	POLI(ÁCIDO LÁTICO)	27
2.3.1	Produção do PLA.....	28
2.3.2	Propriedades do PLA	29
2.3.3	Degradabilidade, Biodegradabilidade e Reciclabilidade	33
2.4	O CAFÉ	35
2.4.1	Produção e consumo de café no Brasil e no mundo.....	35
2.4.2	Café solúvel.....	37
2.4.3	Borra do café: composição, extração e perspectivas para utilização	40
2.5	ESTADO DA ARTE DOS COMPÓSITOS PLA/BC	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	MATERIAIS.....	47
3.2	MÉTODOS	48
3.2.1	Preparação dos compósitos PLA/BC	48
3.2.2	Caracterização das amostras	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	COMPÓSITOS PLA/BC	55
4.2	DENSIDADE	57
4.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	58
4.4	ANÁLISE VISUAL.....	60
4.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	62
4.6	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL.....	66
4.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PLA/BC.....	70
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	77
5	CONCLUSÕES	82
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84

1 INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos convencionais, produzidos a partir de derivados do petróleo, são amplamente utilizados pela sociedade devido as suas características de baixo peso específico (leveza), não toxicidade, elevada resistência mecânica e baixos custos de produção e processamento (JAMSHIDIAN et al., 2010; JONG-WHAN; HWAN-MAN; CHANG-SIK, 2013). Todavia, esses polímeros são rapidamente descartados e, por não serem biodegradáveis, seu acúmulo gera grandes volumes, reduzindo a vida útil de aterros sanitários e prejudicando sistemas de drenagem pluvial (CARRASCO et al., 2010).

A substituição dos polímeros sintéticos tradicionais por polímeros biodegradáveis tem atraído a atenção de pesquisadores por ser uma alternativa para a redução dos impactos ambientais (PARIZE, 2016). Além disso, a utilização de polímeros de base biológica também se mostra promissora por reduzir a dependência de combustíveis fósseis (BABU; OCONNOR; SEERAM, 2013). Essas características enquadram os polímeros biobaseados e os biodegradáveis como materiais sustentáveis¹. Nesse contexto, destaca-se o Poli (Ácido Lático) (PLA) que, além de ser derivado de recursos renováveis, é biodegradável.

Comercializado em nível mundial, o PLA possui propriedades comparáveis aos termoplásticos sintéticos. Suas propriedades básicas situam-se entre as do Poliestireno (PS) e as do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET), podendo ser utilizado em diversas aplicações, como em embalagens, têxteis, biomédicas e automotivas (PRADELLA, 2006; GONZÁLEZ-LÓPEZ et al., 2018). Embora seja um polímero biobaseado ecológico com excelente biocompatibilidade, processabilidade e menor dependência energética, o PLA também apresenta determinadas limitações em seu uso, como sua baixa deformação plástica e taxa de biodegradação lenta em comparação com outros polímeros de base biológica (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Assim, a mistura desses polímeros com outros materiais aparece como alternativa para superar as suas desvantagens.

O café é a segunda bebida mais consumida no mundo, perdendo apenas para o chá (AZEVEDO, 2007; OLIVEIRA, 2016). Todo esse consumo gera grande quantidade de Borra de Café (BC) que, em sua maioria, é descartada em aterros sanitários de grandes centros urbanos. A borra de café é composta de partículas constituídas principalmente de celulose, hemicelulose e lignina, o que lhe confere propriedades funcionais, como capacidade de retenção de água, retenção de óleo, atividade emulsificante, estabilizante de emulsões e potencial

¹Conforme definição da IUPAC (2020), são produtos fabricados com processos de redução de energia, os materiais são derivados de fontes sustentáveis, ou a pegada de carbono do material é reduzida.

antioxidante (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018) Além de suas propriedades funcionais, a BC tem sido estudada como adsorvente e como carga e aditivo em compósitos poliméricos.

Os compósitos de PLA e BC podem ser obtidos por diversas técnicas de processamento, como por exemplo, injeção, extrusão, mistura por fusão, prensagem, moagem, moldagem por compressão, por sopro, termoformação, fiação de fibra, impressão 3D, evaporação de solvente, entre outras (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; JAMSHIDIAN et al., 2010). Além disso, é comum a combinação de diferentes técnicas para a obtenção do material.

Pesquisas demonstram que a combinação de PLA com BC melhora a biodegradabilidade da matriz, sendo que o grau de degradação é maior à medida que se aumenta o conteúdo de borra de café (CHIN-SAN, 2015). Sob esse aspecto, pode-se dizer que a adição de BC amplia a gama de aplicações do PLA, uma vez que levará menos tempo para se decompor no meio ambiente após o descarte, podendo assim ser utilizado na produção de copos, talheres, pratos, embalagens para alimentos, cosméticos, aditivos automotivos, artigos para agricultura, filamentos para impressão 3D, entre outras.

Desta forma, a proposta deste trabalho foi preparar um material composto de PLA reforçado com diferentes concentrações de BC utilizando o método de evaporação de solvente (*solvent casting*). Os compósitos PLA/BC produzidos terão determinadas suas propriedades físicas densidade e absorção de água e uma análise visual será realizada. Serão caracterizadas as propriedades estruturais e as temperaturas de transição vítrea, de cristalização a frio e de fusão, além da cristalinidade. Por fim, serão determinadas as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, tensão máxima, deformação na tensão máxima, tensão de ruptura e deformação até ruptura) e a morfologia dos compósitos será analisada. Espera-se que a introdução da borra de café no PLA não provoque grandes modificações nas propriedades mecânicas em relação ao polímero puro, mas que favoreça a degradação deste material, permitindo a utilização do compósito PLA/BC como substituto biodegradável de polímeros sintéticos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da adição de diferentes concentrações de borra de café nas propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas do poli(ácido láctico).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a incorporação de diferentes concentrações de borra de café no poli(ácido láctico);
- Obter a densidade dos compósitos produzidos usando o método de impulsão de Archimedes para sólidos, comparando com a densidade teórica;
- Analisar a absorção de água do material composto e realizar a análise visual antes e após o ensaio;
- Caracterizar as propriedades químicas e térmicas dos compostos PLA/BC utilizando as técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- Determinar as propriedades mecânicas módulo de elasticidade, tensão máxima, deformação na tensão máxima, tensão de ruptura e deformação até ruptura dos compósitos PLA/BC contendo diferentes concentrações de BC;
- Analisar as características morfológicas dos biocompósitos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O conteúdo descrito neste capítulo apresenta os conceitos fundamentais dos dois materiais utilizados neste trabalho, o polímero PLA e a Borra de Café (BC), que serão utilizados para a formação do compósito biodegradável PLA/BC.

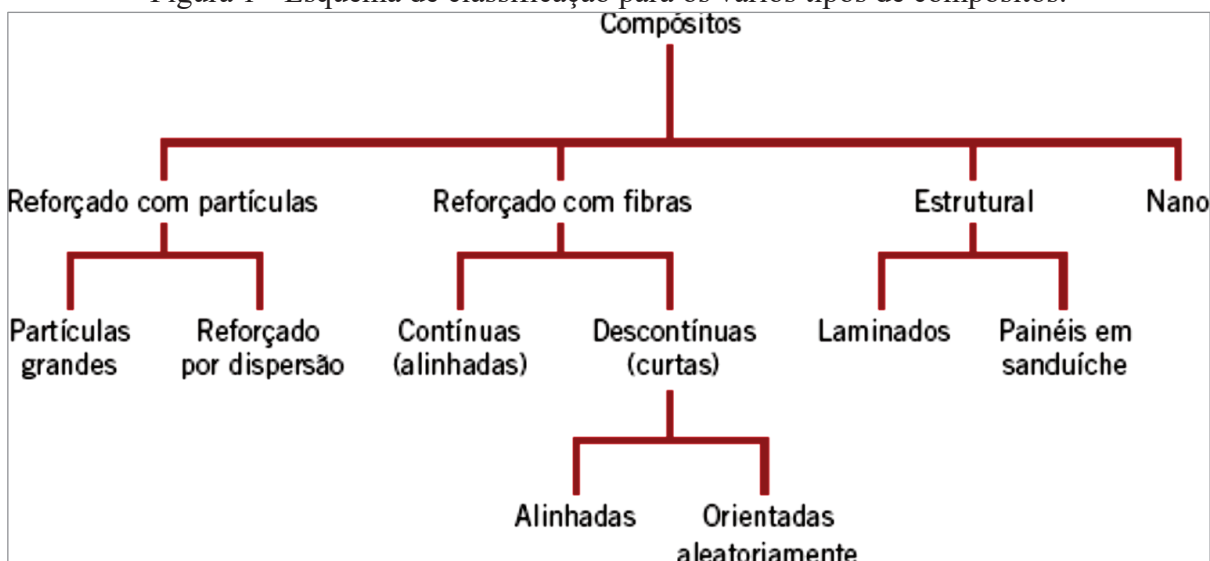
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A norma ASTM D3878 (2020) denomina como material compósito uma substância consistindo em dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil com propriedades que não são encontradas nos materiais isoladamente. Segundo a definição da IUPAC (2019), compósito é um material multicomponente compreendendo múltiplas fases (não gasosas), nas quais pelo menos uma delas é contínua. A fase descontínua se constitui de material de reforço, podendo ser particulado ou fibroso. Cabe destacar que a maior parte das propriedades dos compósitos está diretamente relacionada à interação entre a matriz e a partícula, pois é nesta região de interface que ocorre a transferência de propriedades.

Quando consistem em uma resina polimérica como matriz e fibras ou partículas como meio de reforço, o produto resultante é conhecido como Compósito de Matriz Polimérica (CMP). Tais materiais são amplamente utilizados devido as suas propriedades à temperatura ambiente, a sua facilidade de fabricação e ao seu custo (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2018). Nesse tipo de compósito, a fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e a fase descontínua, chamada de carga, pode ter dois objetivos: reduzir custos ou melhorar as propriedades do material. Se entrar na formulação do material com o intuito principal de reduzir custos, será chamada de carga de enchimento. Se for uma carga de reforço será responsável pelo aumento da resistência a esforços mecânicos e será um componente estrutural.

A Figura 1 mostra um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos, que apresenta quatro divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais, e nanocompósitos.

Figura 1 - Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos.



Fonte: Callister Junior e Rethwisch (2018).

A ASM International (1993) define fibras como filamentos que possuem pequenos diâmetros (entre 1 e 25 μm), obtidas a partir de materiais naturais ou químicos, com estruturas policristalinas ou amorfas. Para Callister Junior e Rethwisch (2018), fibra é qualquer polímero, metal ou cerâmica que tenha sido estirado na forma de um filamento longo e delgado, com uma razão entre o comprimento e o diâmetro de pelo menos 100:1. Essa relação também é chamada de aspecto. Em geral, os objetivos de projeto dos compósitos reforçados com fibras incluem alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso

Compósitos reforçados com partículas estão subdivididos em compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçados por dispersão. A distinção entre eles está baseada no mecanismo de reforço ou de aumento da resistência. O termo grande é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas a nível atômico ou molecular, devendo empregar a mecânica do contínuo. Para a maioria desses compósitos, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz. (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2018).

Existem três tipos de fibra: natural, sintética e artificial. As fibras naturais são aquelas extraídas da natureza direto para a fabricação, tais como fibras de algodão, linho e seda. As fibras sintéticas são desenvolvidas com produtos químicos como matéria-prima, sem participação de nenhum tipo de fibra natural. As mais conhecidas são poliamida, poliéster, acrílico e elastano. Já as fibras artificiais possuem em sua composição fibras naturais, que passam por procedimentos químicos para se tornarem fibras. Como exemplos há a viscose, o acetato e o modal (SEFER, 2021).

O desenvolvimento de compósitos de fibras/partículas naturais tem sido um assunto de interesse de pesquisadores devido às vantagens que oferecem em relação aos materiais de reforço convencionais (SAHEB; JOG, 1999). O aumento da utilização de fibra natural como reforço para materiais compostos pode diminuir o uso de fibras sintéticas e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (SANJAY et al., 2018). As fibras vegetais, também denominadas de fibras lignocelulósicas, são retiradas de diversas partes da planta, como o caule, folhas e frutos (LEVY NETO; PARDINI, 2006). São compostas de celulose, lignina ou substâncias semelhantes (AHMAD et al., 2014). Sanjay et al. (2018) afirmam que compósitos de fibras vegetais têm se mostrado como importante material alternativo aos compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas devido a sua natureza biodegradável.

Segundo Levy Neto e Pardini (2006) e Monteiro et al. (2009), as principais vantagens do uso de fibras lignocelulósicas são: baixa massa específica; maciez e abrasividade reduzidas; alto grau de flexibilidade; são recicláveis e não tóxicas; menor desgaste dos equipamentos de produção e melhor acabamento do produto; tenacidade relativamente maior; podem melhorar algumas propriedades mecânicas; baixo custo; baixo consumo de energia na produção; os compósitos podem ser completamente queimados para recuperar energia; e estimulam os empregos na zona rural.

2.2 POLIMEROS BIOBASEADOS E BIODEGRADÁVEIS

Polímero biobaseado é definido pela IUPAC (2012) como um polímero de base biológica derivado da biomassa ou emitido de monômeros derivados da biomassa e que, em algum estágio de seu processamento em produtos acabados, pode ser moldado. Em outras palavras, são materiais produzidos a partir de recursos renováveis.

As fontes renováveis possuem ciclo de vida mais curto quando comparado com fontes fósseis como o petróleo, que leva milhares de anos para se formar. Assim, os polímeros biobaseados se tornam interessantes haja vista os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados na produção dos polímeros provenientes do petróleo, bem como a escassez do petróleo e o aumento do seu preço (BRITO et al., 2011).

Em determinadas aplicações, alguns polímeros de base biológica apresentam grande potencial para substituição de polímeros provenientes de fontes fósseis. O Quadro 1 apresenta a possibilidade de substituição de alguns polímeros tradicionais por biobaseados.

Quadro 1 - Potencial de substituição dos polímeros convencionais pelos biobaseados.

MATERIAIS	Cloro de Polivinila (PVC)	Poliétileno Alta Densidade (PE-HD)	Poliétileno Baixa Densidade (PE-LD)	Polipropileno (PP)	Poliestireno (PS)	Polimetil Metacrilato (PMMA)	Poliâmida (PA)	Poliétileno Tereftalato (PET)	Policarbonato (PC)
Polímeros de amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
Poli(ácido láctico) (PLA)	-	+	-	+	+	-	+	+	-
Politereftalato de trimetileno (PTT)	-	-	-	+	-	-	++	++	+
Polibutileno tereftalato (PBT)	-	-	-	++	-	-	+	++	+
Poli(hidroxibutirato) (PHB)	-	+	-	++	+	-	-	-	-
Poli(hidroxibutirato-hidroxihexanoato) (PHB/HHx)	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substituição.

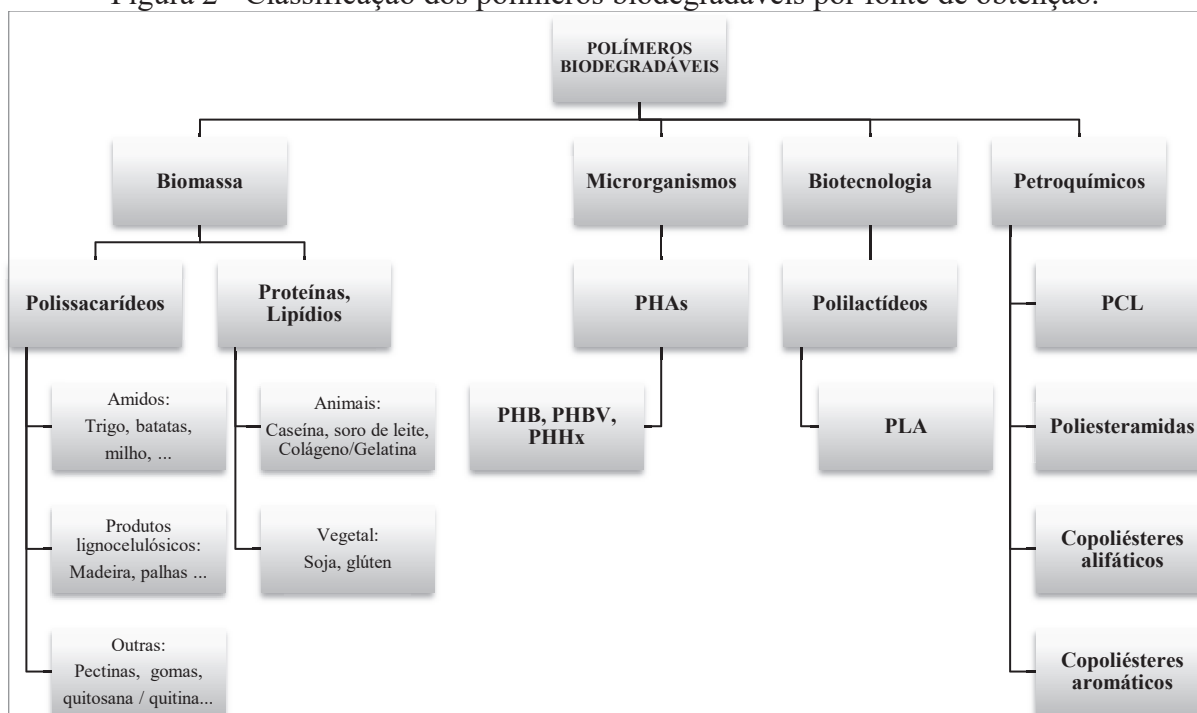
Fonte: Adaptado de Pradella (2006).

Babu, Oconnor e Seeram (2013) afirmam que há três principais formas de produção de polímeros de base biológica utilizando recursos renováveis: (a) utilização de polímeros naturais de base biológica, com modificação parcial para satisfazer os requisitos (por exemplo, amido); (b) produção de monômeros de base biológica por fermentação/química convencional seguida de polimerização (por exemplo, poli(ácido láctico), polibutileno de succinato e polietileno); (c) produção de polímeros de base biológica diretamente por bactérias (por exemplo, poli(hidroxicanoatos)).

Os termos polímeros biobaseados e polímeros biodegradáveis são utilizados extensivamente na literatura, mas existe uma diferença fundamental entre eles. Para Abhilash e Thomas (2017), polímeros biodegradáveis são definidos como materiais cujas características químicas e físicas sofrem deterioração e se degradam completamente quando expostos a microrganismos, processos aeróbios e anaeróbios. Já os polímeros biobaseados podem ser biodegradáveis, como por exemplo o PLA, ou não degradáveis, como o biopolietileno. Da mesma forma, enquanto muitos polímeros biobaseados são biodegradáveis, tais como amido e poli(hidroxicanoatos) (PHAs), nem todo polímero biodegradável é biobaseado, como a poli(caprolactona) (PCL) (BABU; OCONNOR; SEERAM, 2013).

Na Figura 2 está ilustrado um fluxograma classificando alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de obtenção.

Figura 2 - Classificação dos polímeros biodegradáveis por fonte de obtenção.

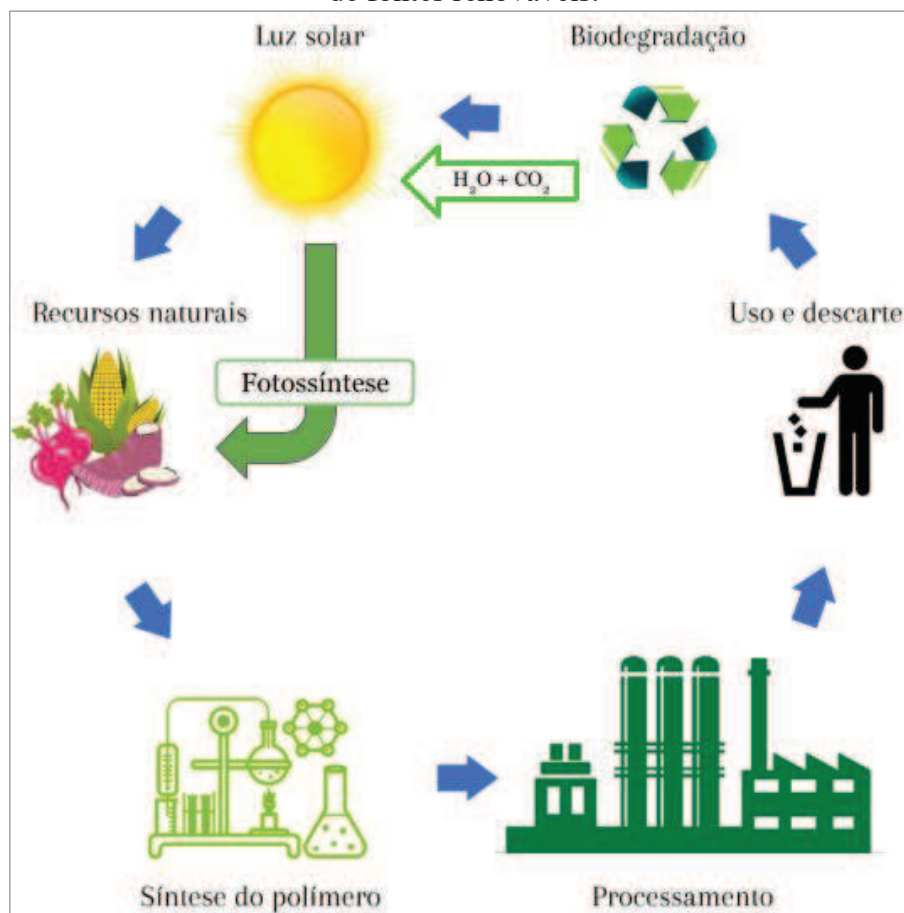


Fonte: Adaptado de Avérous (2008).

Conforme Kumar et al. (2020), os polímeros biodegradáveis podem ser de ocorrência natural, originados a partir da hidrólise da matéria-prima ou por síntese microbiana, tais como derivados de celulose, amido termoplástico (TPS) e PHAs. Podem ainda ser projetados para serem biodegradáveis, podendo ser sintetizados por fermentação microbiana ou polimerização química (PLA, PBS) ou oriundos de monômeros derivados de fontes fósseis (PCL, PBAT).

Dentre os polímeros biodegradáveis têm atraído mais atenção àqueles que são obtidos a partir de fontes renováveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO₂) após compostagem, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (BRITO et al., 2011), conforme pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.

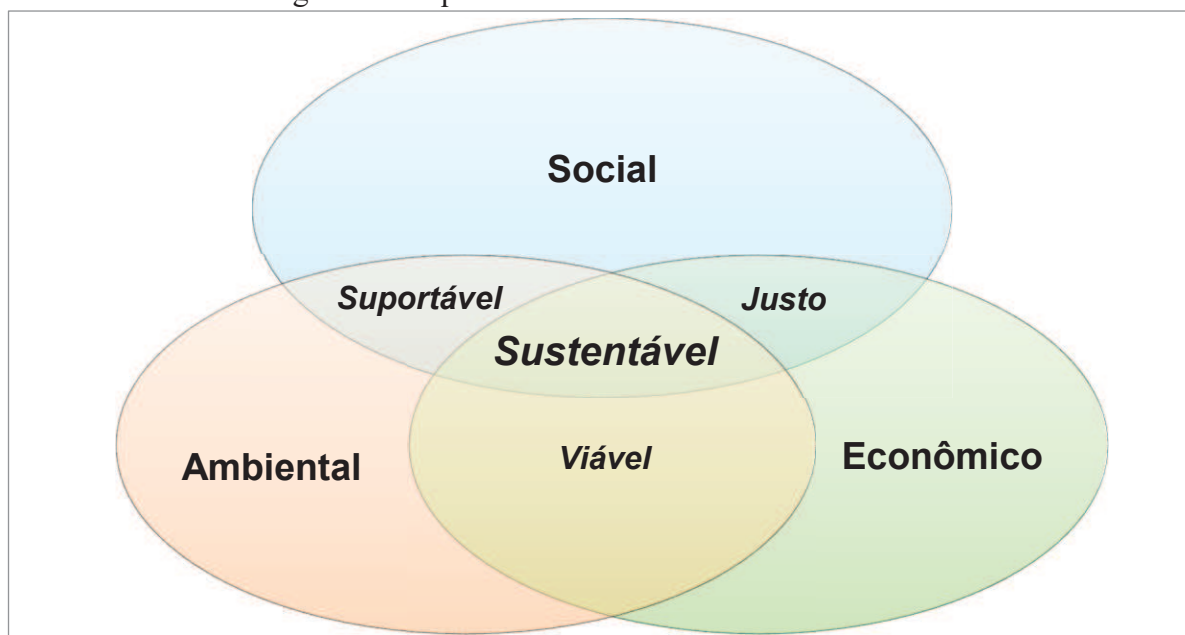


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Por suas características, os polímeros biobaseados e os biodegradáveis se enquadram no conceito de sustentabilidade, que é o termo utilizado para definir ações e atividades humanas que visam suprir as necessidades atuais dos seres humanos, sem comprometer o futuro das próximas gerações. Dessa forma, pode-se dizer que a sustentabilidade está diretamente relacionada ao desenvolvimento econômico e material sem agredir o meio ambiente, usando os recursos naturais de forma inteligente para que eles se mantenham no futuro. Seguindo estes parâmetros, a humanidade pode garantir o desenvolvimento sustentável.

A Figura 4 apresenta os três pilares do desenvolvimento sustentável, que são o desenvolvimento econômico, desenvolvimento social e a proteção ambiental, indicando que o mesmo é obtido quando há uma sinergia entre os pilares. Polímeros sustentáveis são polímeros que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais (BRITO et al., 2011).

Figura 4 - Esquema do desenvolvimento sustentável.



Fonte: Adaptado de Brito et. al. (2011).

Mohanty, Misra e Drzal (2002) definem um produto de base biológica sustentável como um produto biobaseado derivado de recursos renováveis com capacidade de reciclagem e biodegradabilidade desencadeada (isto é, estável durante a sua vida útil, mas biodegradável depois de eliminado em condições de compostagem) com viabilidade comercial e aceitabilidade ambiental. Para estes autores, as questões de sustentabilidade de cada polímero biobaseado específico é um problema complexo e vários parâmetros devem ser considerados, incluindo a matéria-prima a partir da qual é gerado, a energia consumida durante sua conversão, e a análise da avaliação de seu ciclo de vida desde a produção até o descarte final ou reciclagem, com o devido reconhecimento ao design e engenharia do produto.

Conforme as definições anteriores, polímeros de base biológica podem ser considerados materiais sustentáveis. Além disso, biocompósitos ou compostos feitos total ou parcialmente de biorrecursos (apenas a matriz ou fibra) também são considerados materiais sustentáveis. Phuong (2012) constata que materiais sustentáveis podem ser biodegradáveis, sejam eles reciclados ou não; mas devem ser produzidos a partir de materiais renováveis. Em relação ao desenvolvimento de materiais amigáveis ao meio ambiente, o autor considera os biocompósitos como candidatos mais importantes ao desenvolvimento de materiais sustentáveis, uma vez que possuem elevadas propriedades mecânicas, são termorresistentes e econômicos, especialmente aqueles baseados em matrizes de biopolímero, fibras e cargas renováveis.

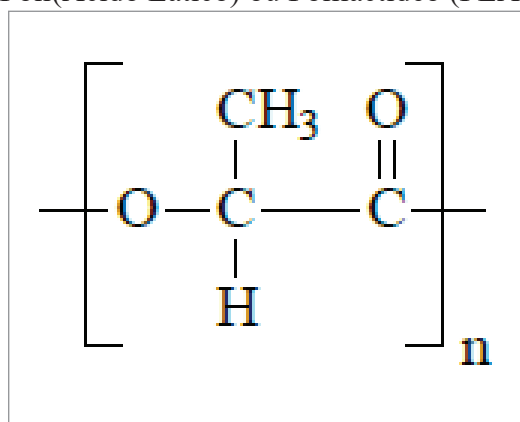
De acordo com a European Bioplastics em cooperação com o nova-Institute (2020), polímeros de base biológica representam cerca de 1% das mais de 368 milhões de toneladas de plástico produzidas anualmente. Entretanto, com o aumento da demanda e o surgimento de novos biopolímeros, aplicações e produtos mais sofisticados, esse mercado está continuamente crescendo e se diversificando. As capacidades globais de produção de bioplásticos deverão aumentar de cerca de 2,11 milhões de toneladas em 2020 para aproximadamente 2,87 milhões de toneladas em 2025.

No Brasil, o mercado desses polímeros ainda é incipiente. Entretanto, é esperada uma produção em larga escala no país. Dificuldades a serem superadas são o nível de consciência de utilização destes polímeros – que no país ainda é muito baixo –, o custo, e o desempenho comparado aos das resinas convencionais.

2.3 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

O Poli(Ácido Lático) ou Polilactídeo (PLA) é o poliéster alifático biodegradável e renovável mais amplamente pesquisado e utilizado. É produzido pela polimerização do ácido lático (Figura 5), sendo não tóxico, biocompatível, mecanicamente forte, facilmente processável e altamente biodegradável (CHIN-SAN, 2015; FARAH, ANDERSON, LANGER, 2016). É um polímero hidrofóbico, compostável e derivado de fontes renováveis, principalmente amido e açúcar (LIM; AURAS; RUBINO, 2008, GONZÁLEZ-LÓPEZ et al., 2018).

Figura 5 - Estrutura química do monômero de Poli(Ácido Lático) ou Polilactídeo (PLA).



Fonte: De Paoli (2008).

O PLA foi descoberto em 1932 por Carothers, pesquisador da DuPont, que produziu um produto de baixa massa molar aquecendo ácido lático sob vácuo. A incapacidade naquele

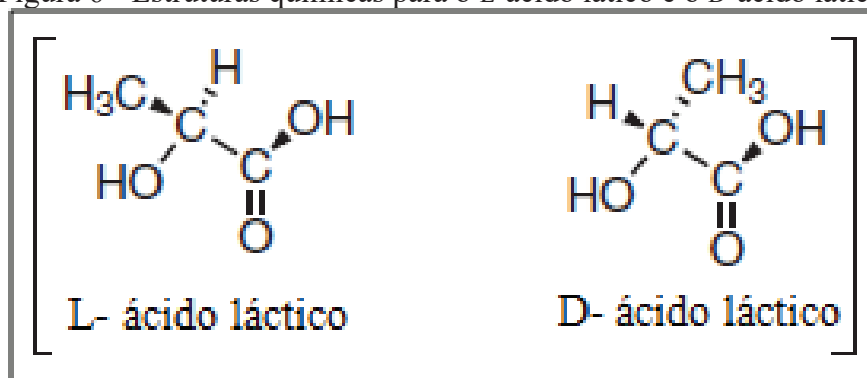
momento para aumentar a massa molar do produto levou à descontinuação de estudos adicionais (MEHTA et al., 2005). Em 1954, a Du Pont produziu o polímero com uma massa molar maior, patenteando o produto. Em 1968, Santis e Kovacs relataram a estrutura cristalina pseudo-ortorrômbica do PLLA (LOPES; JARDINI; MACIEL FILHO, 2012).

Como possíveis aplicações para este polímero, temos copos e recipientes plásticos, invólucros, carpetes; misturas (por exemplo, com PET) para têxteis e/ou artigos de vestuário; embalagem “ativa” para agricultura; têxteis para interiores de automóveis; peças moldadas para aparelhos elétricos e eletrônicos. Além disso, apresenta um bom potencial de substituição dos PEAD e PEBD em embalagens de alimentos; do PET e PA em fibras; do PP; e do HIPS, quando modificado por impacto (WOLF et al., 2005).

2.3.1 Produção do PLA

A unidade constituinte básica do PLA é o ácido láctico, também chamado de ácido 2-hidroxi propiônico. Este monômero existe em duas configurações opticamente ativas: o ácido láctico levógeno (L-LA) e o ácido láctico destrógeno (D-LA) (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). A Figura 6 apresenta a estrutura química dos isômeros.

Figura 6 - Estruturas químicas para o L-ácido láctico e o D-ácido láctico.



Fonte: Auras, Harte e Selke (2004).

Podendo ser sintetizado quimicamente ou produzido através de fermentação de carboidratos, o ácido láctico é o ácido hidroxílico mais simples com um átomo de carbono assimétrico. Os isômeros L- e D- são produzidos em sistemas bacterianos, enquanto os mamíferos produzem apenas o isômero L-, que é facilmente assimilado (AURAS; HARTE; SELKE, 2004). A síntese química tem muitas limitações, incluindo capacidade de produção limitada, incapacidade de produzir apenas o isômero L-LA desejado e altos custos de fabricação (DATTA; HENRY, 2006).

O PLA pode ser produzido com uma ampla gama de propriedades, podendo ser transformado em um polímero com massa molar que varia de alguns milhares a mais de um milhão. Também pode ser facilmente convertido em filme, fibra, fiação e produtos fundidos em equipamentos de processamento existentes (MEHTA et al., 2005).

Em comparação com outros biopolímeros, a produção de PLA tem inúmeras vantagens, incluindo: (a) produção do monômero de lactídeo a partir do ácido láctico através da fermentação de fonte agrícola renovável (milho); (b) fixação de quantidades significativas de dióxido de carbono, o principal gás do efeito estufa; (c) economia significativa de energia; (d) capacidade de retornar ao ácido láctico por hidrólise ou alcoólise; (e) capacidade de produzir embalagens híbridas de papel e plástico compostáveis; (f) redução do volume dos aterros; (g) melhoria da economia agrícola; (h) capacidade de adaptar as propriedades físicas através de modificações no material (DORGAN; LEHERMEIER; MANG, 2000).

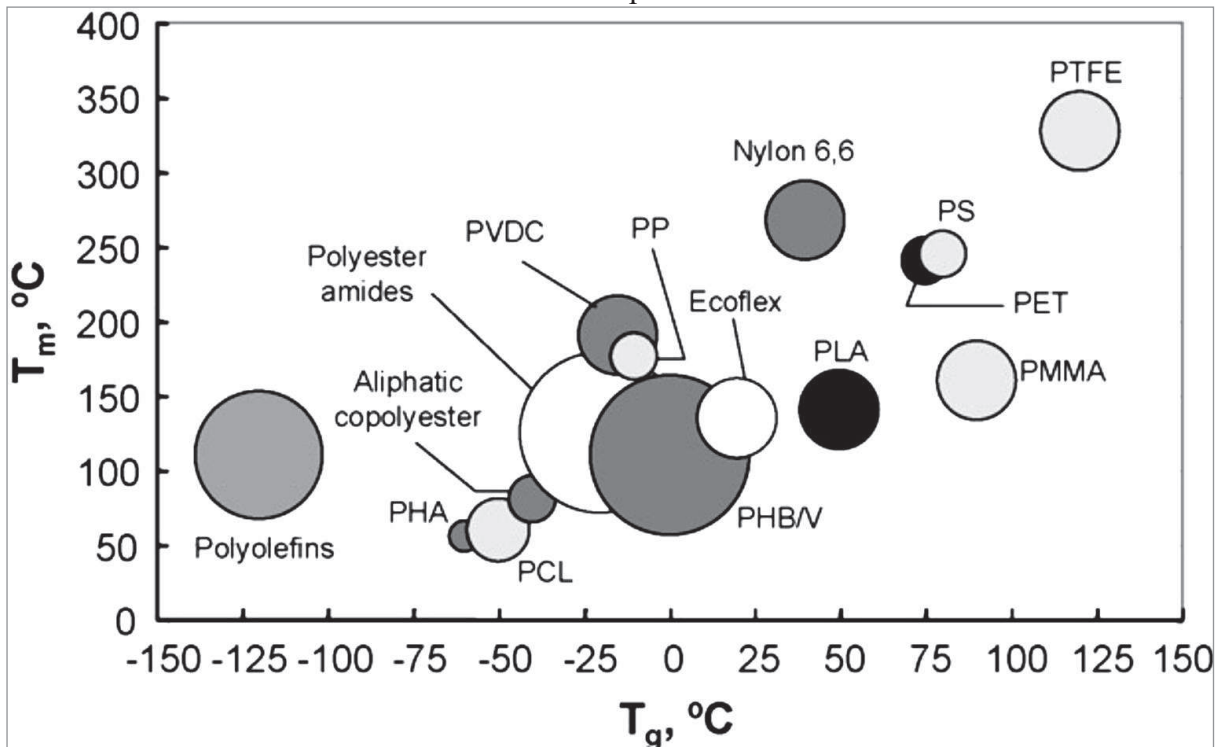
2.3.2 Propriedades do PLA

As propriedades do PLA, assim como de outros polímeros, dependem de suas características moleculares, assim como da presença de estruturas ordenadas, como espessura cristalina, cristalinidade, tamanho dos esferulitos, morfologia e grau de orientação da cadeia (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; AVÉROUS, 2008).

A densidade do PLA ($1,25 \text{ g cm}^{-3}$) é menor que a do PET ($1,34 \text{ g cm}^{-3}$), mas superior a do poliestireno de alto impacto (HIPS) ($1,05 \text{ g cm}^{-3}$) e também superior a outros polímeros convencionais que possuem densidade na faixa de $0,8$ a $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. O PLA é razoavelmente transparente e possui alto brilho. As propriedades ópticas do PLA são sensíveis aos efeitos aditivos e de fabricação. Tendo em vista que quanto menor o grau de cristalinidade maior a transparência, o PLA altamente cristalino tem fracas propriedades ópticas (WOLF et al., 2005).

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA varia de 50 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a sua temperatura de fusão (T_m) varia de 130 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. O PLA enantiomericamente puro, por exemplo, é um polímero semicristalino com uma T_g de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ e T_m de $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o PLA semicristalino, a T_m é uma função dos diferentes parâmetros de processamento e da estrutura inicial do PLA (AVÉROUS, 2008). A Figura 7 compara os valores de T_g e T_m do PLA com as de outros polímeros. Conforme pode ser observado, o PLA tem T_g alta e T_m baixa em relação a outros termoplásticos.

Figura 7 - Comparação das temperaturas de transição vítrea e ponto de fusão do PLA com outros termoplásticos.



Fonte: Lim, Auras e Rubino (2008).

Devido ao seu baixo ponto de amolecimento Vicat, o PLA é menos adequado para processamento a temperaturas elevadas (similarmente ao PET). O baixo ponto de amolecimento do PLA também representa um problema para o armazenamento de produtos e uso em automóveis. Por outro lado, a baixa temperatura de deflexão térmica (HDT) do PLA e a alta resistência à vedação térmica levam a um bom desempenho na vedação como filmes (WOLF et al., 2005).

Tendo em vista que o PLA encontra muitas aplicações na embalagem de alimentos, suas propriedades de barreira (principalmente ao dióxido de carbono, oxigênio e vapor de água) foram amplamente investigadas. Os coeficientes de permeabilidade ao CO₂ dos polímeros de PLA são menores que os relatados para o poliestireno cristalino (PS) a 25 °C e 0% de umidade relativa e superiores aos do PET (AURAS; HARTE; SELKE, 2004; AVÉROUS, 2008). Segundo Wolf et al. (2005), este material não é adequado para o acondicionamento de bebidas carbonatadas e outros líquidos devido à sua fraca barreira a gases, entretanto é adequado como embalagem de produtos secos e com vida útil curta, possuindo alta barreira de odor e sabor. Ainda de acordo com estes autores, o PLA possui alta resistência a graxas e óleos, encontrando aplicação na embalagem de líquidos oleosos viscosos.

Como os poliésteres em geral, o PLA apresenta boa resistência química a moléculas alifáticas, como óleos minerais e terpenos. A resistência a solventes, ácidos e bases é média a fraca. Por ter uma estrutura alifática linear, o PLA tem boa resistência aos raios UV. Isto está em contraste com os polímeros aromáticos, como o PET, que são altamente sensíveis aos raios UV (WOLF et al., 2005).

Por ser um material polar, o PLA possui alta energia superficial crítica e, portanto, é fácil de imprimir, metalizar e tingir. É possível imprimir PLA usando corantes naturais e pigmentos que são livres de metais pesados (WOLF et al., 2005). Em um estudo feito por Avérous (2008), a energia superficial de um PLA composto por 92% de L-lactídeo e 8% de meso-lactídeo foi de 49 mJ m^{-2} , com componentes dispersivos e polares de 37 e 11 mJ m^{-2} , respectivamente, o que sugere uma estrutura relativamente hidrofóbica comparada com a de outros biopolímeros.

O perfil de propriedades do PLA é similar aos termoplásticos sintéticos quanto a sua resistência mecânica, recuperação elástica e selabilidade térmica. Tem baixa resistência ao impacto, comparável ao PVC não plastificado. A dureza, rigidez, resistência ao impacto e elasticidade do PLA, importantes para aplicações como frascos de bebidas, são semelhantes aos valores do PET. Essas propriedades, em combinação com o alto módulo de flexão do PLA e a sua elevada transparência, são comparáveis às dos filmes de celofane (GRUBER; O'BRIEN, 2002 *apud* WOLF et al., 2005). Outras propriedades são compartilhadas com polímeros de base biológica, tais como a biodegradabilidade e as características de barreira (WOLF et al., 2005).

De acordo com Avérous (2008), as propriedades mecânicas do PLA podem se diversificar em grande medida, variando de materiais macios e elásticos a materiais rígidos e de alta resistência, de acordo com diferentes parâmetros, como cristalinidade, estrutura do polímero e massa molar, formulação do material (plastificantes, misturas, compósitos, etc.) e processamento.

A Tabela 1 exhibe as principais propriedades do PLA e de outros polímeros biodegradáveis.

Tabela 1 - Propriedades do PLA e de outros polímeros biodegradáveis.

	T _g (°C)	T _m (°C)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PLA	40 a 70	130 a 180	48 a 53	3500	30 a 240
LDPE	-100	98 a 115	8 a 20	300 a 500	100 a 1000
PCL	-60	59 a 64	4 a 28	390 a 470	700 a 1000
Amido	-	110 a 115	35 a 80	600 a 850	580 a 820
PBAT	-30	110 a 115	34 a 40	-	500 a 800
PTMAT	-30	108 a 110	22	100	700
PS	70 a 115	100	34 a 50	2300 a 3300	1,2 a 2,5
Celulose	-	-	55 a 120	3000 a 5000	18 a 55
PHB	0	140 a 180	25 a 40	3500	5 a 8
PHA	-30 a 10	70 a 170	18 a 24	700 a 1800	3 a 25
PHBV	0 a 30	100 a 190	25 a 30	600 a 1000	7 a 15
PVA	58 a 85	180 a 230	28 a 46	380 a 530	-
Acetato de celulose	-	115	10	460	13 a 15
PET	73 a 80	245 a 265	48 a 72	200 a 4100	30 a 300
PGA	35 a 40	225 a 230	890	7000 a 8400	30
PEA	-20	125 a 190	25	180 a 220	40

T_g = temperatura de transição vítrea, T_m = temperatura de fusão
 Fonte: Adaptado de Jamshidian et al. (2010, grifo da autora).

Apesar de ser um bioplástico ecológico com excelente biocompatibilidade, processabilidade e menor dependência energética, o PLA também apresenta desvantagens, o que limita seu uso em certas aplicações: (a) baixa deformação plástica – é um material muito frágil com menos de 10% de alongamento na ruptura, o que limita seu uso nas aplicações que precisam de deformação plástica em níveis mais altos de tensão; (b) taxa de degradação lenta, o que é um problema no descarte de produtos de consumo; (c) hidrofobicidade - é relativamente hidrofóbico, com ângulo de contato da água estática de aproximadamente 80°; (d) falta de grupos de cadeias laterais reativas - é quimicamente inerte, sem grupos de cadeias laterais reativas, fazendo com que suas modificações na superfície e em massa sejam uma tarefa desafiadora (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016; RASAL; JANORKAR; HIRT, 2010).

Este polímero tem sido amplamente utilizado em aplicações têxteis, de embalagens, médicas e automotivas, devido às suas propriedades mecânicas, comparáveis ao poliestireno. Entretanto, suas desvantagens levaram à mistura desses polímeros com outros materiais para superá-las (GONZÁLEZ-LÓPEZ et al., 2018). Copolímeros, compósitos e blendas com PLA

têm desempenho melhorado em relação à taxa de degradação, características de permeabilidade e propriedades térmicas e mecânicas. A processabilidade geral é assim melhorada e a gama de possíveis aplicações para o PLA é ampliada. Segundo os autores, misturas de PLA e fibras naturais aumentaram a durabilidade e a resistência ao calor e reduziram a relação custo-benefício em comparação com o PLA não-misturado (WOLF et al., 2005).

2.3.3 Degradabilidade, Biodegradabilidade e Reciclabilidade

A degradação do PLA ocorre mediante a decomposição da cadeia polimérica em cadeias mais curtas de oligômeros e monômeros, podendo resultar de fenômenos abióticos (degradações térmicas e hidrólise) ou bióticos (biodegradação) durante o ciclo de vida do material (AVÉROUS, 2008).

A estabilidade térmica de biopoliésteres não é significativamente elevada, um fato que limita inevitavelmente a sua gama de aplicações. A temperatura de decomposição do PLA está entre 230 e 260 °C (AVÉROUS, 2008). Por ser termicamente instável, o PLA exhibe rápida perda de massa molar e conseqüente deterioração de suas propriedades mecânicas. A degradação térmica do PLA começa parcialmente a temperaturas inferiores à T_m do polímero, mas a taxa de degradação aumenta rapidamente acima da T_m . As ligações éster do PLA tendem a degradar durante o processamento térmico ou sob condições hidrolíticas (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

De um modo geral, a degradação térmica do PLA pode ser atribuída a diferentes mecanismos: (a) hidrólise por quantidades vestigiais de água, (b) despolimerização do tipo zíper, (c) oxidação, corrente aleatória de cadeia principal, (d) transesterificação intermolecular a ésteres monoméricos e oligoméricos, e (e) transesterificação intramolecular resultando na formação de monômeros e lactídeos de oligômeros de baixa massa molar (LIM, AURAS e RUBINO, 2008).

A hidrólise do PLA é um fenômeno importante, uma vez que pode ser associada à degradação térmica ou biológica. Este processo pode ser afetado por vários parâmetros, tais como a estrutura do PLA, a sua massa e a distribuição molecular, a sua morfologia (cristalinidade), a forma das suas amostras e a sua história térmica e mecânica (incluindo o processamento), bem como, evidentemente, as condições de hidrólise. Tanto pode ser desejável (por exemplo, durante a fase de compostagem) ou indesejável (durante o processamento ou armazenamento, por exemplo) (AVÉROUS, 2008).

Apesar de ser biodegradável, o PLA é amplamente resistente ao ataque de microrganismos no solo ou no esgoto em condições ambientais. Segundo a norma ASTM D6400 (2019), um plástico biodegradável é um plástico que se degrada devido à ação de microrganismos, como bactérias, fungos e algas, e um plástico compostável é aquele que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem para produzir dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos.

O PLA deve primeiro ser hidrolisado a temperaturas elevadas (acima de 58 °C) para reduzir a massa molar antes que a biodegradação possa começar. Assim, não se degradará quando estiver na forma de produtos, como, por exemplo, peças para jardim, ou seja, sob condições típicas de uso e armazenamento, ele é bastante estável (WOLF et al., 2005). Porém, sob condições de alta temperatura e alta umidade, o PLA se degrada rapidamente e se desintegra dentro de semanas a meses (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

O processo de reciclagem termomecânica do PLA tem sido amplamente estudado. A tendência geral é uma ligeira diminuição de suas propriedades mecânicas após várias injeções ou processos de moldagem de acordo com a natureza do polímero. O principal problema da reciclagem é a estabilidade térmica do PLA, que tem sido relatado como um processo complexo. O reprocessamento deste material induz um aumento da cristalização durante o resfriamento com o número de ciclos de injeção. Isso pode ser explicado pela maior mobilidade da cadeia devido à sua cisão durante a injeção. A adição de estabilizadores suprime essa cristalização durante o resfriamento. Além disso, as propriedades mecânicas do PLA diminuem rapidamente para uma aplicação industrial do polímero. Esta diminuição pode ser explicada pela forte degradação do PLA durante o processamento, o que produz uma grande cisão da cadeia, evidenciada por experiências reológicas e medições da massa molar (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

A reciclagem desvia o material de fluxos de resíduos alternativos, como aterro ou incineração, além de conservar recursos naturais e energia. A classificação de PLA em instalações de reciclagem é difícil devido ao seu baixo volume e, em muitos casos, a embalagem de PLA se parece com a de PET. Por causa disso, existe a possibilidade de misturar os diferentes materiais. Como resultado, há uma preocupação na comunidade de reciclagem de que as garrafas de PLA, em níveis suficientemente altos, contaminem o fluxo de reciclagem de PET devido a diferenças químicas e térmicas (JAMSHIDIAN et al., 2010).

2.4 O CAFÉ

Conforme o Conselho de Exportadores de Café do Brasil (2019), o café é a segunda bebida mais consumida no país, perdendo apenas para a água. O consumo brasileiro é de 6,12 quilos de café verde em grão por pessoa, o equivalente a 4,9 quilos de café torrado e moído ou 81 litros da bebida (ABIC, 2019). Tamanha é a importância do café para os brasileiros, que a primeira refeição do dia no país tem o nome de café da manhã (CECAFÉ, 2019).

2.4.1 Produção e consumo de café no Brasil e no mundo

Acredita-se que a espécie mais conhecida de café, a *Coffea arabica*, seja nativa da Etiópia, da região de Kaffa. Os grãos são fruto do cafeeiro, que pertence à família das rubiáceas e tem formato pequeno, arredondado e de cor vermelha. Há registros de seu uso desde a Pérsia no século VIII e de sua migração para a Arábia Saudita no século XV. No século XVII, este último país era o único que produzia café para exportação (REVISTA CAFEICULTURA, 2007; MACHADO, 2006).

Embora os árabes tenham se precavido para manter seu monopólio como produtores de café, os holandeses conseguiram levar frutos frescos para as suas colônias asiáticas (Java, Ceilão e Sumatra) e, posteriormente, para as Antilhas Holandesas, na América Central. Ao chegar ao continente europeu foi utilizado inicialmente como um remédio em virtude de seu sabor forte e também do alto preço de mercado que possuía. Somente a partir do século XVII o café passou a ser consumido como bebida (MACHADO, 2006; MAPA, 2017).

Em 1727, o oficial português Francisco de Mello Palheta, vindo da Guiana Francesa, trouxe as primeiras mudas da rubiácea para o Brasil, plantando-as em Belém do Pará. Posteriormente, o cultivo de café se espalhou da Região Norte para vários estados brasileiros (ABIC, 2019; REVISTA CAFEICULTURA, 2007; MAPA, 2017).

Dadas as condições climáticas, de relevo e de solo, em meados do século XIX o cultivo de café se estabeleceu mais fortemente no Vale do Rio Paraíba, nos Estados do Rio de Janeiro e São Paulo, iniciando um novo ciclo econômico no Brasil. Com a introdução da produção no mercado internacional, tornou-se o principal produto das exportações brasileiras (MAPA, 2017). Foram os lucros provenientes dessa lavoura, intensificada a partir das décadas de 1830 e 1840 no estado de São Paulo, que permitiram o surgimento das estradas de ferro, o avanço da urbanização, a entrada de grandes levas de imigrantes europeus, o deslocamento do centro de poder político do Nordeste para o Sudeste e até mesmo o refinamento dos modos e costumes

brasileiros (ABIC, 2019). Em 1850 o Brasil já era o maior produtor mundial de café, com 40% da produção total (MAPA, 2017).

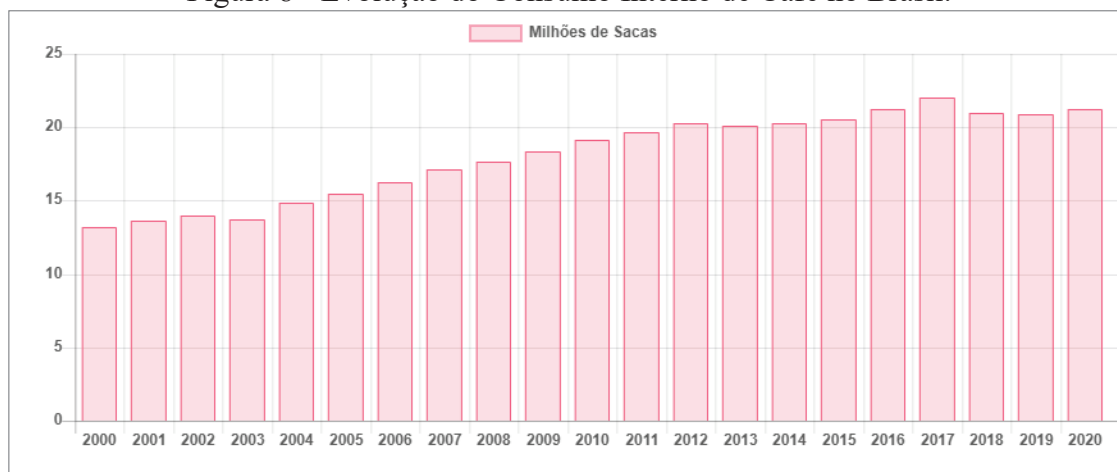
Segundo a Organização Internacional do Café (*apud* EMBRAPA, 2020), a produção mundial de café no ano-cafeeiro 2019-2020 atingiu 168,55 milhões de sacas de 60 kg. A América do Sul foi responsável por 46,8% e, somente a produção do Brasil, somou 63,08 milhões de sacas em 2020, representando um recorde dentro da série histórica nacional de produção de café (EMBRAPA, 2020; CONAB, 2021).

O Brasil é o maior exportador de café no mercado mundial e, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC, 2019), responde por um terço da produção mundial, sendo o maior produtor mundial há mais de 150 anos. O estado com maior produção de café do país é Minas Gerais, respondendo por aproximadamente metade da produção nacional e é uma das principais fontes de café especiais do país. O Espírito Santo é o segundo maior produtor, seguido por São Paulo, Bahia, Rondônia e Paraná (CONAB, 2019).

No que concerne ao consumo mundial de café no atual ano-cafeeiro, estima-se um volume total de 167,59 milhões de sacas consumidas (EMBRAPA, 2020). No mercado interno, o consumo chegou a 21,2 milhões de sacas entre novembro de 2019 e outubro de 2020, representando um crescimento de 1,34% com relação ao período anterior, conforme pesquisa feita pela ABIC (2020). Esses números revelam ainda que em 2020 o Brasil manteve a posição de segundo maior consumidor de café do mundo, sendo o maior mercado mundial em volume total de café como bebida quente (EUROMONITOR, 2019).

A Figura 8 apresenta o crescimento do consumo de café no Brasil no período 2000 a 2020.

Figura 8 - Evolução do Consumo Interno de Café no Brasil.



Fonte: Associação Brasileira da Indústria do Café (2021).

No ano de 2020, as exportações dos cafés do Brasil atingiram o maior volume de sua história, com o equivalente a 44,5 milhões de sacas de café de 60 kg, somados cafés verde, solúvel e torrado e moído, o que representa um aumento de 9,4% em relação às exportações brasileiras de café em 2019, mesmo considerando a pandemia de COVID-19 e seus respectivos impactos na economia global (EMBRAPA, 2021).

Dados do Conselho dos Exportadores de Café do Brasil relatam que no ano de 2020 foram exportadas 44.706.712 sacas de café, totalizando uma receita cambial de US\$ 5.657.770.192,18. Destas, 4.129.049 eram sacas de café solúvel (9,2%), obtendo uma receita de US\$ 541.578.105,93 (9,6%) (CECAFE, 2020).

Do ponto de vista global, o café possui grande importância para a economia, por ser matéria-prima para a segunda bebida mais consumida no mundo, atrás do chá. As transações a ele relacionadas são das mais importantes para o comércio mundial, perdendo em valor somente para a *commodity* petróleo (AZEVEDO, 2007; OLIVEIRA, 2016).

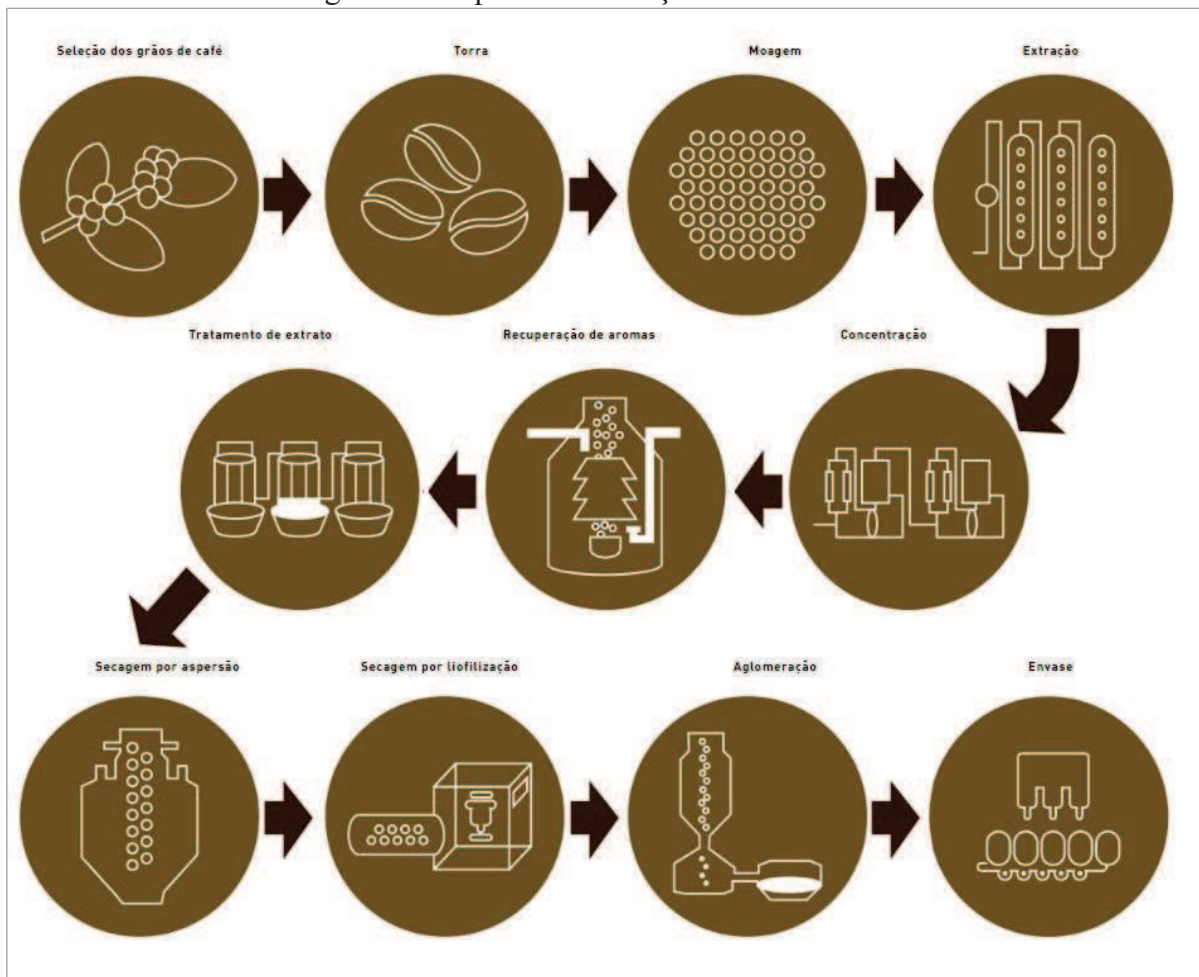
2.4.2 Café solúvel

O café solúvel chegou ao Brasil em 1953 e a partir da década de 1960 foram feitos esforços para atrair e instalar fábricas de café solúvel no país. Desde então, o Brasil é líder mundial de produção e exportação de café solúvel (CECAFE; ABICS, 2019).

Conforme dados da Associação Brasileira das Indústrias de Café Solúvel, o “*processo industrial de fabricação do café solúvel envolve alta tecnologia com rigorosos padrões de qualidade sem qualquer contato manual [...]*”. Fabricado a partir de cafés das variedades Arábica e Robusta/Conilon, o produto resulta da desidratação do extrato aquoso de café torrado que, em sua composição, contém apenas café e água. Para ser comercializado em território nacional, o solúvel não pode conter nenhum aditivo ou conservante.

Na Figura 9 podem ser resumidas as etapas de elaboração do café solúvel.

Figura 9 - Etapas da elaboração do café solúvel.



Fonte: Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (2019).

As indústrias brasileiras trabalham com uma grande diversidade de produtos para atender ao mercado externo e interno. Tais produtos são oferecidos em variados formatos, com características e qualidades específicas. Abaixo são apresentados os detalhes de cada um (ABICS, 2019):

Spray dried: é o café solúvel em pó. Em sua fabricação, o extrato de café é submetido a altas temperaturas e pressão para aumentar sua concentração e volatilidade. Na sequência, o produto é bombeado para o topo de uma torre, passando por pulverização e exposição ao ar quente, que faz o produto perder a umidade e se converter em pó (Figura 10a).

Aglomerado: é um produto uniforme e de fácil dissolução, com excelentes características de aroma e sabor. É fabricado a partir do café *spray dried* que passa por um processo de aglomeração em um equipamento específico que junta o pó e vapor, com pressão e velocidade ideais para chegar à granulometria desejada (Figura 10b).

Freeze dried/Liofilizado: É um processo de desidratação do produto, que preserva suas qualidades aromáticas, gerando um café encorpado com qualidade superior. Para sua obtenção, o extrato é congelado a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, passa pelos processos de moagem, secagem a vácuo e sublimação (Figura 10c).

Figura 10 - (a) Café produzido pelo método spray dried; (b) Café aglomerado; (c) Café Freeze dried / Liofilizado.

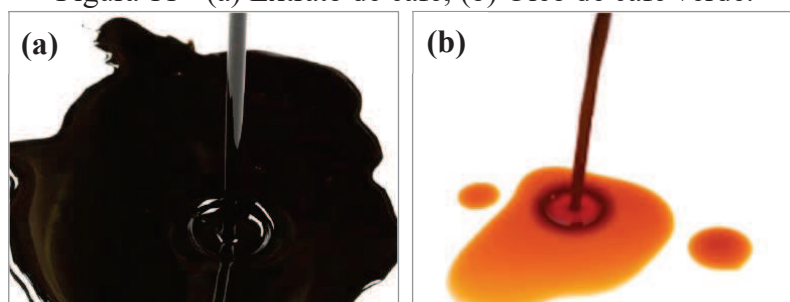


Fonte: Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (2019).

Extrato de café: é utilizado como base para a fabricação de bebidas e alimentos que contém café, sendo muito usado pela indústria de alimentação, *food service*, restaurantes e hotéis. É um produto concentrado, no formato aquoso, que preserva os sabores e aromas do café (Figura 11a).

Óleo de café verde: é obtido a partir da prensagem a frio dos grãos de café, sendo um produto versátil, utilizado pela indústria de alimentos e pela indústria cosmética. É rico em triglicerídeos e ácidos graxos livres, além de conter compostos ativos como a vitamina B3 (Figura 11b).

Figura 11 - (a) Extrato de café; (b) Óleo de café verde.



Fonte: Associação Brasileira da Indústria de Café Solúvel (2019).

Preparado de café: obtido a partir da mistura do café solúvel em pó (*spray dried*) com açúcar granulado, que são moídos, mesclados e refinados juntos. É um produto destinado para o consumidor final, especialmente no mercado externo.

2.4.3 Borra do café: composição, extração e perspectivas para utilização

Segundo Brito (2013), com o avanço da produção cafeeira e o crescente consumo da bebida no Brasil e no mundo, constatou-se um grande aumento de borra de café, subproduto da bebida, que em sua maioria é descartada em aterros sanitários dos grandes centros urbanos.

Claude (1979 *apud* VEGRO; CARVALHO, 1994), afirma que uma tonelada de café verde gera 650 kg de borra. Assumindo-se que na torrefação haja 20% de perda e 40% de eficiência na extração, esse rendimento seria de 480 kg (ADAMS; DOUGAN, 1987 *apud* VEGRO; CARVALHO, 1994). Nogueira e Flores (1988 *apud* VEGRO; CARVALHO, 1994) obtiveram rendimento similar – cerca de 474 kg de borra com aproximadamente 25% de umidade – correspondendo à produção de 1,5 kg de borra por quilograma de solúvel. Obtém-se aproximadamente dois quilogramas de borra úmida para cada quilograma de café solúvel produzido (VEGRO; CARVALHO, 1994).

A borra de café contém polissacarídeos, oligossacarídeos, lipídios, ácidos alifáticos, aminoácidos, proteínas, compostos alcaloides e fenólicos, minerais, lignina, melanoidinas e compostos voláteis. Devido à sua composição, esse material possui propriedades funcionais como capacidade de retenção de água, capacidade de retenção de óleo, atividade emulsificante, estabilidade da emulsão e potencial antioxidante. Juntamente com suas propriedades funcionais, a borra de café tem sido aplicada como adsorvente e como carga e aditivo para compósitos poliméricos (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018).

Corrêa et al. (2014) e Acevedo et al. (2013 *apud* Kovalcik, Obruca e Marova, 2018) afirmam que a borra de café é um compósito natural, cuja composição depende do tipo de grãos de café, das condições de torrefação e do processo de extração. Sua composição inclui uma fração de óleo (7,9–26,4%); fibra bruta (19,7–22,1%); e diferentes componentes como alcaloides, proteínas etc.

A composição química da borra de café pode ser observada na Tabela 2 e suas propriedades físicas e térmicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Composição química da borra de café.

Componentes químicos	Composição (g/100g de material seco)
Celulose (Glicose)	12,40 ± 0,79
Hemicelulose	39,10 ± 1,94
Arabinose	3,60 ± 0,52
Manose	19,07 ± 0,85
Galactose	16,43 ± 1,66
Xilose	Nd
Lignina	23,90 ± 1,70
Insolúvel	17,59 ± 1,56
Solúvel	6,31 ± 0,37
Gordura	2,29 ± 0,30
Cinzas	1,30 ± 0,10
Proteínas	17,44 ± 0,10
Nitrogênio	2,79 ± 0,10
Carbono/Nitrogênio (relação C/N)	16,91 ± 0,10
Fibra dietética total	60,46 ± 2,19
Insolúvel	50,78 ± 1,58
Solúvel	9,68 ± 2,70

Fonte: Adaptado de Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014).

Tabela 3 - Propriedades físicas e térmicas da borra de café.

Propriedades	Borra de café
Módulo de finura	2,9
Densidade aparente (kg m ⁻³)	0,387
Densidade específica (kg m ⁻³)	0,8
Compacidade (%)	48,38
Porosidade (%)	51,62
Absorção de água (%)	0,9
Condutividade térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	0,30

Fonte: Adaptado de Mohamed e Djamila (2018).

A fibra bruta é a fração lignocelulósica composta de celulose, hemicelulose e lignina, que são mutuamente entrelaçadas. Em comparação com outros materiais lignocelulósicos, a

borra de café contém apenas uma quantidade relativamente pequena de celulose (cerca de 10% em massa) e um alto teor de hemiceluloses (30 a 40% em peso). As regiões cristalinas da celulose conferem rigidez e as áreas amorfas proporcionam maciez e flexibilidade ao material, permitindo a absorção de água. Já as hemiceluloses, devido à sua estrutura amorfa e natureza hidrofílica, têm alta sensibilidade mecânica contra a água e são hidrolisáveis sem esforço comparadas à lignina e celulose. A lignina, com concentração total em torno de 19,8–29,8%, atua como estabilizador contra tensões mecânicas e outras tensões biológicas internas/externas. Além disso, contribui para o alto valor calorífico da borra de café (KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018).

Conforme a norma ABNT NBR 10004 (2004), a borra de café é classificada como resíduo industrial classe II A – não inerte, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Assim, muitos pesquisadores se concentraram em investigar sua composição e possíveis aplicações. O Quadro 2 apresenta algumas das aplicações estudadas.

Quadro 2 - Possíveis aplicações da BC.

Autor (ano)	Objetivo da pesquisa
Azevedo (2007)	Modificar as propriedades de hidratação da borra de café com peróxido de hidrogênio alcalino, utilizando-a na produção de biscoitos.
Castro (2009)	Estudar o preparo de carvões ativados a partir do rejeito agroindustrial de borra de café, utilizando-o como agente ativante com vapor d'água, CO ₂ e K ₂ CO ₃ .
Brito (2013)	Analisar os atributos químicos e a influência do resíduo de café (borra) como fertilizante orgânico e/ou condicionador do solo no desenvolvimento do cafeeiro produzido organicamente e no desenvolvimento de plântulas de cafeeiro.
Abusaymeh (2013)	Estudar o efeito de adição de borra de café ao polietileno de baixa densidade e verificar as mudanças nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas do material.
Moura (2016)	Extrair e caracterizar a fração lipídica da borra de café Robusta e Arábica por dois processos: por Soxlet, utilizando como solvente éter de petróleo, e por meio pressurizado, usando etanol.
Toda (2016)	Procurar a viabilização técnica do emprego de solventes alcóolicos no processo de extração de óleo de borra de café proveniente do processamento de café solúvel.
Oliveira (2016)	Investigar um compósito polimérico biodegradável utilizando a poli(ε-caprolactona) como matriz polimérica e borra de café como reforço para conferir boas propriedades à matriz polimérica para a produção de bens de consumo a preços competitivos.
Tarazona (2017)	Desenvolver um material compósito de matriz polimérica (resina epóxi) preparando-a a partir do aproveitamento de óleo de cozinha usado e reforçado com borra de café (resíduo agroindustrial).

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

2.5 ESTADO DA ARTE DOS COMPÓSITOS PLA/BC

Muitos estudos envolvendo a utilização de PLA e BC têm sido realizados. Por se decompor em CO₂, H₂O e outros compostos inofensivos quando descartado, e apresentar as mesmas propriedades que plásticos derivados de petróleo, o PLA é ideal para muitas aplicações no ambiente em que a recuperação do produto é impraticável. Além disso, este material pode ser manipulado através de diversos processos de fabricação, tais como moldagem por injeção, extrusão de chapas, moldagem por sopro, termoformação, formação de filme ou fiação de fibras. Entretanto, ainda é muito caro se comparado aos plásticos comuns. Para reduzir seu custo e modificar suas propriedades sem alterar a biodegradabilidade, fibras naturais podem ser utilizadas como material de reforço. Nesse sentido, muitas pesquisas objetivando produzir compósitos de PLA e BC como reforço têm sido desenvolvidas.

Baek et al. (2013) desenvolveram compósitos verdes a partir de PLA/BC e PLA/farinha de bambu, utilizando 4-4-diisocianato de difenilmetano (MDI) como agente de acoplamento. A resistência mecânica dos compósitos diminuiu com o aumento do teor de carga natural. No entanto, as propriedades mecânicas e térmicas foram aumentadas pela adição do MDI. No caso de reutilização da BC, o compósito verde resultante teve um custo competitivo em comparação com compósitos convencionais, além de propriedades térmicas aprimoradas.

Chin-San (2015) avaliou a morfologia, as propriedades mecânicas e a biodegradabilidade de materiais compósitos contendo PLA e borra de café. Foram utilizados PLA enxertado com anidrido maleico (PLA-e-AM) e, para aumentar sua compatibilidade com as matrizes poliméricas, a borra foi tratada superficialmente (BCT). Os resultados indicaram que os materiais de PLA-e-AM/BCT exibiram as melhores propriedades desejadas em relação aos de PLA/BC. Quanto à biodegradabilidade, ambos os materiais são biodegradáveis e superiores ao PLA puro, especialmente em altos níveis de substituição da BC.

Oliveira et al. (2015) investigaram o desenvolvimento de biocompósitos de PLA para serem utilizados como materiais biodegradáveis para aplicação em horticultura. O PLA foi misturado com fibras de madeira, grãos de café, fertilizantes e um agente espumante para obtenção de um material verde com boas propriedades mecânicas, alta biodegradabilidade e capacidade de liberação de fertilizantes. Os materiais com fibras de madeira e fertilizantes se mostraram mais adequados.

Canavarro (2016) pesquisou a possibilidade de utilização de borra de café na criação de objetos de design. O principal objetivo era obter um material moldável, durável e lavável, com perspectivas de melhorar a sua aplicação em ambientes. Foram testados diversos materiais

como matriz: epóxi, amido, resina de pinho e PLA. O material que apresentou melhores resultados foi o PLA, apesar de apresentar limitações, como não resistir a altas temperaturas.

Huan et al. (2017), através de uma abordagem hidrotérmica assistida por micro-ondas, utilizaram borra de café como fonte de carbono sustentável para fabricação de pontos quânticos (PQs) ultrapequenos e luminescentes com alta oxigenação de superfície, uniformidade dimensional e integridade estrutural. As propriedades ópticas exclusivas dos PQs foram herdadas diretamente pelos compostos poli(ácido L-lático) (PLLA), resultando em multifunções que variam de emissões luminescentes a excelente proteção UV e alta transmissão à luz visível. As superfícies em nanoescala de PQs dispersos forneceram fortes interações de ancoragem para cadeias PLLA, sendo responsáveis pela cristalização facilitada mesmo sob resfriamento rápido, bem como melhorias significativas nas propriedades termomecânicas e de tração. Além disso, os mecanismos de dissipação de energia e flexibilidade habilitados para PQ após a deformação por tração, incluindo a geração de numerosas bandas de cisalhamento, fissuras e nanofibrilação, deram uma combinação incomum de elasticidade e extensibilidade para nanocompósitos de PLLA.

Cacciotti et al. (2018) propuseram a fabricação de filme completamente compostável, baseado em PLA como matriz, diatomito como carga de reforço e extrato de borra de café como eliminador de oxigênio. As amostras foram produzidas através da técnica de evaporação de solvente e a influência da adição desses materiais nas propriedades anticorrosivas, mecânicas e de barreira ao oxigênio foi profundamente investigada. Os autores registraram melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio para sistemas caracterizados pela presença de diatomito e extrato de borra de café, sugerindo um possível efeito sinérgico dos dois aditivos.

Santos, Passador e Montagna (2018) desenvolveram e caracterizaram compósitos biodegradáveis de PLA, reforçados com diferentes porcentagens de fibra de coco (FC) e BC sem tratamento preliminar. Com o intuito de desenvolver um material ecologicamente sustentável, foi verificado o comportamento dessas cargas na matriz e estudada a exposição dos compósitos desenvolvidos aos ensaios de absorção de água e envelhecimento em estufa. Os mesmos autores (2020) analisaram a influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas desses biocompósitos. Foi verificada a boa adesão entre as cargas naturais e a matriz de PLA, resultando em valores de resistência ao impacto próximo ao do PLA puro. Porém, os fatores ambientais influenciaram diretamente nas propriedades mecânicas, tendo a umidade interferido na redução da resistência ao impacto. Já o envelhecimento em estufa resultou em leve acréscimo dos valores de resistência ao impacto.

Suaduang et al. (2019a) estudaram o efeito do enchimento de BC nas propriedades

físicas e mecânicas do filme de biocompósito de PLA. O objetivo foi produzir materiais biodegradáveis e reduzir o custo do processamento, enquanto aumentavam a flexibilidade dos produtos. Os filmes foram processados por extrusora de parafuso duplo e de filme por sopro. Foi observado que o aumento do conteúdo de BC nos compósitos melhorou o percentual de alongamento na ruptura. Entretanto, a resistência à tração na ruptura e o módulo na ruptura diminuíram com o aumento da concentração de BC. A posteriori, os autores (2019b) realizaram a análise de espectrofotometria UV-vis dos filmes biocompósitos PLA/BC e observaram redução considerável na transmissão de todos os comprimentos de onda UV (UV-A, -B e -C) e luz visível com o aumento do conteúdo de BC.

Yu-Chung et al. (2019) desenvolveram um composto sustentável de PLA e óleo extraído de borra de café (OBC) pelo método FDM (*Fused Deposition Modeling*). Foram fabricados filamentos de OBC/PLA de 0 a 20% m/m utilizando uma extrusora FDM de parafuso único. Os pesquisadores observaram que o OBC dispersava e distribuía uniformemente na matriz do PLA por mistura e extrusão única e que o filamento era imprimível em 3D. Após a adição da carga de OBC no PLA, as propriedades mecânicas do sistema composto foram alteradas. À medida que a porcentagem de OBC foi aumentada, o compósito mostrou um aumento da tenacidade. Os resultados indicaram OBC como um potencial aditivo a ser usado na modificação das propriedades de compósitos de PLA com baixo custo e um método fácil de produzir em quantidade considerável.

Arrigo, Bartoli e Malucelli (2020) prepararam biocompósitos baseados em partículas PLA e biocarbono derivados de BC usando duas rotas de processamento diferentes: mistura por fusão e evaporação de solvente. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades finais dos biocompósitos podem ser moduladas de forma lucrativa selecionando o conteúdo de carga e o método de processamento adequado, que são capazes de exercer influência sobre a morfologia dos materiais, bem como seu comportamento reológico e mecânico. Tais descobertas sugerem a adequação do biocarbono para substituir alguns enchimentos comuns na preparação de biocompósitos poliméricos com propriedades personalizadas, úteis para embalagens e aplicações automotivas e eletrônicas. Além disso, o baixo custo de produção dessa carga de carbono, juntamente com a possibilidade de derivá-la de diferentes fontes de resíduos, representa valor agregado à abordagem da economia circular.

Nithikarnjanatharn e Khongrit (2020) investigaram a viabilidade do uso de PLA e BC para criar compostos ecologicamente corretos. O estudo aplicou o desenho de um experimento estatístico para estudar dois fatores: o volume da mistura da BC e a quantidade da substância da reação. As composições foram misturadas por extrusora de dupla rosca e formadas em

amostra para testar as propriedades pelo processo de prensagem a quente. A análise morfológica mostrou que a BC não deve ser misturada mais do que 20% porque afeta a estabilidade e homogeneidade do composto. As propriedades dos compósitos obtidos foram adequadas para a criação de um produto com cor e aroma únicos à BC.

Sharma et al. (2020) desenvolveram partículas carbonizadas de BC usando carbonização hidrotérmica assistida por micro-ondas seguida de seu uso na síntese de compósitos de PLA reforçados com o pó de café carbonizado. O reforço de PLA com BCC (partículas carbonizadas) produziu um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas do PLA puro, reduzindo a resistência à tração do material. A carbonização alterou substancialmente o tamanho e a morfologia das partículas, visíveis nos resultados de MEV, mas devido a agregação das amostras o tamanho efetivo das partículas de BCC ficou semelhante ao das BC, obtendo-se nenhuma diferença perceptível na dispersão das cargas no PLA.

Sheng et al et al. (2021) fabricaram com sucesso filamentos compostos coloridos com BC descolorida e micro/nanoestruturada e PLA para a tecnologia de impressão 3D FDM. O filamento composto e a impressão acabada tinham propriedades mecânicas comparáveis e características de fluxo aprimoradas, que estavam disponíveis em uma ampla variedade de cores. A descoloração da BC ofereceu diversificação de cores para o filamento composto, pois a influência nos pigmentos introduzidos foi minimizada. Conforme os autores, isso poderá ajudar a expandir o escopo de aplicação da BC na indústria de impressão 3D.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Foram estabelecidas duas etapas: preparação dos compósitos PLA/BC e execução dos ensaios de caracterização.

3.1 MATERIAIS

O poli(ácido láctico) (PLA) utilizado foi o Ingeo 3001D, produzido pela NatureWorks® e gentilmente fornecido pela empresa Real Maker 3D Ltda (Joinville/SC) (Figura 12). O PLA foi lavado com água para a retirada de impurezas presentes no exterior do material e seco à temperatura ambiente antes de ser processado.

Figura 12 - Poli(ácido láctico).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A Tabela 4 apresenta as principais propriedades do PLA Ingeo 3001D.

Tabela 4 - Propriedades do poli(ácido láctico) Ingeo 3001D.

PROPRIEDADE	VALOR
Físicas	
Densidade [g cm ⁻³]	1,25
MFR [g 10 min ⁻¹] (210 °C, 2,16 kg)	22
Térmicas	
Temperatura de Fusão Cristalina [°C]	150-180
Temperatura de Transição Vítreia [°C]	55-60
Mecânicas	
Resistência à Tração [MPa]	62
Alongamento na Ruptura [%]	3,5

Fonte: Adaptado do guia do processo de moldagem por injeção e da ficha de dados de segurança do PLA Ingeo 3001D da NatureWorks® (2021).

A borra de café (BC) foi obtida a partir da preparação da bebida com filtro de papel, utilizando pó de café da marca Iguazu, tipo Tradicional. Primeiramente a BC foi seca em estufa a 80-90 °C por 5 h, posteriormente foi peneirada em peneira plástica de malha média e devolvida novamente à estufa a 80-90 °C por mais 6 h. Após esse período foi peneirada uma segunda vez em peneira plástica de malha extra fina e armazenada em placa de Petri tampada em incubadora com controle de temperatura (DBO) a 30 °C até o momento de sua utilização (Figura 13).

Figura 13 - Borra de café seca e peneirada.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

3.2 MÉTODOS

Nesta seção é apresentada a forma de obtenção do compósito PLA/BC, bem como as técnicas de caracterização que foram utilizadas no desenvolvimento desta dissertação.

3.2.1 Preparação dos compósitos PLA/BC

Os compósitos de PLA e BC foram preparados utilizando a técnica de evaporação de solvente (*solvent casting*), que é realizada em três etapas. Primeiramente, o polímero é solubilizado no solvente, depois a solução obtida é depositada em um recipiente adequado e, finalmente, há a evaporação do solvente, formando a película ou filme. Para a realização deste trabalho foi utilizado como solvente clorofórmio P.A. (Synth).

Foram preparados compósitos PLA/BC com a quantidade de borra de café em relação à massa de PLA em 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%. Também foi preparada uma amostra de PLA puro usando a mesma metodologia de preparação dos compósitos. A Tabela 5 apresenta a composição das amostras produzidas bem como a nomenclatura utilizada.

Tabela 5 - Nomenclatura e composição dos compósitos PLA/BC produzidos.

Mistura	Poli(ácido lático) (g)	Borra de Café (g)	Proporção de BC em PLA (%)
C01	2,0	0,0	0,0
C02	1,9	0,1	5,0
C03	1,8	0,2	10,0
C04	1,7	0,3	15,0
C05	1,6	0,4	20,0
C06	1,4	0,6	30,0
C07	1,2	0,8	40,0

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Primeiramente, o PLA foi colocado em contato com o clorofórmio (CHCl_3) na proporção de 1:15 (m/v) dentro de frascos de vidro fechados, seguindo as quantidades descritas na Tabela 5. Foi realizada a dissolução do PLA no solvente utilizando um agitador magnético durante duas horas à temperatura ambiente, de modo que o polímero foi completamente dissolvido pelo solvente (Figura 14).

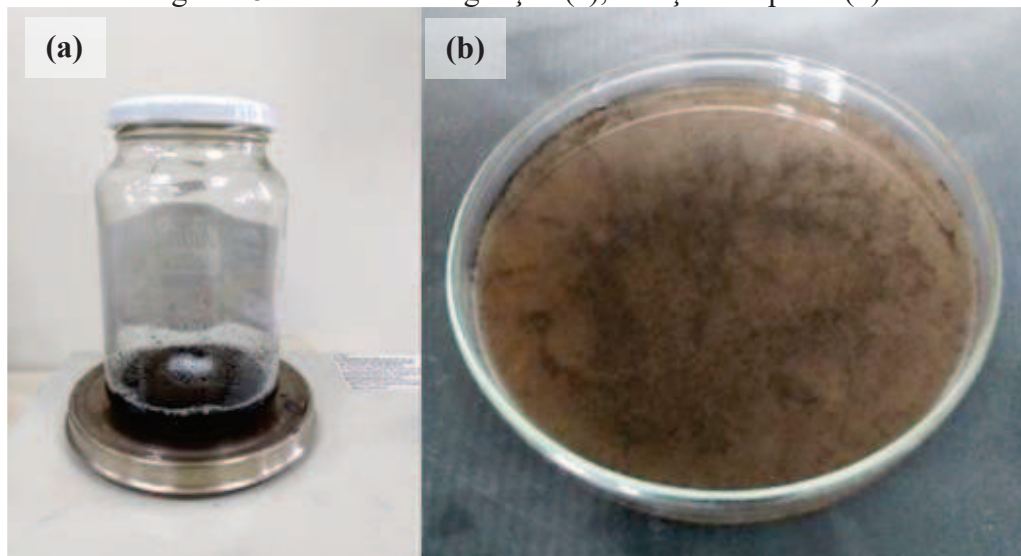
Figura 14 - Poli(ácido lático) puro em dissolução.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A seguir, foi adicionada a BC ao recipiente contendo o solvente e o PLA de maneira a se obter uma solução formada pelo clorofórmio, pelo polímero e pela borra de café. A mistura foi agitada por mais duas horas, buscando uma boa homogeneização da BC no solvente. Posteriormente, as soluções foram vertidas em placas de Petri com 10 cm de diâmetro e levadas abertas a uma capela à temperatura ambiente para a evaporação do solvente (Figura 15).

Figura 15 - Mistura em agitação (a), solução em placa (b).

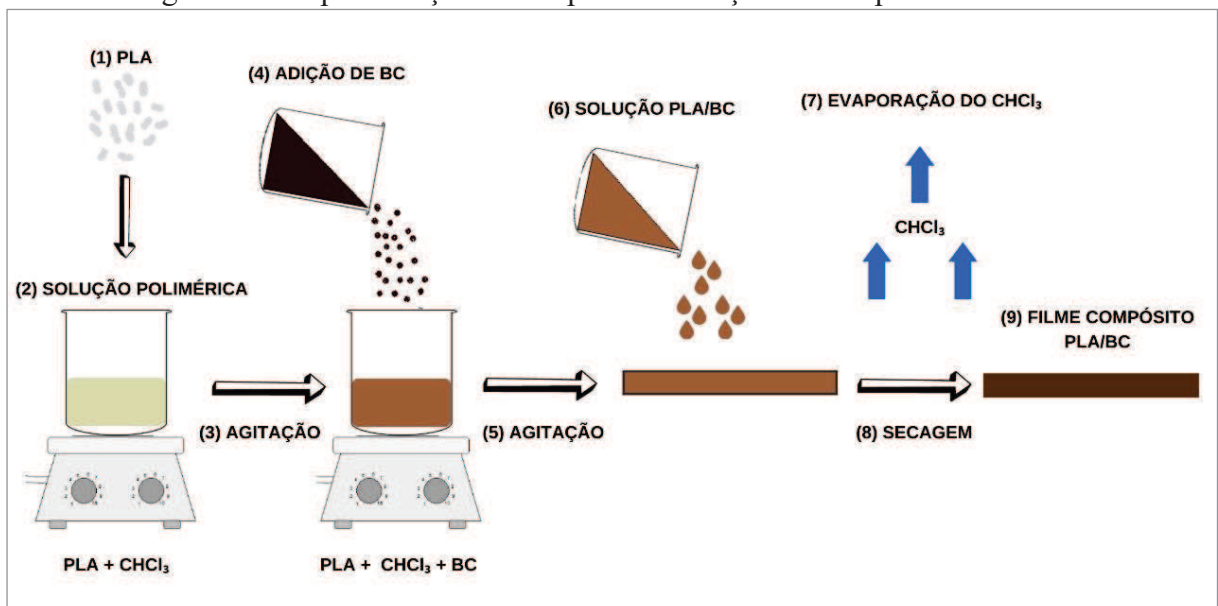


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Após 72 h de secagem, os compósitos obtidos foram colocados em uma incubadora (DBO) a temperatura constante de 30 °C durante 24 h. Os filmes PLA/BC obtidos foram então retirados das placas de Petri e acondicionados em embalagens plásticas devidamente vedadas para posterior caracterização.

A Figura 16 apresenta um resumo esquemático do desenvolvimento do trabalho.

Figura 16 - Representação das etapas de obtenção do compósito PLA/BC.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

3.2.2 Caracterização das amostras

3.2.2.1 Densidade

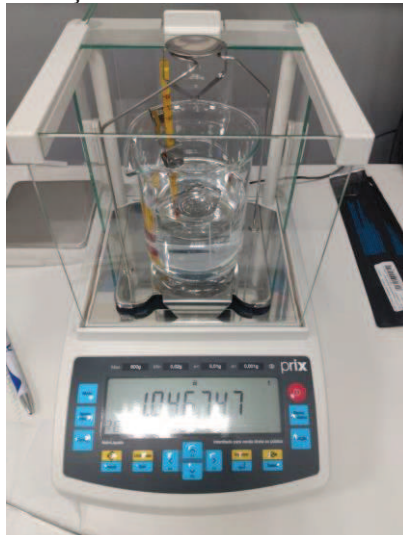
Nesta pesquisa, a densidade foi determinada utilizando duas técnicas: cálculo para estimativa do valor e ensaio de Arquimedes.

Para estimar o valor da densidade foi utilizada a Equação 1, onde ρ_p é a densidade do PLA ($1,25 \text{ g cm}^{-3}$) (WOLF et al., 2005), ρ_c é a densidade da BC ($0,0008 \text{ g cm}^{-3}$) (MOHAMED; DJAMILA, 2018), e x_p e x_c são as frações em massa de PLA e BC, respectivamente.

$$\rho_{compósito} = \rho_p x_p + \rho_c x_c \quad (1)$$

Experimentalmente, a densidade do PLA e dos seus compósitos foi medida usando o método de Archimedes para sólidos, baseada no padrão ASTM D792 (2020). As amostras, cortadas em paralelepípedos com área de aproximadamente $1,4 \text{ cm}^2$, tiveram suas massas medidas com uma balança de precisão Pnix modelo PS 2100 g, 0,01 g, disponível no Laboratório de Ciência dos Materiais da UFSC Joinville. Para cada composição, foram utilizadas ao menos duas amostras para a realização da medição. A Figura 17 apresenta o equipamento utilizado no ensaio.

Figura 17 - Equipamento utilizado na determinação da densidade dos materiais.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O método utilizado consiste nas seguintes etapas: 1) colocar a amostra no equipamento e medir sua massa no ar; 2) mergulhá-la em líquido de densidade conhecida a uma temperatura de $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$; 3) medir novamente a massa da amostra imersa; 4) calcular a densidade usando

a Equação 2, onde ρ é a densidade do sólido, ρ_L é a densidade do líquido, m_1 é a massa do sólido no ar e m_2 é a massa do sólido no líquido. O líquido de imersão usado foi o álcool etílico, cuja densidade é $0,79 \text{ g cm}^{-3}$ (SYNTH).

$$\rho = \rho_L \frac{m_1}{m_1 - m_2} \quad (2)$$

3.2.2.2 Absorção de água

As amostras para a determinação da absorção de água foram preparadas seccionando o PLA puro e os compósitos PLA/BC em tiras de $40,0 \times 7,0 \text{ mm}^2$ (em média $380 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura) baseando-se na Norma ASTM D570 (2018). As amostras foram secas em incubadora de DBO a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h, resfriadas a temperatura ambiente e pesadas imediatamente em uma balança analítica (Bel) com precisão $0,0001 \text{ g}$. Essa massa foi designada M_i . Posteriormente, as amostras foram imersas em água destilada e mantidas à temperatura ambiente por um período de quatorze dias, durante os quais foram removidas da água em intervalos de sete dias, suavemente secas com papel absorvente para remover o excesso de água das superfícies e imediatamente pesadas em balança analítica três vezes, sendo então fotografadas e devolvidas à água. A média da massa medida em intervalos de sete dias foi calculada; essas massas médias foram designadas M_m . O aumento de massa percentual devido à absorção de água, M_f , foi calculado com o auxílio da Equação 3.

$$M_f = \frac{(M_m - M_i)}{M_i} \times 100\% \quad (3)$$

O ensaio foi realizado em triplicata e embasado nos métodos utilizados por Chin-San (2015) e Santos, Passador e Montagna (2018; 2020).

3.2.2.3 Análise visual

A absorção de água pelos compósitos PLA/BC foi acompanhada visualmente através de imagens fotográficas realizadas antes, durante e após o ensaio, com o intuito de verificar as modificações macroscópicas dos compósitos.

As amostras foram colocadas em recipientes de vidro fechados, contendo água destilada e mantidos longe da incidência de luz. A cada sete dias, foram removidas da água, secas com papel toalha e fotografadas utilizando uma câmera de celular com 13 Megapixels de resolução, tomando por referência o método adotado por Santos, Passador e Montagna (2020).

3.2.2.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise de FTIR fornece evidências da presença de grupos funcionais existentes na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para essa técnica se encontra entre 4000 a 400 cm^{-1} .

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um equipamento Agilent Technologies, modelo Cary 600 Series FTIR Spectrometer, pertencente à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, *campus* Florianópolis, utilizando célula de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros infravermelhos foram obtidos com 32 varreduras para cada amostra, em resolução espectral de 4 cm^{-1} , na região de 600-4000 cm^{-1} .

3.2.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento Jade-DSC 4000 (Perkin Elmer), equipado com um Sistema Intracooler 2P disponível na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, *campus* Florianópolis. As propriedades térmicas do PLA puro e de seus compósitos com BC foram avaliadas sob as seguintes condições: massa da amostra 5-7 mg, faixa de temperatura de -10 a 210 $^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, taxa de resfriamento de 80 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram realizados três ciclos térmicos, compostos por duas varreduras de aquecimento e uma varredura de resfriamento.

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) foram medidos através do programa Origin Pro. Já as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização a frio (T_{cc}), e as entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização a frio (ΔH_{cc}) foram obtidas por meio do programa Pyris. A cristalinidade (X_c) do material foi calculada conforme a Equação 4, onde x é a fração nominal em massa de BC e ΔH_0 é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino: 93 J g^{-1} (SOO HYUN; YOONJE; JAEJOON, 2017).

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0 (1-x)} \right] 100\% \quad (4)$$

3.2.2.6 Ensaio Mecânico de Tração

O ensaio mecânico de resistência à tração consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova com dimensões específicas até a sua ruptura. Mede a variação na elongação do corpo de prova como função da carga aplicada pelo equipamento.

Os ensaios de resistência à tração do PLA puro e dos compósitos produzidos foram realizados na UDESC Joinville, em uma máquina da marca Oswaldo Filizola, modelo AME 5 kN, com velocidade de $1,2 \text{ mm min}^{-1}$, seguindo as normas ASTM D1708 (2018) e ASTM D882 (2018). Para cada compósito PLA/BC foram ensaiados ao menos cinco corpos de prova retangulares com dimensões de $70,0 \text{ mm} \times 7,0 \text{ mm}$, cuja medida da espessura dos CPs foi obtida utilizando a média das medidas de três pontos distintos (dois laterais e um central), aferidas com um micrômetro Messen. A partir dos resultados foi possível obter a tensão máxima, a tensão de ruptura, a deformação na ruptura e o módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade (E) foi calculado utilizando a Equação 5, onde σ_f é a tensão final, σ_i é a tensão inicial, ε_f é a deformação final e ε_i é a deformação inicial.

$$E = \frac{\sigma_f - \sigma_i}{\varepsilon_f - \varepsilon_i} \quad (5)$$

3.2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A morfologia dos filmes produzidos foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL e modelo JSM-6701 F, com amperagem máxima de $10 \mu\text{A}$, disponível no Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina (CMU/CCT/UDESC), *campus* Joinville.

As amostras utilizadas para essa análise foram preparadas por imersão em nitrogênio para fracioná-las, coladas no topo de um porta amostra (*stub*) com fita preta de carbono e, em seguida, recobertas com ouro por eletrodeposição sobre as superfícies fraturadas por tração. A observação da superfície de fratura dos filmes tensionados foi realizada com aumentos variados. O objetivo foi investigar a distribuição de cargas na matriz polimérica e avaliar a compatibilidade entre a carga e a matriz.

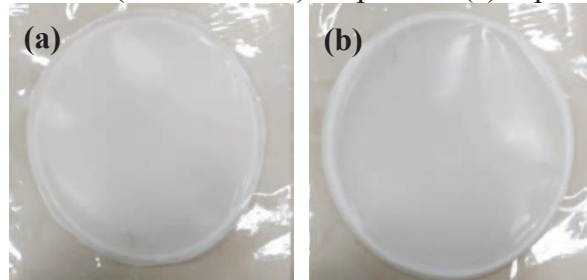
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados para os compósitos formados por poli (ácido lático) e borra de café produzidos utilizando o método de evaporação de solvente (*solvent casting*). O material foi caracterizado quanto as suas propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas.

4.1 COMPÓSITOS PLA/BC

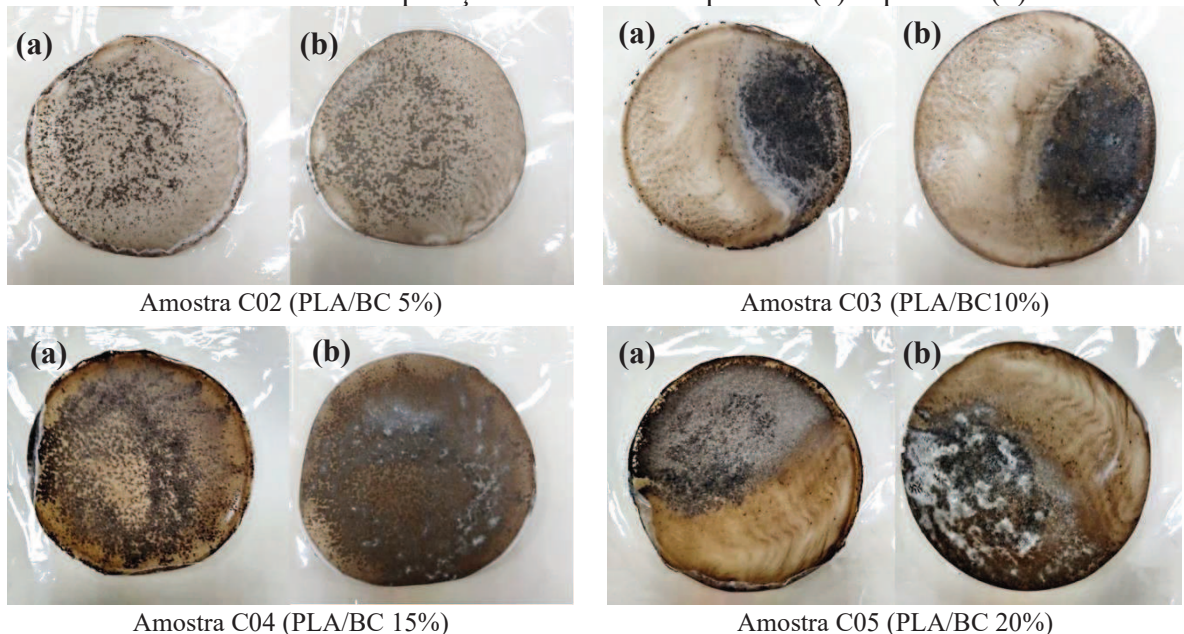
A Figura 18 e a Figura 19 apresentam imagens das superfícies superior e inferior do PLA puro e dos compósitos PLA/BC contendo 5, 10, 15 e 20% de borra de café produzidas utilizando o método de evaporação de solvente (*solvent casting*).

Figura 18 - Filme de poli (ácido lático) puro produzido utilizando o método de evaporação de solvente (Amostra C01). Superfície (a) superior e (b) inferior.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

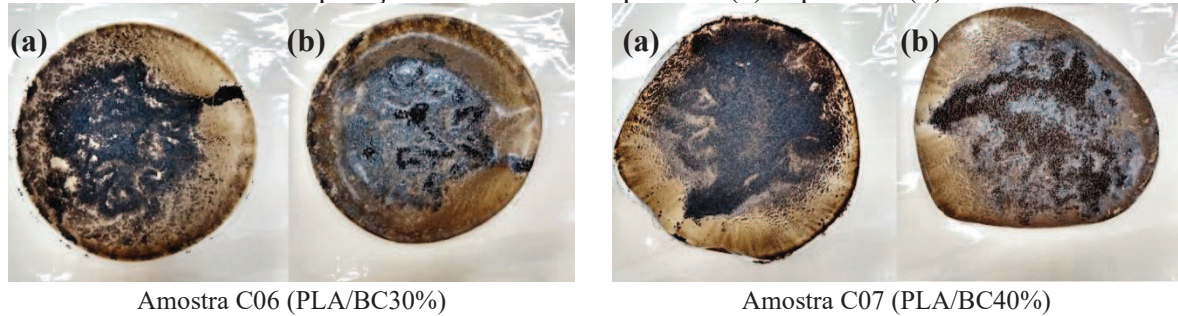
Figura 19 - Compósitos PLA/BC contendo 5, 10, 15 e 20% de borra de café produzidos utilizando o método de evaporação de solvente. Superfície (a) superior e (b) inferior.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A Figura 20 apresenta compósitos PLA/BC produzidos com 30 e 40% de borra de café.

Figura 20 - Compósitos PLA/BC contendo 30 e 40% de borra de café produzidos utilizando o método de evaporação de solvente. Superfície (a) superior e (b) inferior.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As análises da Figura 19 e da Figura 20 demonstram que houve a incorporação da BC à matriz de PLA, provocando a mudança nas características visuais do material quando comparadas ao PLA puro (Figura 18). À medida que foi aumentada a quantidade adicionada, a BC se aglomerava, exceto nas amostras com 5 e 15%, cujas misturas se apresentaram mais homogêneas. Nos compósitos contendo 30 e 40% de BC (Figura 20) notou-se que as partículas não foram completamente incorporadas à matriz, ficando uma parte na superfície superior das amostras, sendo esta borra de café em excesso facilmente removida, motivando a decisão de não realizar os ensaios de caracterização nestas duas amostras produzidas.

Uma observação importante foi a presença de bolhas na superfície inferior das amostras de 15 e 20% de BC (Figura 19 - Amostras C04.b e C05.b), sugerindo que o clorofórmio pode ter ficado retido na parte inferior do compósito. Este acúmulo pode estar relacionado à maior presença de partículas de borra de café no material, o que dificultou a evaporação do solvente.

Cabe destacar que as amostras foram produzidas aos pares e em dias consecutivos (5 e 15%, 10 e 20%, 30 e 40%) e guardaram similaridades entre si, indicando a existência de possíveis variáveis não consideradas no processo, muito provavelmente decorrentes das condições ambientais, tais como temperatura e umidade do ar.

Durante o processo de produção observou-se que inicialmente as cargas de BC ficaram bem distribuídas na matriz quando vertidas nas placas de Petri. Porém, em poucos minutos, as partículas passavam a se aglomerar. Este fenômeno provavelmente está associado à maior relação entre a área superficial e o volume das partículas da borra de café, levando a uma energia superficial muito elevada, que é minimizada pela aglomeração das partículas.

4.2 DENSIDADE

Conforme a norma ASTM D792 (2020), a densidade de um sólido é uma propriedade que é convenientemente medida para identificar um material, para acompanhar as mudanças físicas em uma amostra, para indicar o grau de uniformidade entre diferentes unidades de amostragem ou espécimes, ou para indicar a densidade média de um grande item. É muito útil para calcular as relações peso-resistência e custo-peso. Portanto, é uma propriedade fundamental na definição da aplicação dos compósitos para o uso tecnológico.

Na Tabela 6 estão disponíveis os valores estimados para a densidade dos compósitos PLA/BC, calculados utilizando a Equação 1, onde cada fase constituinte do compósito contribui de forma proporcional para a densidade do material, sendo essa contribuição dependente apenas da fração mássica dos constituintes (AL-QURESHI, 2010).

Tabela 6 - Densidade estimada dos compósitos PLA/BC.

Amostra	PLA puro	PLA/BC 5%	PLA/BC 10%	PLA/BC 15%	PLA/BC 20%
Densidade (g)	1,25	1,19	1,13	1,06	1,00

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

O valor da densidade de cada amostra utilizando o método de Arquimedes, calculado a partir da Equação 2, foi fornecido diretamente pelo equipamento. Para cada composição, foram utilizadas ao menos duas amostras para a realização da medição. Na Tabela 7 são apresentados os resultados médios referentes a massa no ar, a massa no etanol, a densidade média e os respectivos desvios padrão para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.

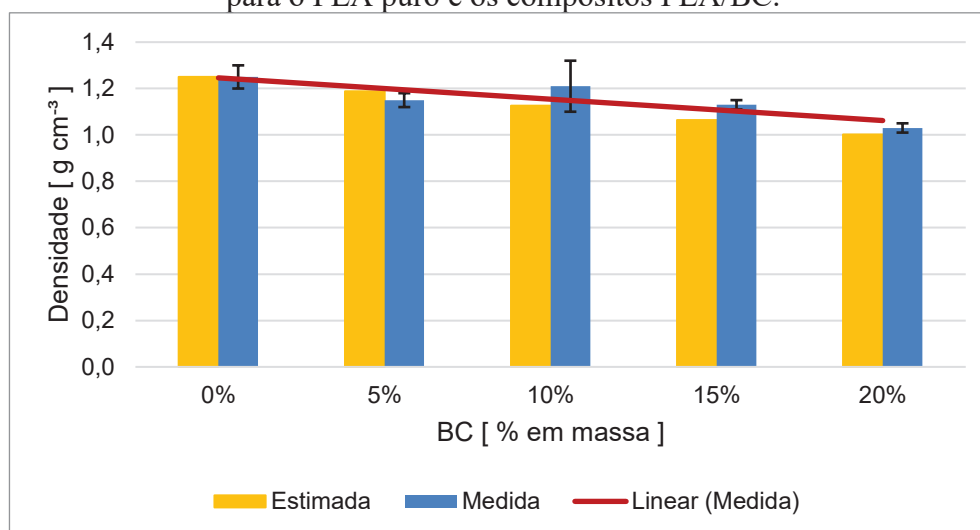
Tabela 7 - Resultados para a densidade dos compósitos PLA/BC.

Amostra	Massa no ar (g)	Massa no etanol (g)	Densidade medida (g cm⁻³)
PLA puro	0,037 ± 0,001	0,014 ± 0,001	1,25 ± 0,05
PLA/BC 5%	0,044 ± 0,007	0,014 ± 0,001	1,15 ± 0,03
PLA/BC 10%	0,049 ± 0,001	0,018 ± 0,004	1,21 ± 0,11
PLA/BC 15%	0,040 ± 0,003	0,013 ± 0,001	1,13 ± 0,02
PLA/BC 20%	0,040 ± 0,000	0,010 ± 0,001	1,03 ± 0,02

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Para melhor análise dos dados, foi gerado um gráfico com a comparação entre as densidades previstas e medidas e o desvio padrão calculado (Figura 21).

Figura 21 - Comparativo entre a densidade estimada e a densidade medida para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Pode ser observado inicialmente que a densidade dos compósitos produzidos exibiu uma redução com a crescente adição das cargas de BC em comparação com a matriz PLA pura. A redução na densidade dos compósitos era esperada, pois as partículas de BC apresentam densidade menor do que o PLA puro. Comportamento semelhante foi observado por Mohamed e Djamila (2018), que relataram que a densidade dos compósitos era menor à medida que a incorporação das cargas era aumentada na matriz.

O compósito PLA/BC 10% exibiu densidade média mais próxima da densidade do PLA puro. Isso pode ser explicado pela aglomeração de partículas em regiões específicas do compósito. É provável que uma das amostras escolhidas para a determinação da densidade não possuía a proporção indicada para a BC. Essa explicação está coerente com a ASTM D792 (2020), onde é afirmado que as mudanças na densidade de um único material são devidas a diferenças localizadas na cristalinidade, perda de plastificante, absorção de solvente ou outras causas. É possível que porções de uma amostra difiram em densidade por causa de suas diferenças em cristalinidade, história térmica, porosidade e composição (tipos ou proporções de resina, plastificante, pigmento ou enchimento).

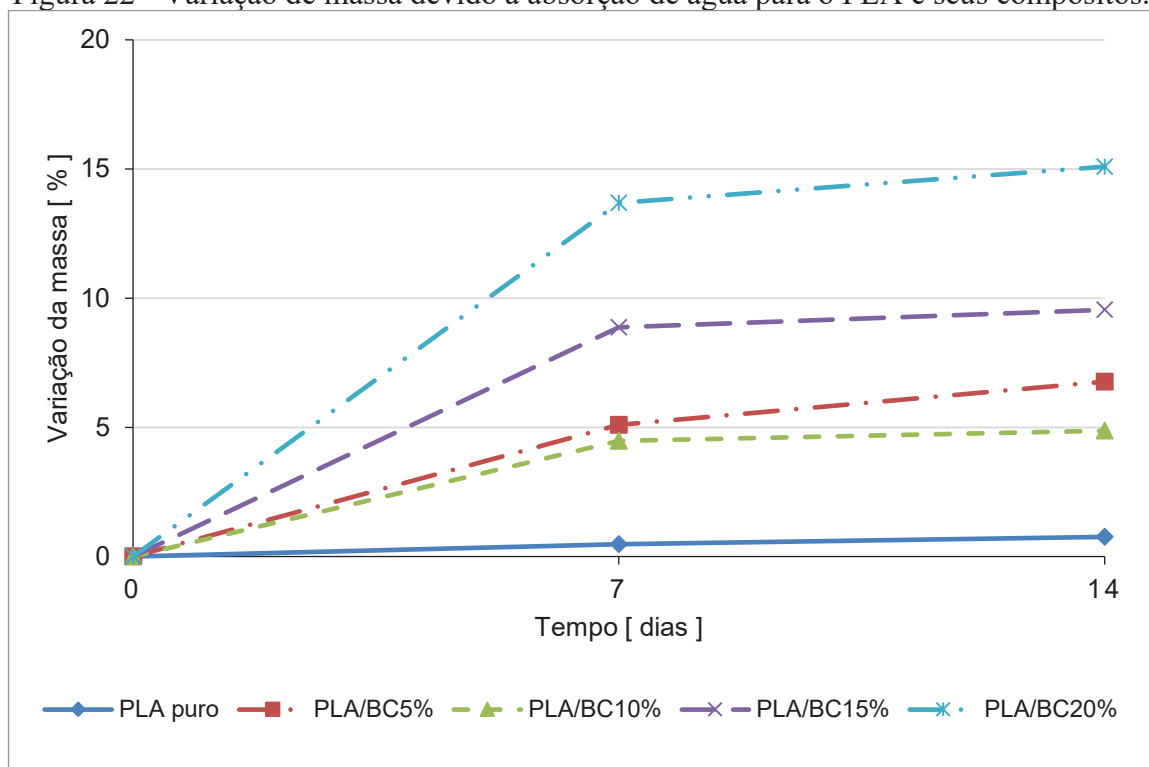
4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Amostras para a medição da absorção de água foram preparadas seccionando os compósitos em tiras de 40,0 mm x 7,0 mm, conforme a Norma ASTM D570 (2018). Após terem as suas massas medidas, elas foram submersas em um banho contendo água destilada em temperatura ambiente e posteriormente reservadas em frascos tampados, sem incidência de luz,

durante quatorze dias. A cada sete dias as amostras foram retiradas da água, secas com papel toalha e suas massas novamente aferidas.

A Figura 22 apresenta o efeito da incorporação de BC na capacidade de absorção de água dos compósitos de PLA.

Figura 22 - Variação de massa devido à absorção de água para o PLA e seus compósitos.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

É possível observar que a absorção de água é proporcional à quantidade de carga incorporada à matriz polimérica, com exceção do PLA/BC 10%, cujas amostras selecionadas para o ensaio apresentaram muita variabilidade na concentração de BC. Ao comparar a amostra de PLA puro aos seus compósitos, foi observada a menor porcentagem de absorção. Isso era previsível, uma vez que cargas naturais absorvem maior umidade devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura. Resultados semelhantes foram encontrados por Chin-San (2015) e Santos, Passador e Montagna (2018; 2020).

Foi observado que o aumento de massa foi maior nos sete primeiros dias de ensaio. Isso pode estar relacionado à difusão da água no material. As moléculas de água conseguem penetrar mais rapidamente na parte exterior. Em contrapartida, as estruturas internas levam mais tempo para serem umedecidas.

O comportamento hidrofílico apresentado pelos compósitos pode ocasionar problemas, tais como instabilidade dimensional, trincas e redução de propriedades mecânicas.

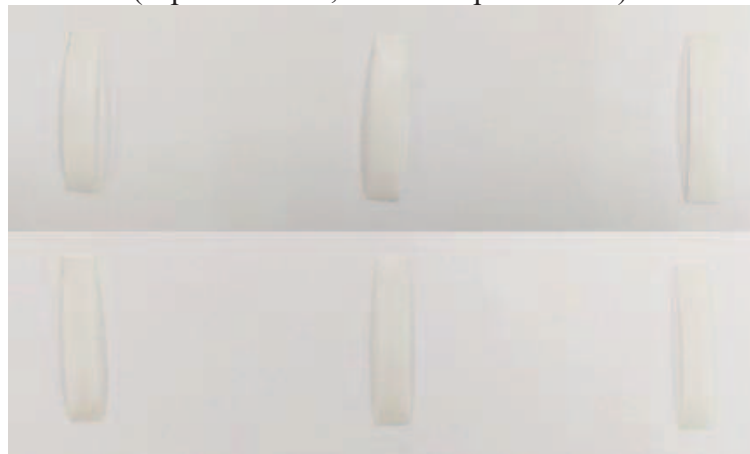
Tendo em vista a diferença de hidrofiliabilidade entre as cargas naturais e a matriz polimérica, muitos pesquisadores optam por executar algum tipo de tratamento superficial nas cargas, objetivando melhorar a interação entre elas (Santos; Passador; Montagna, 2020).

Sob outra perspectiva, a hidrofiliabilidade das cargas naturais pode ser útil à degradação por hidrólise, pois poliésteres como o PLA são mais suscetíveis a esse tipo de degradação devido à presença do grupo $-COO-$ em suas estruturas. Logo, esse comportamento hidrofílico contribui para a aceleração da biodegradação desses materiais após o uso e descarte em ambientes úmidos.

4.4 ANÁLISE VISUAL

Considerando que a mistura não foi homogênea, havendo, portanto, amostras com diferentes aglomerações de partículas em sua estrutura, optou-se por apresentar todos os filmes ensaiados. Da Figura 23 à Figura 27 são apresentados os registros fotográficos das amostras de PLA puro e dos compósitos PLA/BC no tempo inicial e após ensaio de absorção de água durante 14 dias.

Figura 23 - Análise visual de três amostras do PLA puro (superior: antes; inferior: após 14 dias).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Analisando a Figura 23 pode-se perceber que praticamente não houve diferença entre as amostras de PLA puro antes e após o ensaio, o que está coerente com os resultados obtidos através da análise de absorção de água (Figura 22).

Figura 24 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 5%
(superior: antes; inferior: após 14 dias).



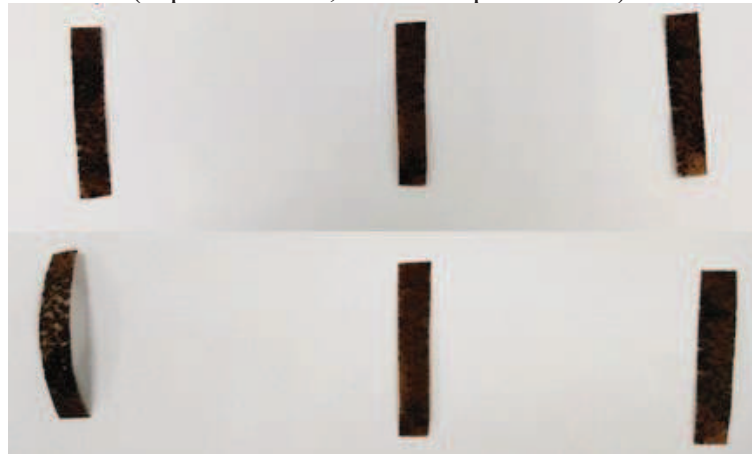
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 25 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 10%.
(superior: antes; inferior: após 14 dias).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 26 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 15%.
(superior: antes; inferior: após 14 dias).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 27 - Análise visual de três amostras do compósito PLA/BC 20% (superior: antes; inferior: após 14 dias).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Analisando os resultados para os compósitos com 5 e 10% de BC, como observado na análise de absorção, os resultados para o PLA/BC 10% fugiram do padrão, pois houve muita variabilidade em suas amostras, conforme pode ser visto na Figura 25. A amostra de PLA/BC 10% que concentrou maior quantidade de BC absorveu maior quantidade de água e se rompeu após 7 dias.

As amostras de PLA/BC 5% (Figura 24) e PLA/BC 15% (Figura 26) se mostraram mais homogêneas que as PLA/BC 10% e PLA/BC 20%. Dessa forma, as três amostras de cada concentração tiveram comportamentos muito semelhantes entre si.

De maneira geral, observou-se que após o ensaio de absorção de água, as amostras apresentaram mudanças na coloração e na forma ao serem comparadas com as amostras no tempo inicial. Os filmes ficaram mais claros e alguns ficaram curvados, principalmente aqueles que concentraram maior quantidade de BC, pois a presença de cargas naturais torna o material mais hidrofílico e sujeito à instabilidade dimensional, trincas e redução de propriedades mecânicas (SANTOS; PASSADOR; MONTAGNA, 2020).

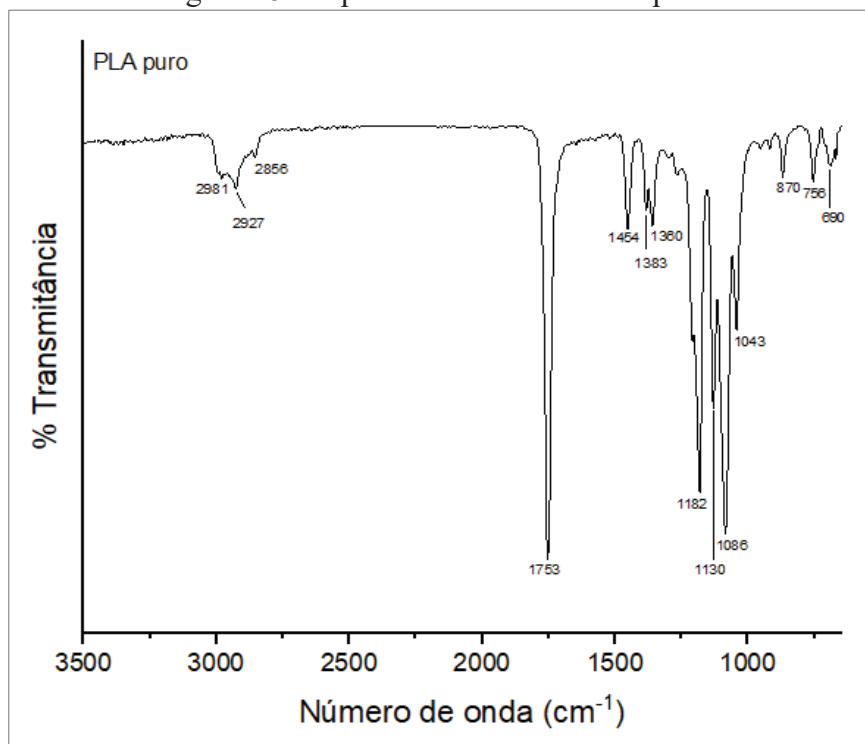
4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica eficaz para determinar os grupos funcionais que interagem no compósito formado e para caracterizar suas ligações covalentes (SANJAY et al., 2018).

A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR obtido para o PLA puro produzido neste

trabalho. De acordo com o espectro do PLA² é possível observar as transições características desse polímero a 3700-3300, 1760-1700 e 1500-500 cm⁻¹. Estas características são típicas de grupos carboxila-anidrido (CHIN-SAN, 2015). Resultados semelhantes foram relatados por Baek et al. (2013), onde os picos de 1759, 1093 e 1362 cm⁻¹ indicam a presença dos grupos –C=O, –C–O– e –CH– da ligação éster, respectivamente.

Figura 28 - Espectro de FTIR do PLA puro.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As bandas de transmissão observadas no espectro do PLA na faixa do infravermelho estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8 - Atribuição de número de onda de FTIR do PLA.

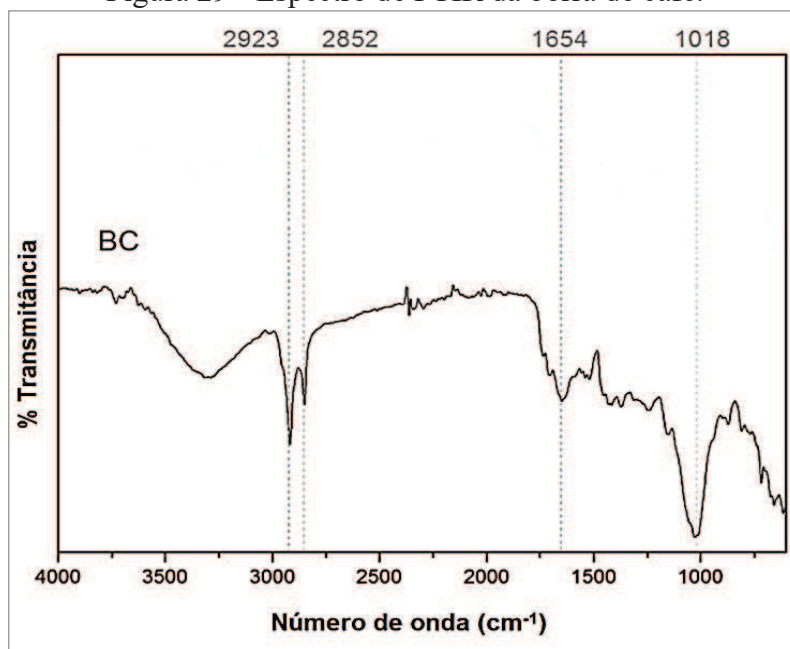
Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2927	Estiramento -CH (grupo CH ₃)
1753	Estiramento carbonila -C=O (grupo -CO-O-)
1454; 1383	Vibrações de flexão CH ₃
1182; 1130; 1086; 1043	Estiramento -C-O-C-
870	Vibração -C-COO
756	Vibração das ligações dos grupos metileno

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

² Fórmula química do PLA: (C₃H₄O₂)_n

O espectro de FTIR da BC é apresentado na Figura 29 (BALLESTEROS, TEIXEIRA e MUSSATTO, 2014).

Figura 29 - Espectro de FTIR da borra de café.



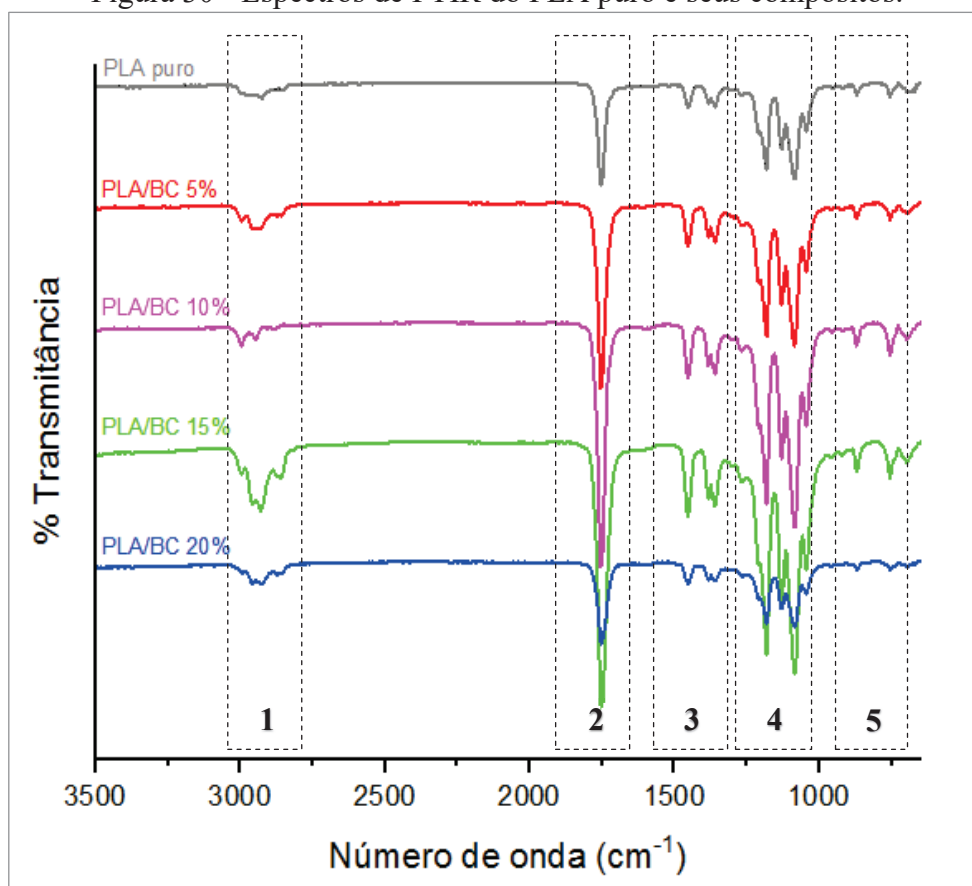
Fonte: Adaptado de Ballesteros, Teixeira e Mussatto (2014).

O espectro da BC apresentou bandas típicas de materiais lignocelulósicos, uma vez que seus principais componentes são lignina, hemicelulose e celulose, e outras pequenas moléculas, conforme descrito na Tabela 2. As bandas vibracionais em 1747, 1646 e 1530 cm^{-1} estão associadas ao alongamento do grupo carbonila ($-\text{C}=\text{O}$) da hemicelulose e dos ácidos clorogênicos e à vibração de alongamento das ligações $-\text{CN}$ da cafeína³ (MENDES et al., 2019). Oliveira (2016) também observou o aparecimento de uma banda nesta região, atribuindo-o à oxidação natural das fibras, possivelmente resultante dos processos de torrefação e moagem do grão. A região entre 3000 e 2800 cm^{-1} , com duas bandas agudas em 2923 e 2852 cm^{-1} , é atribuída à vibração de alongamento $-\text{C}-\text{H}$ (BALLESTEROS; TEIXEIRA; MUSSATTO, 2014). A absorção forte e ampla no infravermelho encontrada em torno de 3420 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxila na BC e a ligação de hidrogênio entre esses grupos (CHIN-SAN, 2015).

A Figura 30 apresenta uma comparação entre os espectros do PLA puro e seus compósitos PLA/BC. Os espectros individuais dos compósitos de PLA com 5, 10, 15 e 20% de BC são apresentados no APÊNDICE A – Gráficos FTIR.

³ Fórmula da cafeína: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$

Figura 30 - Espectros de FTIR do PLA puro e seus compósitos.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Na Tabela 9 são apresentados os principais picos, divididos em cinco regiões, para melhor compreensão e análise dos resultados.

Tabela 9 - Regiões mais relevantes do FTIR do PLA puro e dos compósitos PLA/BC.

Material	Número de onda (cm ⁻¹)				
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 5
PLA puro	2981; 2927; 2856	1753	1454; 1383; 1360	1182; 1130; 1086; 1043	870; 756; 690
PLA/BC 5%	2995; 2958; 2933; 2873; 2858	1753	1454; 1383; 1360	1182; 1130; 1086; 1043	872; 756; 696
PLA/BC 10%	2997; 2945; 2883	1753	1454; 1383; 1360	1182; 1130; 1086; 1045	872; 756; 696
PLA/BC 15%	2995; 2958; 2929; 2875; 2860	1753	1454; 1383; 1360	1182; 1130; 1086; 1043	872; 756; 698
PLA/BC 20%	2995; 2956; 2929; 2873; 2858	1753	1454; 1383; 1358	1182; 1130; 1085; 1045	871; 756; 698

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Observando a Figura 30 e a Tabela 9, percebe-se que com a adição de BC houve uma alteração na região 1, ocorrendo um deslocamento do primeiro pico de 2981 para 2995 cm^{-1} em todos os compósitos, indicando deformação axial assimétrica do CH_3 . Picos em torno de 2870 cm^{-1} também surgiram nos compósitos de 5, 15 e 20%, que podem ser atribuídos ao estiramento -CH-. Nas regiões 3, 4 e 5 não houve deslocamentos consideráveis dos picos. Analisando a Figura 30 ainda é possível perceber o aumento do tamanho dos picos nos compósitos de 5, 10 e 15% de BC, evidenciando o aumento da quantidade de BC em relação ao PLA puro. Cabe ressaltar que a mesma tendência não ocorreu com o compósito PLA/BC 20%. Isto provavelmente aconteceu devido à análise de FTIR ter sido realizada em uma região com baixa presença de BC devido aos problemas de dispersão observados nos compósitos obtidos com concentrações mais elevadas da borra de café.

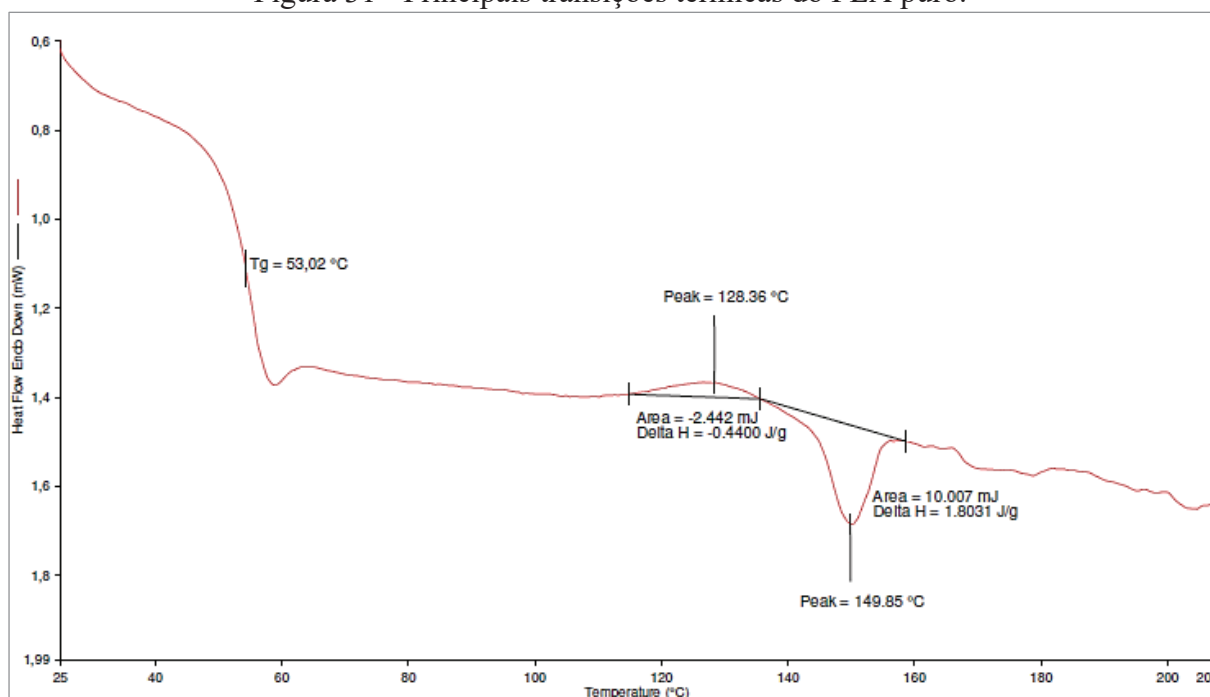
Comparando os resultados obtidos com os apresentados por Cacciotti et al. (2018) e Yu-Chung et al. (2019), a diferença mais notável entre os espectros antes e depois da adição das cargas foi que a intensidade dos picos aumentou na mesma área dos picos significativos na BC (ou seja, 1750 e 1100 cm^{-1}). Esse aumento demonstra a introdução bem-sucedida da borra na matriz do polímero. Além disso, os dois picos agudos em torno de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} confirmam a presença de grupos metil e metileno, sendo correlacionados com o alongamento assimétrico (C-H) em cadeias alifáticas, respectivamente. Esses picos podem ser atribuídos à presença de cafeína e lipídios.

4.6 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

A calorimetria de varredura diferencial é uma técnica de caracterização na qual são medidas diferenças de fluxo de calor em uma amostra e em um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um aquecimento ou resfriamento controlado (CANEVAROLO, 2006). Esta análise busca caracterizar a estabilidade térmica do material. A partir dela, verifica-se a ocorrência de mudanças físicas ou químicas através de ganho ou perda de calor. Também é possível identificar eventos térmicos dos materiais, tais como temperatura de transição vítrea, de cristalização a frio e de fusão, além do grau de cristalinidade.

A Figura 31 apresenta a curva de DSC do segundo aquecimento para o PLA puro. A curva do segundo aquecimento foi utilizada porque torna as amostras mais suscetíveis à análise, uma vez que elimina o histórico térmico e as tensões internas obtidas durante o processo.

Figura 31 - Principais transições térmicas do PLA puro.

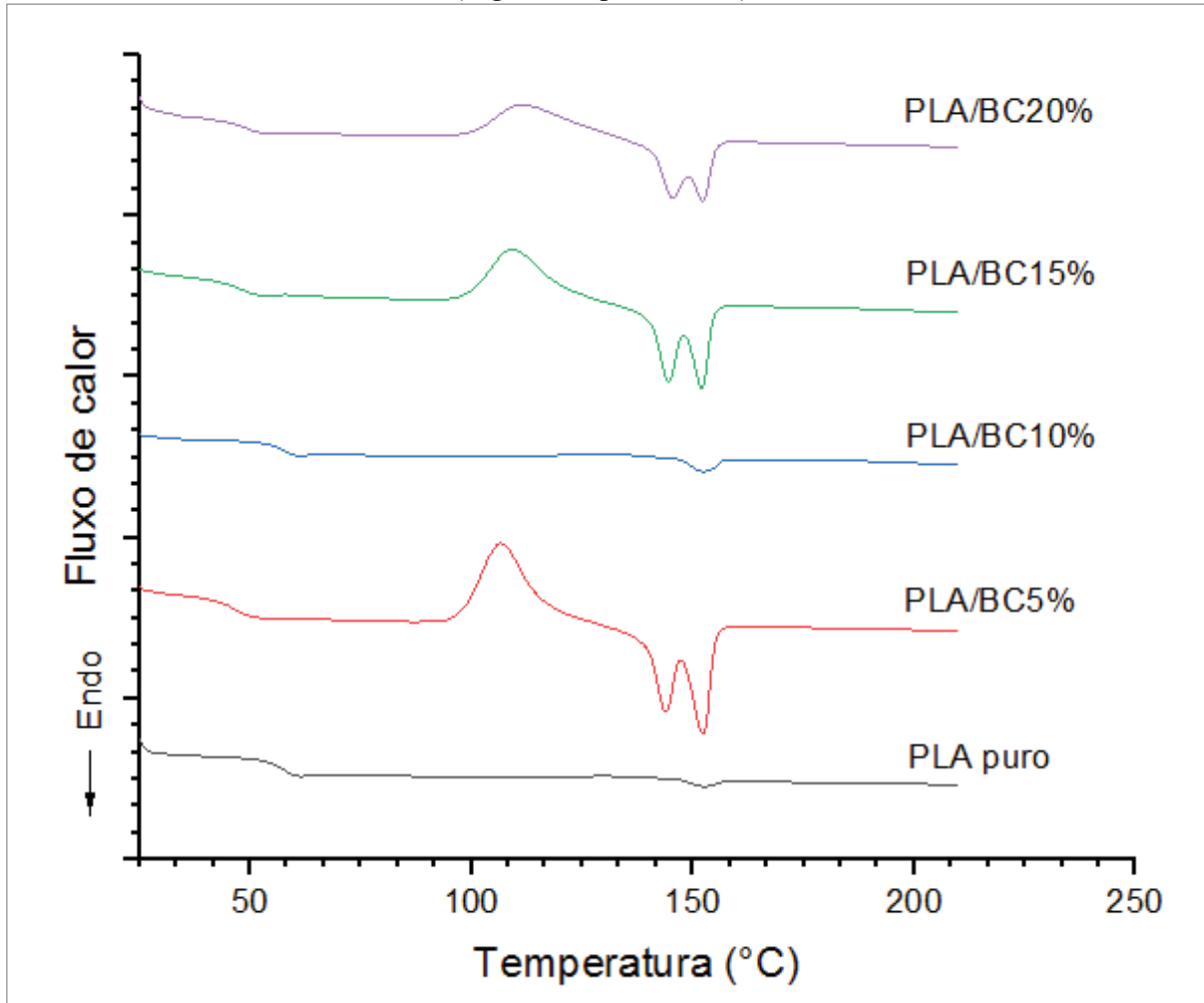


Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Foram constatados três eventos térmicos. O primeiro evento, que ocorre na temperatura de 53 °C, está relacionado a um processo endotérmico referente à temperatura de transição vítrea (T_g). O segundo evento foi observado na temperatura de 128 °C, sendo associado a um processo exotérmico referente à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) durante o resfriamento, com um valor entálpico de 0,44 J g⁻¹. O terceiro evento, ocorrido na temperatura aproximada de 150 °C está relacionado a um processo endotérmico relativo à temperatura de fusão do material (T_m) e possui valor entálpico de 1,8 J g⁻¹. Os resultados obtidos estão compatíveis com Avérous (2008), que descreve o PLA com uma T_g entre 50–80 °C e uma T_m entre 130–180 °C, caracterizando-o como um polímero semicristalino.

Na Figura 32 estão identificadas as curvas de DSC do segundo aquecimento para todas as amostras. Pode ser observado que todas as curvas de DSC obtidas para os compósitos PLA/BC apresentam similaridade nos seus perfis, com exceção da amostra com 10% de BC (C03).

Figura 32 - Comparativo da análise de DSC entre PLA puro e os compósitos PLA/BC. (segundo aquecimento).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização a frio (T_{cc}), de fusão (T_m), as entalpias de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c), bem como a cristalinidade (X_c) do PLA puro e de seus compósitos estão apresentadas na Tabela 10. Os valores de T_g foram calculados a partir do ponto médio dos prolongamentos das retas tangentes às curvas antes e após a transição, traçando uma reta perpendicular a estes prolongamentos, conforme sugerido por Lucas, Soares e Monteiro (2001). Este é o método mais aceito e está descrito na norma ASTM D3418 (2015). Para auxiliar os cálculos foi utilizado o software Origin Pro. Os valores de T_m , T_{cc} , ΔH_m e ΔH_c foram retirados dos gráficos gerados a partir do software Pyris. Já o valor da cristalinidade (X_c) foi calculado a partir da Equação 4. As curvas de DSC dos compósitos PLA/BC, bem como suas principais transições térmicas, estão apresentadas no APÊNDICE B – Gráficos DSC.

Tabela 10 - Principais resultados retirados das curvas DSC das amostras.

AMOSTRA	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	T _m [°C]	ΔH_m [J g ⁻¹]	ΔH_c [J g ⁻¹]	X _c [%]
C01 (Puro)	53,02	128,36	149,85	1,80	0,44	1,46
C02 BC (5%)	43,52	104,06	149,44	27,27	26,91	0,41
C03 BC (10%)	56,67	128,03	149,68	3,00	2,29	0,85
C04 BC (15%)	45,50	106,55	149,30	32,35	26,87	6,93
C05 BC (20%)	46,16	109,01	149,62	18,70	15,22	4,68

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A análise da Tabela 10 demonstra que a inclusão da BC provocou redução dos valores da T_g. Excetuando a amostra de PLA/BC 10% - que apresentou elevação da T_g - as temperaturas de transição vítrea caíram de 53 °C para uma média de 45 °C. Tal alteração sugere uma ação plastificante das partículas de BC nas cadeias do PLA. Cacciotti et al. (2018) destacam que os plastificantes são comumente adicionados a uma matriz polimérica para aumentar a mobilidade da cadeia, diminuindo as forças intermoleculares e a ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas.

O pico exotérmico, muito evidente e em torno de 104-109 °C no caso das amostras com 5%, 15% e 20% de BC, é atribuído à cristalização a frio típica do PLA. Ele está relacionado à reorganização dos domínios amorfos em regiões cristalinas devido ao aumento da flexibilidade e mobilidade macromolecular com o aumento da temperatura. Conforme Arrigo, Bartoli e Malucelli (2020), essas cargas podem provocar um efeito de nucleação, fazendo com que a T_{cc} aconteça em menor temperatura em relação ao PLA puro. Nesse processo, a BC atuou como agente nucleante, promovendo a cristalização heterogênea do PLA, como atestam os valores mais baixos de T_{cc} detectados nestas amostras.

Embora seja observado que a inclusão de BC não provocou variação na temperatura de fusão do material, mantido em torno de 149 °C, nota-se o aparecimento de duplo pico endotérmico durante a fusão das amostras. Foi relatado que o pico de fusão inferior pertence aos cristais formados por um processo de recristalização por fusão durante a varredura de aquecimento (processo de cristalização a frio), enquanto o mais alto está relacionado à fusão dos cristais originais derivados da preparação da amostra, com base em modelo de recristalização. Estes picos evidenciam a coexistência de duas estruturas cristalinas do PLA com base no modelo de recristalização por fusão ou devido à população de lamelas duplas (CACCIOTTI, 2018).

A adição de BC gerou alteração dos valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) das amostras. Para as amostras de 5% e 10% de BC o grau de cristalinidade diminuiu em relação ao PLA puro, indo de 1,46% para 0,41% e 0,85%, respectivamente. Essa

redução pode ter sido causada pela presença das cargas, que atuaram como barreira física, impedindo o crescimento dos cristalitos devido à dificuldade em arranjar as cadeias do PLA, reduzindo sua cristalização ou pode ser resultante do efeito plastificante da borra de café. Arrigo, Bartoli e Malucelli (2020) observaram que, para quantidades acima de 2,5% de BC, a presença de cargas dispersas dificultou o processo de cristalização de macromoléculas de polímero, e um menor teor de fase cristalina foi formado. Em contrapartida, as amostras de 15% e 20% de BC apresentaram maior grau de cristalinidade, elevando-se para 6,93% e 4,68%, respectivamente. Esse aumento pode estar relacionado ao tamanho das partículas, que geralmente é o principal fator para a elevação da cristalinidade do material. Entretanto, não foi realizada a granulometria das partículas para sustentar estas afirmações.

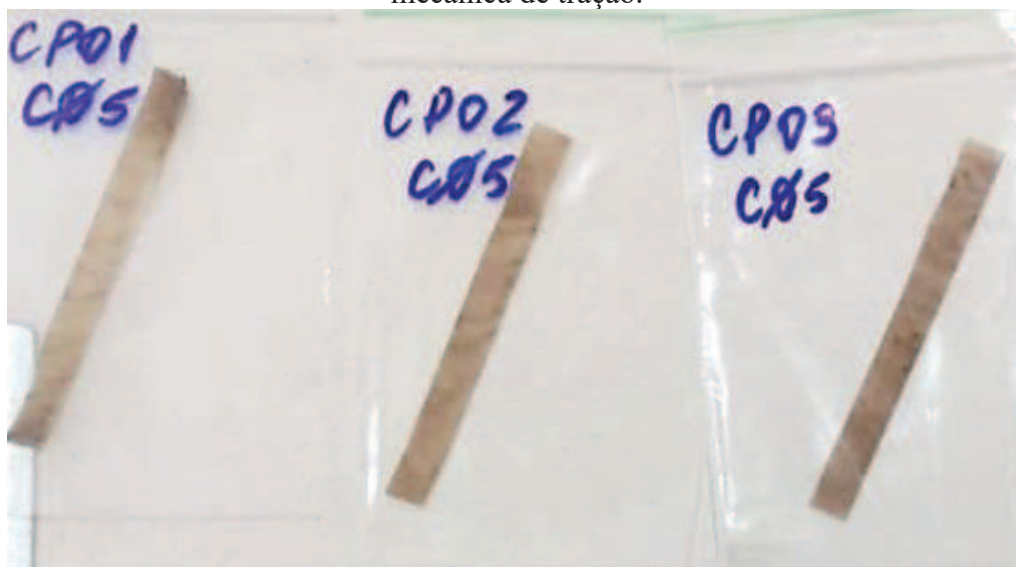
O perfil de curva apresentado pela amostra com 10% de BC exibiu maior similaridade com o PLA puro. A T_g aumentou cerca de 4 °C com a adição da carga. Este aumento é provavelmente um resultado do espaço reduzido disponível para o movimento molecular (CHIN-SAN, 2015). A T_{cc} não sofreu variação significativa e também não houve variação na T_m do PLA, indicando que não ocorreram mudanças na estrutura cristalina deste polímero. Os valores de ΔH_m e ΔH_c apresentaram aumentos em relação ao polímero puro, mas muito inferiores aos das demais amostras compósitas.

4.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PLA/BC

Dentre os mais variados ensaios mecânicos para avaliação das propriedades dos materiais, o mais aplicado é o Ensaio Mecânico de Tração devido ao fato de ser relativamente simples, de realização rápida e o que fornece uma gama de informações quanto à caracterização dos materiais, podendo ser utilizado em praticamente todos os materiais de engenharia (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

Para a realização deste ensaio foram preparados 10 Corpos de Prova (CPs) retangulares medindo 70,0 mm x 7,0 mm a partir do PLA puro e dos compósitos PLA/BC contendo 5, 10, 15 e 20% de borra de café. Alguns CPs preparados estão apresentados na Figura 33. As médias das espessuras dos CPs estão na Tabela 11.

Figura 33 - Corpos de prova dos compósitos PLA/BC para o ensaio de caracterização mecânica de tração.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

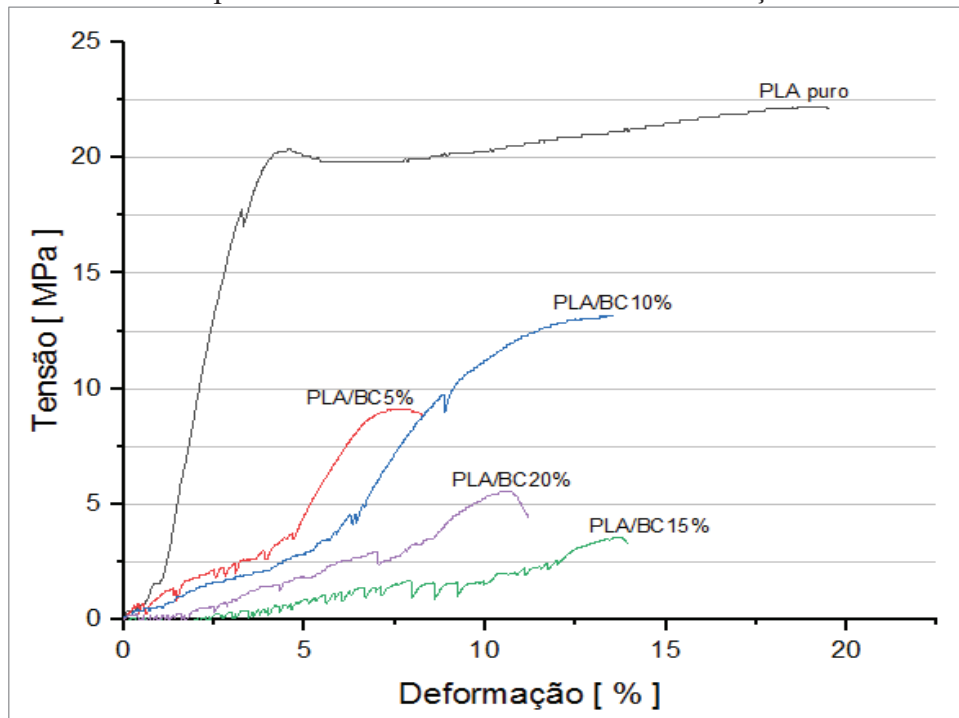
Tabela 11 - Espessura média (em mm) dos CPs do PLA puro (C01) e dos compósitos PLA/BC contendo 5% (C02), 10% (C03), 15% (C04) e 20% (C05) de borra de café.

	Amostra C01	Amostra C02	Amostra C03	Amostra C04	Amostra C05
CP1	0,21	0,33	0,23	0,44	0,21
CP2	0,22	0,40	0,25	0,44	0,21
CP3	0,25	0,40	0,29	0,46	0,23
CP4	0,24	0,40	0,22	0,48	0,30
CP5	0,24	0,32	0,22	0,48	0,37
CP6	0,23	0,43	0,36	0,42	0,46
CP7	0,20	0,39	0,43	0,46	0,58
CP8	0,21	0,38	0,55	0,48	0,58
CP9	0,20	0,42	0,48	0,40	0,53
CP10	0,19	0,32	0,49	0,37	0,53

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

As curvas dos gráficos do ensaio mecânico de resistência à tração estão representadas com a Tensão $\left(\delta = \frac{F}{A}\right)$ em função da Deformação $\left(\varepsilon = \left(\frac{L-L_0}{L_0}\right) \times 100\%\right)$. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de tração do PLA puro e dos compósitos PLA/BC contendo 5, 10, 15 e 20% de borra de café.

Figura 34 - Ensaio mecânico de tração para o PLA puro e os compósitos PLA/BC com diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

A partir do perfil de curva apresentado na Figura 34 pode-se observar que o poli (ácido láctico) e os compósitos PLA/BC possuem comportamento típico dos materiais plásticos e semelhante ao de muitos materiais metálicos, com a deformação inicial elástica, seguida por escoamento e por uma região de deformação plástica (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2018). As curvas para os compósitos PLA/BC demonstram que o aumento do conteúdo de partículas de borra de café produziu amostras que se tornaram mais frágeis e rígidas que o material puro. Pode-se inferir que as deformações dos compósitos PLA/BC diminuíram à medida que as partículas de BC reduziram a deformação do PLA. Nota-se também a formação de picos, que podem ser explicados pelo escorregamento das amostras na garra de fixação da máquina de ensaio de tração ou estar relacionados com o deslizamento entre partículas da borra que ficaram aglomeradas. Após todos os deslizamentos envolvidos neste comportamento dinâmico do ensaio, a rigidez elástica (ou até elasto-plástica) se eleva. As Figuras apresentando os ensaios mecânicos de cada composição estão apresentadas no APÊNDICE C – Gráficos Tensão *versus* Deformação.

Um exemplo de alteração no comportamento mecânico de polímeros com a adição de BC é o trabalho de Thiagamani et al. (2019), no qual foi observado que a resistência à tração dos biocompósitos PHBV/BC diminuiu com o aumento da quantidade de borra. Os autores

atribuíram isso à falta de adesão interfacial entre a carga de BC hidrofílica e a matriz hidrofóbica de PHBV. A presença de grupos hidroxila na BC torna sua superfície polar, dificultando a difusão da substância na matriz apolar. Isso levou a uma ligação interfacial pobre entre a matriz de PHBV e a carga de BC, resultando em propriedades mecânicas reduzidas. Ademais, a presença considerável de hemicelulose (36,7%) na superfície das microfibras de BC também enfraquece a ligação interfacial entre a matriz e a carga. Outro fator responsável por esse comportamento apontado pelos autores é a aglomeração da carga BC, que leva à formação de regiões de concentração de tensões, nas quais se exige uma menor força para iniciar a falha. De acordo com a Tabela 12, pode-se observar que houve redução nas propriedades mecânicas dos compósitos PLA/BC, resultados estes consistentes com os apresentados por Thiagamani et al. (2019).

Nithikarnjanatharn e Khongrit (2020) também observaram que uma maior quantidade de borra de café adicionada ao PLA provocou uma diminuição significativa na resistência à tração dos compósitos produzidos. O alongamento percentual tendeu a diminuir com o aumento da quantidade de BC no material.

Arrigo, Bartoli e Malucelli (2020), por sua vez, perceberam que a resistência à tração de sistemas contendo BC foi ligeiramente diminuída em comparação com as matrizes de PLA puras e associaram esse comportamento à falha prematura dos biocompósitos devido à presença de vazios na estrutura porosa devido às partículas de BC.

Os valores médios do módulo de elasticidade, tensão máxima, deformação na tensão máxima, tensão de ruptura e deformação até ruptura de cada material ensaiado, bem como seu respectivo desvio padrão, estão apresentados na Tabela 12. O cálculo do módulo de elasticidade utilizou a Equação 5 e os intervalos de tensão para ajuste linear exibidos em cada gráfico (vide Tabela 12).

Tabela 12 - Resultados dos ensaios mecânicos de tração para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.

Composição	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na tensão máxima (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação até a ruptura (%)
PLA puro	656 ± 218	24 ± 1	16 ± 6	23 ± 2	17 ± 5
PLA/BC 5%	153 ± 75	6 ± 2	9 ± 2	6 ± 2	9 ± 2
PLA/BC 10%	227 ± 37	10 ± 2	11 ± 2	9 ± 2	11 ± 1
PLA/BC 15%	92 ± 50	3 ± 0	10 ± 2	3 ± 1	10 ± 2
PLA/BC 20%	126 ± 56	6 ± 2	9 ± 1	5 ± 2	12 ± 1

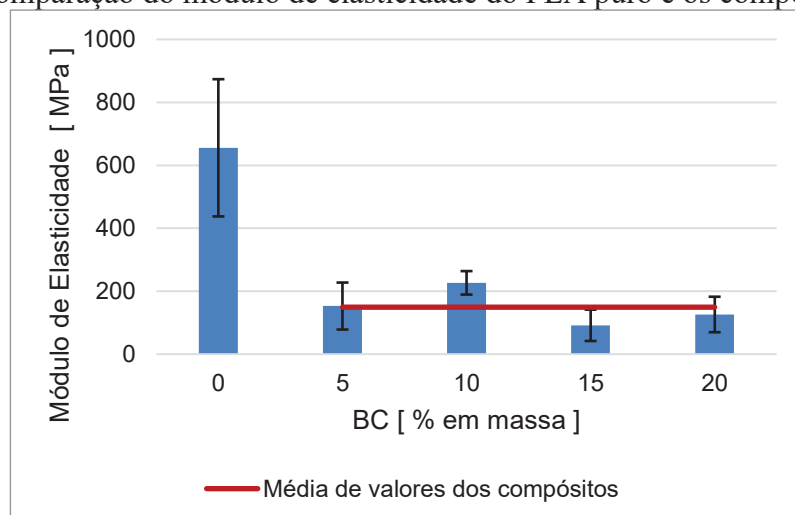
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Para o PLA puro, o alongamento até a ruptura se aproximou de 20%, a tensão máxima foi de 23 MPa e o módulo de elasticidade foi de 656 MPa. O valor para o módulo de elasticidade está próximo ao valor encontrado por Nithikarnjanatharn e Khongrit (2020) e Sharma et al. (2020), que encontraram aproximadamente 1 GPa para o PLA puro utilizando os métodos de extrusão e evaporação por solvente, respectivamente. Os menores valores encontrados nesse trabalho podem estar associados à presença de vazios devido a evaporação do solvente observados nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e que serão discutidos na seção 4.8.

O compósito que apresentou os resultados mais relevantes do ponto de vista mecânico foi o PLA/BC 10%, cujo módulo de elasticidade foi 227 MPa, tensão máxima 10 MPa e deformação na tensão máxima de 11%. Em contrapartida, o PLA/BC 15% apresentou módulo de elasticidade médio de apenas 92 MPa, a tensão máxima foi igual à tensão de ruptura (3 MPa), tendo a deformação na tensão máxima também valor similar à de ruptura, correspondendo a 10%.

Para melhorar o entendimento dos resultados obtidos, será apresentada uma análise mais detalhada das propriedades módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento até a ruptura. A Figura 35 apresenta os módulos de elasticidade obtidos para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.

Figura 35 - Comparação do módulo de elasticidade do PLA puro e os compósitos PLA/BC.



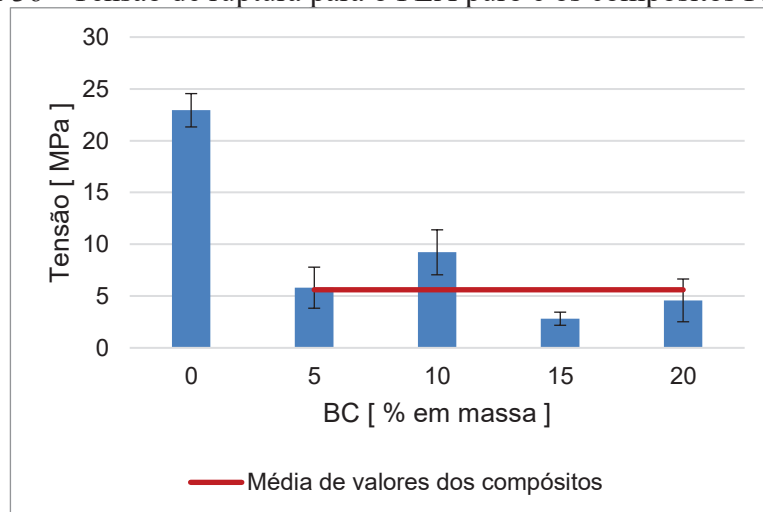
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Pode ser verificada considerável redução do módulo de elasticidade entre os compósitos e o PLA puro. Enquanto o polímero puro possui um valor de 656 MPa, os demais apresentam, em média, 149 MPa, sendo este valor 77% menor em relação ao módulo de

elasticidade do PLA puro. Vale destacar que essa média é comparável aos módulos de elasticidade de outros polímeros de uso convencional apresentados na Tabela 1 (PTMAT, PVA, PET e PEA). Resultados semelhantes foram encontrados por Cacciotti et al. (2018), nos quais o filme em que foi adicionado extrato de BC apresentou um módulo de elasticidade mais baixo em relação ao PLA puro, com diminuição de cerca de 10%. Em contrapartida, Nithikarnjanatharn e Khongrit (2020) e Sharma et al. (2020) identificaram aumento no módulo de elasticidade com a adição de BC em relação ao PLA puro, possivelmente pelas especificidades dos processos utilizados: extrusão e evaporação por solvente de biocarbono derivado de BC, respectivamente.

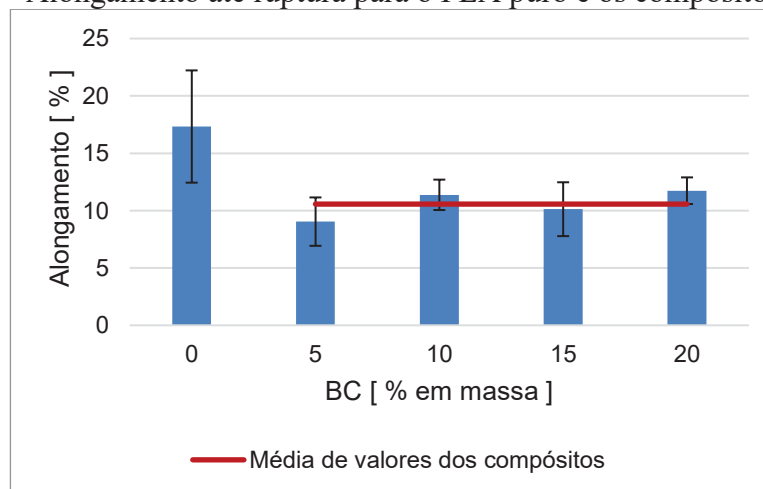
Os valores para a tensão de ruptura e alongamento até a ruptura são comparados na Figura 36 e na Figura 37.

Figura 36 - Tensão de ruptura para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 37 - Alongamento até ruptura para o PLA puro e os compósitos PLA/BC.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Conforme pode ser observado na Figura 36, a resistência à ruptura diminuiu acentuadamente com o aumento do conteúdo de BC. Para o PLA puro o valor obtido foi de 23 MPa, enquanto para os compósitos os valores variaram entre 3 e 9 MPa, sendo em média 74% menores. Baek et al. (2013) encontraram resultados similares, atribuindo essa redução à fraca ligação entre as cargas naturais hidrofílicas e o polímero de matriz hidrofóbica, que impede a propagação da tensão. Já Chin-San (2015) atribuiu-a à fraca dispersão da BC na matriz de PLA.

Comportamento diferenciado é observado no compósito de PLA/BC 15%. A tensão de ruptura é inferior às das demais amostras. Em contrapartida, a deformação percentual foi coerente com as medidas nos demais compósitos. Dessa forma, o módulo de elasticidade calculado não apresenta o mesmo padrão de decréscimo linear percebido para as demais composições, como pôde ser observado na Figura 34.

Cacciotti et al. (2018) observaram que a adição de extrato de BC ocasionou redução significativa do alongamento na ruptura de cerca de uma ordem de magnitude em relação ao PLA puro. Como o alongamento na ruptura leva em consideração a possibilidade das cadeias se orientarem na direção da tensão, os autores concluíram que o extrato usado foi capaz de dificultar tal disposição. Na Figura 37 observa-se que o alongamento até a ruptura diminuiu com a adição de BC, resultados coerentes, portanto, com os encontrados por esses autores. Salienta-se que os percentuais de alongamento encontrados são comparáveis aos de outros polímeros, tais como PS, celulose, PHB, PHA, PHBV e acetato de celulose (vide Tabela 1).

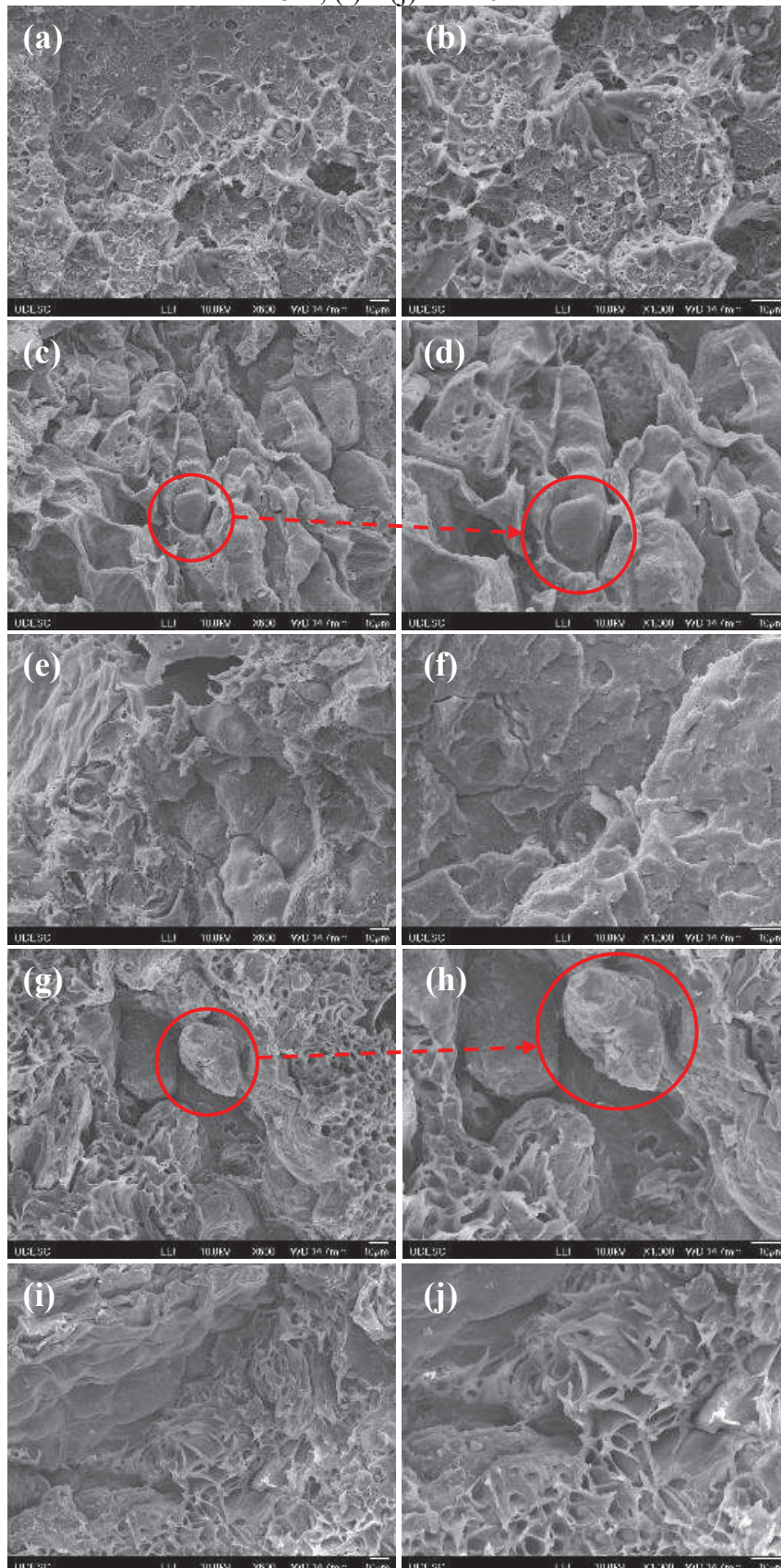
Os resultados encontrados sugerem que a BC incorporada na matriz de PLA atua como carga de enchimento ao invés de reforço. Isso pode ser corroborado por Sheng Li et al. (2021), que perceberam que a incorporação acima de 4% de BC descolorida e micro/nanoestruturada na matriz de PLA exerceu uma influência negativa nas propriedades de tração dos compósitos. Cabe lembrar que as propriedades mecânicas dos compósitos são decorrentes do tipo de interação entre a matriz e o agente de reforço (DE PAOLI, 2008). Portanto, para que a BC atuasse como reforço, seria necessária a inclusão de algum aditivo químico, tal como feito por Nithikarnjanatharn e Khongrit (2020), que observaram que a adição de um agente de acoplamento melhorou os resultados para o módulo de elasticidade e alongamento na ruptura utilizando até 20% de BC.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos sinais como resposta que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X.

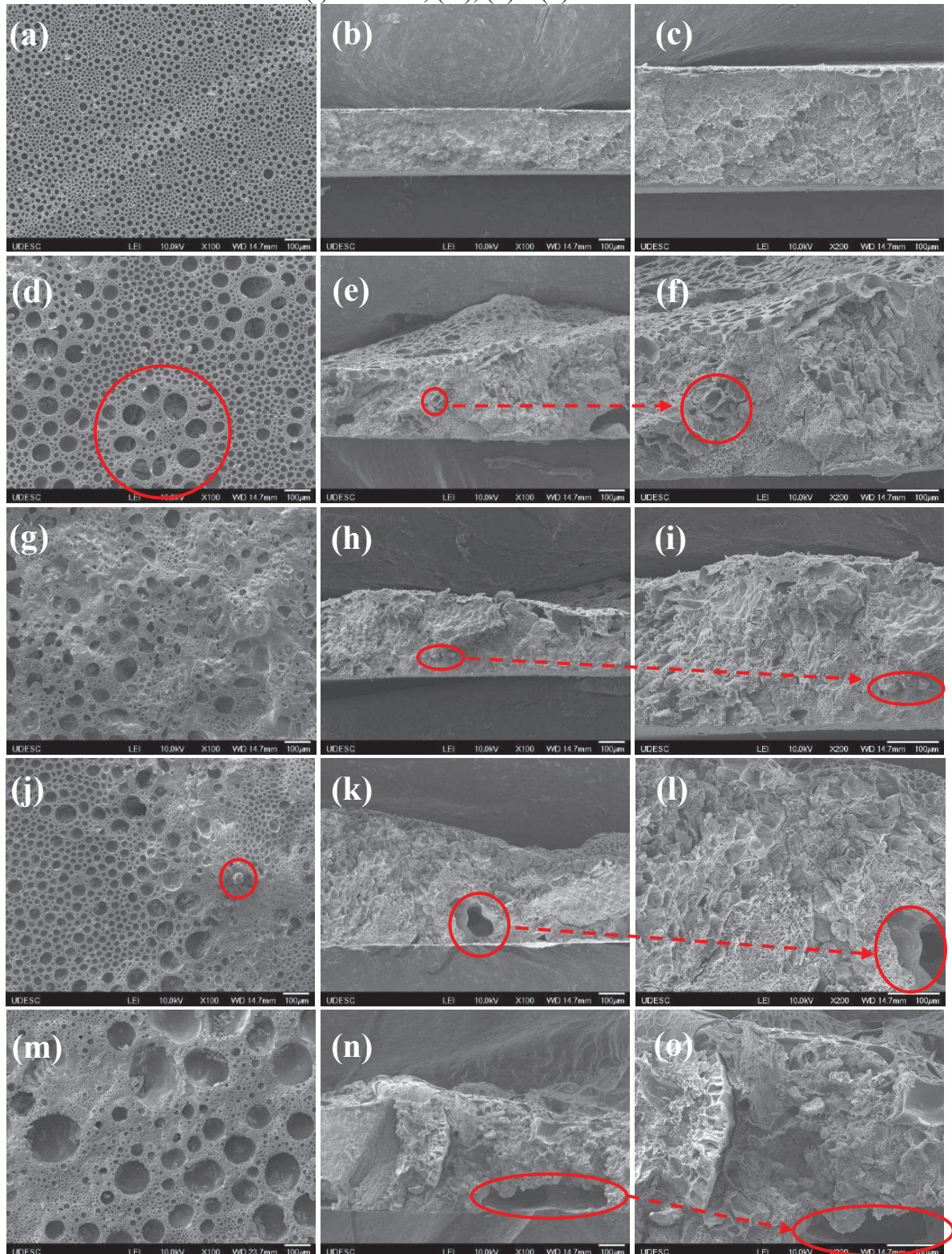
A Figura 38 apresenta a morfologia da seção transversal após ensaio de tração das amostras de PLA puro e seus compósitos com borra de café. Já a Figura 39 apresenta um comparativo entre as superfícies das amostras e suas seções transversais do teste de tração. Nela, as imagens à esquerda exibem a superfície das amostras, no centro e à direita a seção transversal dos filmes rompidos no ensaio de resistência à tração com diferentes resoluções.

Figura 38 - Micrografias do PLA puro e distribuição de BC na seção transversal dos compósitos PLA/BC: (a) e (b) PLA puro, (c) e (d) BC 5%, (e) e (f) BC 10%, (g) e (h) BC 15%, (i) e (j) BC 20%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 39 - Micrografias do PLA puro e de seus compósitos: à esquerda a superfície das amostras, no centro e à direita a seção transversal dos filmes rompidos no ensaio de resistência à tração. (a), (b) e (c) PLA puro, (d), (e) e (f) BC 5%, (g), (h) e (i) BC 10%, (j), (k) e (l) BC 15%, (m), (n) e (o) BC 20%



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Observou-se que os compósitos com 10% e 20% de carga (Figura 38.f e Figura 38.i) exibiram morfologia uniforme, sugerindo adesão das partículas de BC à matriz polimérica de PLA. Também foi possível observar a matriz tracionada na amostra de 20% (Figura 38.j). Nos compósitos com 5% e 15% em massa de carga (Figura 38.c e Figura 38.g) foi possível perceber a presença de vazios que pode ser atribuída à remoção das cargas de BC durante a ruptura do corpo de prova no ensaio mecânico. Resultados semelhantes foram encontrados por Santos, Passador e Montagna (2020) que ao analisarem a morfologia de amostras de PLA puro e dos biocompósitos desenvolvidos com 5% e 15% de BC e fibra de coco concluíram que o maior teor de carga influenciou negativamente na adesão entre as fases das cargas e da matriz.

Nas imagens apresentadas na Figura 39 foi observada uma superfície uniforme para o filme de PLA puro, com distribuição de cavidades circulares - possivelmente resultantes da evaporação do solvente - que exibiam padrão regular de tamanho e distância entre si. À medida que foi aumentando a quantidade de BC, a morfologia foi se alterando. O compósito com 5% de BC (Figura 39.d) ainda apresentava padrão regular de cavidades circulares, porém, com alguns agrupamentos de vazios maiores. A partir de 10% de BC (Figura 39.g) os compósitos já não exibiram um padrão de distribuição e tamanho de lacunas e passaram a apresentar superfícies rugosas, resultados muito parecidos com os encontrados por Suaduang et al. (2019a).

Quanto à análise da seção transversal do teste de resistência à tração dos filmes, o PLA puro mostrou que a superfície texturizada do PLA é mais uniforme. A partir dos compósitos de 5% de BC (Figura 39.e) ficou evidente que as amostras eram mais espessas que o PLA puro e que não havia regularidade na superfície. Observou-se que a BC estava distribuída de forma desigual na matriz. Na amostra de 15% foi possível observar que havia grande vazio, o que pode justificar a redução das propriedades mecânicas verificadas no ensaio de tração.

Al-Qureshi (2010) afirma que a quantidade de vazios é uma grandeza importante, pois influencia fortemente as propriedades mecânicas do composto. Estruturas com grande quantidade de vazios apresentam baixa resistência à fadiga, pequena resistência à tração e decréscimo em sua confiabilidade. Chin-San (2015) fez análise semelhante e atribuiu o fraco molhamento percebido nos seus compósitos a grande diferença na adesão interfacial entre o PLA e a matriz BC. Também foi possível notar a presença de grandes espaços vazios que, neste caso, podem ser atribuídos à forma de processamento das amostras, na qual a evaporação do solvente (clorofórmio) deixou espaços vazios na estrutura.

Baek et al. (2013), ao analisarem a superfície de tração de compósitos verdes PLA/BC 30%, observaram que aqueles sem agente de acoplamento apresentavam lacunas devido à

diferença de caráter entre as cargas naturais (hidrofílicas) e o polímero (hidrofóbico), o que resultou em uma diminuição na resistência mecânica. No entanto, a adesão da interface dos compósitos PLA/BC foi aumentada com a adição de MDI, onde a interação entre os grupos hidroxila das cargas naturais e os grupos isocianato do MDI produziu uma ligação de uretano, o que melhorou a interação entre a matriz e as cargas BC.

Chin-San (2015) também observou uma adesão mais homogênea e um melhor molhamento ao analisar a micrografia de compósitos de PLA enxertado com anidrido maleico e BC tratada. O autor atribuiu a adesão interfacial melhorada à hidrofiliabilidade mais semelhante dos dois componentes, o que permitiu a formação de macromoléculas ramificadas e reticuladas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliado o aproveitamento da borra de café para a produção de compósitos biodegradáveis utilizando como matriz o poli (ácido lático). O processo de produção do biomaterial foi realizado utilizando a técnica de evaporação de solvente sem o emprego de aditivos. A influência da porcentagem de carga de borra de café foi analisada através da caracterização físico-química, térmica, mecânica e morfológica dos compósitos produzidos.

Os compósitos obtidos demonstraram que não houve boa dispersão da borra de café no PLA. Especialmente nos compósitos contendo 30 e 40% de BC, as partículas não foram completamente incorporadas à matriz, observando-se a existência de borra na superfície das amostras.

Em relação à densidade, observou-se que os compósitos exibiram uma redução dos valores com a crescente adição das cargas de BC em comparação com a matriz PLA pura, ficando muito próximos aos valores estimados teoricamente. Tal decréscimo era previsto, uma vez que as partículas de BC apresentam densidade menor do que o PLA puro. O compósito PLA/BC 10% não apresentou a mesma tendência, possivelmente devido à aglomeração de cargas na amostra analisada.

A absorção de água dos compósitos foi proporcional à quantidade de carga incorporada à matriz polimérica, com exceção do PLA/BC 10%, pois cargas naturais absorvem maior umidade devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura. A análise visual realizada após o ensaio de absorção mostrou mudanças na coloração e na forma das amostras. Os filmes ficaram mais claros e curvados, principalmente aqueles que concentraram maior quantidade de BC. A presença de cargas naturais torna o material mais hidrofílico e sujeito à instabilidade dimensional, trincas e redução de propriedades mecânicas.

Os espectros de FTIR mostraram que, com a adição de BC, houve aumento do tamanho dos picos nos compósitos de 5, 10 e 15% de carga. A diferença mais notável entre os espectros após a adição das cargas foi a intensidade dos picos aumentada na mesma área dos picos significativos na BC. Tal aumento pode demonstrar a introdução bem-sucedida da borra de café na matriz do polímero.

A inclusão da BC provocou uma redução dos valores da T_g quando comparados ao PLA puro em aproximadamente 8 °C, sugerindo ação plastificante das partículas nas cadeias do PLA. A temperatura de cristalização a frio diminuiu de 128 °C para 104-109 °C, demonstrando que a BC atuou como agente nucleante, promovendo a cristalização heterogênea

do PLA. Apesar de não provocar alteração do ponto de fusão do material, a inclusão da BC provocou o aparecimento de duplo pico endotérmico durante a fusão das amostras, evidenciando a coexistência de duas estruturas cristalinas do PLA. A adição de BC ainda modificou a cristalinidade das amostras quando comparadas ao PLA puro, sendo que com 5% e 10% de BC as cargas atuaram como barreira física, dificultando o processo de cristalização, com 0,41 e 0,85% de cristalinidade. A redução da cristalinidade também pode ser atribuída ao efeito plastificante da BC. Em contrapartida, as amostras de 15% e 20% de BC apresentaram valores de cristalinidade superiores ao PLA puro (6,93 e 4,68%, respectivamente), possivelmente relacionado ao tamanho das partículas.

Os resultados obtidos de resistência à tração para os compósitos PLA/BC demonstraram que o aumento do conteúdo de partículas de BC produziu amostras que se tornaram mais frágeis e rígidas que o material puro. Pode-se depreender que as deformações dos compósitos PLA/BC decresceram à medida que as partículas de BC reduziram a ductilidade do PLA. O compósito que apresentou resultados mais expressivos foi o PLA/BC 10%, com 227 MPa para o módulo de elasticidade e 9 MPa de tensão de ruptura, valores 60% menores quando comparados ao PLA puro. Os resultados encontrados apontam uma atenuação das propriedades mecânicas e sugerem que a BC incorporada na matriz de PLA atua como carga ao invés de reforço.

A análise utilizando MEV demonstrou que a morfologia da superfície foi alterada com a adição da BC, sendo que acima de 10% de carga os compósitos não exibiram padrão de distribuição e passaram a apresentar superfícies rugosas quando comparadas ao PLA puro. Quanto à seção transversal do teste de resistência à tração dos filmes, observou-se que a BC estava distribuída de forma desigual na matriz. Também foi possível notar a presença de grandes espaços vazios que foram atribuídos ao processo de obtenção das amostras – evaporação de solvente.

Embora as propriedades do compósito PLA/BC tenham sido menores em relação ao PLA puro, ainda são comparáveis a outros polímeros, como o PCL, o PTMAT e os PHAs. Quanto à biodegradabilidade, a presença de borra de café acelerará a degradação do material desenvolvido uma vez que, por sua natureza hidrofílica, favorecerá a absorção de água pelo compósito, facilitando assim a hidrólise do PLA. Do ponto de vista econômico, considerando que o preço do PLA é maior em comparação com outros materiais poliméricos, a adição de até 20% de BC traz significativa redução de custo ao processo produtivo.

Finalmente, pode-se constatar que o compósito produzido está alinhado ao conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que reaproveita resíduos sólidos como carga, possui

matriz sintetizada a partir de fontes renováveis e é biodegradável, contribuindo assim para a redução dos impactos ambientais decorrentes da produção e descarte de materiais plásticos, principalmente daqueles que possuem vida útil curta, tais como embalagens de cosméticos, de alimentos, de lubrificantes automotivos, entre outros.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o aperfeiçoamento dos compósitos PLA/BC produzidos e ampliação de sua aplicabilidade, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Determinar a biodegradação e compostabilidade dos compósitos PLA/BC;
- Avaliar a possibilidade do uso de solvente ecologicamente correto, com menor toxicidade e com a eliminação das emissões de compostos orgânicos voláteis;
- Realizar tratamento superficial da BC;
- Reduzir o tamanho das partículas de borra;
- Estudar a adição de agentes de acoplamento na adesão entre a matriz e as cargas;
- Descolorir a BC para aumentar sua possibilidade de aplicações.

REFERÊNCIAS

- ABHILASH, M.; THOMAS, D. Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications. **Biopolymer Composites In Electronics**, [S.L.], p. 405-435, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-809261-3.00015-2>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128092613000152>>. Acesso em: 27 fev. 2021.
- ABUSAYMEH, B. **Low Density Polyethylene Matrix Composite with Coffee and Coffee Ground**. 2013. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Material Engineering, Department of Material Engineering, Al-quds University, Jerusalem, 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/237067404_Low_Density_Polyethylene_Matrix_Composite_with_Co>. Acesso em: 11 abr. 2019.
- AHMAD, F. et al. A Review: natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. **Macromolecular Materials And Engineering**, [s.l.], v. 300, n. 1, p. 10-24, 2 set. 2014. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201400089>. Disponível em: <http://hschoi.woweb.net/pdf/review_nfc.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2020.
- AL-QURESHI, H. A. **Materiais compostos: Análises e fabricação**. CEM /UFSC. 2010. 1ed.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1708 – 18**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2018. 5 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D1708.22713.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3418 – 15**: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 7 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D3418.11972.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D570 – 98 (Reapproved 2018)**: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. West Conshohocken: ASTM International, 2018. 4 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D570.17036.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792 – 20**: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. West Conshohocken: ASTM International, 2020. 6 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D792.23430.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2021.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882 – 18**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken: ASTM International, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D882.11453.pdf>> Acesso em: 19 abr. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3878 – 20B**: Standard Terminology for Composite Materials. West Conshohocken: ASTM International, 20220. 7 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D3878.37012.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D6400 – 19**: Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 3 p. Disponível em: <<https://compass.astm.org/download/D6400.26601.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2021.

ARRIGO, R.; BARTOLI, M.; MALUCELLI, G. Poly(lactic Acid)–Biochar Biocomposites: effect of processing and filler content on rheological, thermal, and mechanical properties. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 892, 12 abr. 2020. MDPI AG. <<http://dx.doi.org/10.3390/polym12040892>>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/4/892>>. Acesso em: 22 mar. 2021.

ASM INTERNATIONAL. **Engineered Materials Handbook**: Composites. 4. ed. United States of America: ASM, 1993. v.1, 983p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. **Consumo chegou a 21,2 milhões de sacas em 2020 registrando um crescimento de 1,34%**. Indicadores da Indústria de Café | 2020. Disponível em: <<https://www.abic.com.br/estatisticas/indicadores-da-industria/indicadores-da-industria-de-cafe-2020/>>. Acesso em: 18 abril 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. **O café: História**. Disponível em: <<http://abic.com.br/cafe-com/historia/>>. Acesso em: 16 março 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE CAFÉ SOLÚVEL. **O café solúvel**. Disponível em: <<https://www.abics.com.br/cafe-soluvvel.php>>. Acesso em: 16 março 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:2004**: Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 77 p. Disponível em: <<http://analiticaqmresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>>. Acesso em: 01 maio 2019.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. **Macromolecular Bioscience**, [s.l.], v. 4, n. 9, p.835-864, 16 set. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200400043>. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley.ez46.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1002/mabi.200400043>>. Acesso em: 29 maio 2019.

AVÉROUS, L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In: GANDINI, Alessandro; BELGACEM, Mohamed Naceur (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Oxford: Elsevier, 2008. Cap. 21. p. 433-450. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453163000211>>. Acesso em: 31 maio 2019.

AZEVEDO, A. S. B. **Caracterização e aplicação de fibra de borra de café modificada por tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino**. 2007. 41 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência de Alimentos, Centro de Ciência e Tecnologia de Alimentos,

Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UEL_c272f927ce2b8300ef3c3231e9c03ea7>. Acesso em: 16 mar. 2019.

BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress In Biomaterials**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1-16, 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1186/2194-0517-2-8>>. Acesso em: 20 set. 2016.

BAEK, B. S. et al. Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 21, n. 3, p.702-709, 11 abr. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-013-0581-3>. Disponível em: <https://www.academia.edu/23141184/Development_and_Application_of_Green_Composites_Using_Coffee_Ground_and_Bamboo_Flour?auto=download>. Acesso em: 10 mar. 2020.

BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; MUSSATTO, S. I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. **Food And Bioprocess Technology**, [s.l.], v. 7, n. 12, p.3493-3503, 20 jun. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-014-1349-z>>. Acesso em: 12 abr. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Brasileiro bebe seis vezes mais café do que o resto do mundo**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/brasileiro-bebe-seis-vezes-mais-cafe-do-que-o-resto-do-mundo>>. Acesso em: 16 março 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Café**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/politica-agricola/cafe>>. Acesso em: 16 março 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Países produtores de café consomem 29,8% e importadores 70,2% da produção mundial**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/58203077/paises-produtores-de-cafe-consomem-298-e-importadores-702-da-producao-mundial>>. Acesso em: 19 abril 2021.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Exportações dos Cafés do Brasil somam 44,5 milhões de sacas em 2020 e batem recorde histórico**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/58841714/exportacoes-dos-cafes-do-brasil-somam-445-milhoes-de-sacas-em-2020-e-batem-recorde-historico>>. Acesso em: 26 fevereiro 2021.

BRITO, A. D. de. **Caracterização química de resíduo de café (borra) e seu efeito em cafeeiro orgânico adensado e em plântulas de cafeeiro e tomateiro**. 2013. 122 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Agronomia, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2013. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UNB_d897e85079db1dd2a2fcda8a4a411646>. Acesso em: 16 mar. 2019.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, p.127-139, 2011. Disponível em: <www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/download/222/204>. Acesso em: 21 set. 16.

CACCIOTTI, I. et al. Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 112, p.567-575, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.018>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017343660>>. Acesso em: 20 abr. 2019.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares.

CANAVARRO, V. J. G. **Coffee powder reused as a composite material: A step in the right direction**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Master's Degree In Product And Industrial Design, Universidade do Porto, Porto, 2016. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/87454/2/160923.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2019.

CANAVARRO, V.; RANGEL, B.; ALVES, J. L. Coffee Powder Reused as a Composite Material. In: ENGINEERING4SOCIETY, 2, 2016, Leuven-Heverlee, Belgium. **Conference Paper**. Leuven-Heverlee, Belgium: Engineering4Society, 2016. p. 2-5. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/309257326_Coffee_Powder_Reused_as_a_Composite_Material>. Acesso em: 10 mar. 2020.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artiber Editora Ltda, 2006.

CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid): characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 95, n. 2, p. 116-125, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100900408X>>. Acesso em: 12 maio 2020.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Agroquímica, Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/2654>>. Acesso em: 18 mar. 2019.

CE, S. et al. Synergistic effects of wood fiber and polylactic acid during co-pyrolysis using TG-FTIR-MS and Py-GC/MS. **Energy Conversion And Management**, [S.L.], v. 202, p. 112212-112224, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112212>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689041931218X?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 jan. 2021.

CHIN-SAN, W. Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 121, p.51-59, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.011>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015300665>>. Acesso em: 08 abr. 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim Café dezembro 2018**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>>. Acesso em: 16 março 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Boletim Café dezembro 2020**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe>>. Acesso em: 26 fevereiro 2021.

CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. **Estatísticas**. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br/dados-estatisticos/>>. Acesso em: 23 março 2019.

CONSELHO DOS EXPORTADORES DE CAFÉ DO BRASIL. **Sobre o café**. Disponível em: <<http://www.cecafe.com.br/sobre-o-cafe/>>. Acesso em: 23 março 2019.

DATTA, R.; HENRY, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 81, n. 7, p.1119-1129, 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1486>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.1486>>. Acesso em: 30 maio 2019.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [s.l.]: João Carlos de Andrade, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>>. Acesso em: 21 maio 2019.

DORES, H. F. das et al. **Utilização de fontes de carbono alternativas para a produção de celulose bacteriana por *Gluconacetobacter xylinus***. 2017. 55 f. TCC (Técnico) - Curso Técnico em Biotecnologia, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Londrina, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/322148981_Celulose_Bacteriana_Produzida_a_Partir_de_Glicerol_Residual_da_Producao_de_Biodiesel>. Acesso em: 06 abr. 2020.

DORGAN, J. R.; LEHERMEIER, H.; MANG, M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.1-9, 2000. Disponível em: <<https://link.springer.com.ez46.periodicos.capes.gov.br/article/10.1023/A%3A1010185910301>>. Acesso em: 30 maio 2019.

ELANCHEZHIAN, C. et al. Review on mechanical properties of natural fiber composites. **Materials Today: Proceedings**, [s.l.], v. 5, n. 1, p. 1785-1790, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.276>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317325440>>. Acesso em: 08 maio 2018.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 28 fev. 2021.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications: A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s.l.], v. 107, p.367-392, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X16302058>>. Acesso em: 14 maio 2019.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; SANTOS, C.A. **Ensaio dos Materiais**. 2ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GEORGE, M.; CHAE, M.; BRESSLER, D. C. Composite materials with bast fibres: structural, technical, and environmental properties: Structural, technical, and environmental properties. **Progress In Materials Science**, [s.l.], v. 83, p. 1-23, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.04.002>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007964251630007X?via%3Dihub>>. Acesso em: 14 maio 2019.

GONZÁLEZ-LÓPEZ, M.E. et al. Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review. **Composite Interfaces**, [s.l.], v. 25, n. 5-7, p.515-538, 15 fev. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09276440.2018.1439622>. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09276440.2018.1439622?journalCode=tcoid>>. Acesso em: 07 maio 2019.

HUAN, X. et al. Coffee Grounds to Multifunctional Quantum Dots: extreme nanoenhancers of polymer biocomposites. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 9, n. 33, p. 27972-27983, 10 ago. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b09401>.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/terms/view/CT07545>>. Acesso em: 22 mar. 2020.

IUPAC. **Materials Chemistry Edu: Green Materials**. 2012. Disponível em: <<https://iupac.org/materialschemistryedu/environmental/green-materials/>>Acesso em: 12 maio 2020.

JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 552-571, 26 ago. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>>. Acesso em: 07 maio 2019.

JONG-WHAN, R.; HWAN-MAN, P.; CHANG-SIK, H. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 38, n. 10-11, p. 1629-1652, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001300049X>>. Acesso em: 28 jan. 2021.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food And Bioproducts Processing**, [s.l.], v. 110, p.104-119, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308518302797>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

KUMAR, S. R. et al. Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S.L.], 2020, 21:75–81. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005> Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2452223619300665?via%3Dihub>>. Acesso em 28 fev. 2021.

LAROTONDA, F. D. S. **Desenvolvimento de Biofilmes a Partir da Fécula de Mandioca**. 2002. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/82627>>. Acesso em: 29 mar. 2020.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIM, L.-T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 33, n. 8, p.820-852, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000373>>. Acesso em: 07 maio 2019.

LOPES, M. S.; JARDINI, A. L.; MACIEL FILHO, R. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 42, p.1402-1413, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812029414>>. Acesso em: 28 maio 2019.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2001.

MACHADO, J. L.A. **A bebida da razão: o café e a história do mundo contemporâneo**. O café e a história do mundo contemporâneo. 2006. Disponível em: <https://acervo.plannetaeducacao.com.br/portal/artigo.asp?artigo=488>>. Acesso em: 16 mar. 2019.

MEHTA, R. et al. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. **Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, [s.l.], v. 45, n. 4, p.325-349, out. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15321790500304148>. Disponível em: <http://web-a-ebscohost.ez46.periodicos.capes.gov.br/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=41a6c361-adf5-47f5-babe-b971116e816a%40sdc-v-sessmgr05>>. Acesso em: 28 maio 2019.

MENDES, J. F. et al. Development and physical-chemical properties of pectin film reinforced with spent coffee grounds by. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 210, p. 92-99, abr. 2019.

Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.058>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861719300712?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 jan. 2021.

MOHAMED, G.; DJAMILA, B. Properties of dune sand concrete containing coffee waste. *Matec Web Of Conferences*, [S.L.], v. 149, p. 01039, 2018. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/201814901039>. Disponível em: <https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2018/08/mateconf_cmss2018_01039.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2021.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 10, n. 1/2, p.19-26, 2002. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1021013921916>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1023/A:1021013921916>>. Acesso em: 20 set. 2016.

MONDAL, K. What is the main reason that nano particles get agglomerated? Researchgate, 2014. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/post/What-is-the-main-reason-that-nano-particles-get-agglomerated>>. Acessado em: 20 abr 2021.

MONTEIRO, S. N. et al. Natural-fiber polymer-matrix composites: cheaper, tougher, and environmentally friendly. : Cheaper, tougher, and environmentally friendly. **Jom**, [s.l.], v. 61, n. 1, p. 17-22, jan. 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-009-0004-z>. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-009-0004-z>>. Acesso em: 08 abr. 2020.

MOURA, C.L. **Extração e caracterização da composição lipídica da borra de café e o estudo do potencial de aproveitamento deste resíduo**. 2016. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2151>>. Acesso em: 31 mar. 2019.

NATUREWORKS (Ed.). **Ingeo™ Biopolymer 3001D Technical Data Sheet: Injection Molding Process Guide**. 2016. Disponível em: <https://www.natureworksllc.com/~/_/media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf>. Acesso em: 27 abr. 21.

NATUREWORKS (Ed.). **Ingeo™ Biopolymer 3001D Safety Data Sheet**. 2020. Disponível em: <https://www.natureworksllc.com/~/_/media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Safety-Data-Sheets/NA-ENG/3001D%20US%20SDS_pdf.pdf?la=en> Acesso em: 27 abr. 21.

NITHIKARNJANATHARN, J.; KHONGRIT, A. Effects of coupling agent on mechanical and physical properties of spent coffee ground filled with p. **Ubu Engineering Journal**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 64-76, 26 dez. 2020. Disponível em: <https://ph02.tci-thaijo.org/index.php/eng_ubu/article/view/242788>. Acesso em: 15 mar. 2021.

O café e a história do mundo contemporâneo. **Revista Cafeicultura**: online, Rio Paranaíba, 6 de setembro de 2007. Disponível em: <www.revistacafeicultura.com.br>. Acesso em: 16 março 2019.

OLIVEIRA, M. et al. Development of a green material for horticulture. **Journal Of Polymer Engineering**, [s.l.], v. 35, n. 4, p.401-406, 1 maio 2015. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/polyeng-2014-0262>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/266899751_Development_of_a_green_material_for_horticulture>. Acesso em: 10 mar. 2020.

OLIVEIRA, N. R. B. **Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (E-caprolactona) e borra de café**. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/321267>>. Acesso em: 26 dez. 2018.

PARIZE, D. D. da S. **Estudo de filmes de poli(ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose**. 2016. 129 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8828>>. Acesso em: 24 dez. 2019.

PHUONG, V. T. **Sustainable Biocomposites From Renewable Resources And Recycled Polymers**. 2012. 203 f. Tese (Doutorado) - Phd Course In Chemical Engineering And Material Science (Ssd Ing-Ind/22), Università di Pisa Engineering Phd School “Leonardo da Vinci”, [S.L.], 2012. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/14706902.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2021.

PRADELLA, J. G. da C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos: Relatório Técnico nº 84 396-205**. São Paulo: Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial - LBI/CTPP, 2006. Disponível em: <https://www.redetec.org.br/wp-content/uploads/2015/02/tr06_biopolimeros.pdf>. Acesso em: 31 maio 2019.

RASAL, R. M.; JANORKAR, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 35, n. 3, p.338-356, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009001154>>. Acesso em: 07 maio 2019.

ROWELL, R. M. et al. Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: problems and opportunities: Problems and Opportunities. In: LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. **Lignocellulosic-plastics composites**. São Paulo: UNESP-USP, 1977. p. 23-51. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/58c2/0db5cf681c81a89b23d0fb64d01d5208129b.pdf?_ga=2.112066246.373254409.1586223019-656046867.1586223019>. Acesso em: 06 abr. 2020.

SAHEB, D. Nabi; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: A review. **Advances In Polymer Technology**, [s.l.], v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999. Wiley. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1098-2329\(199924\)18:43.0.co;2-x](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1098-2329(199924)18:43.0.co;2-x). Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291098-2329%28199924%2918%3A4%3C351%3A%3AAID-ADV6%3E3.0.CO%3B2-X>>. Acesso em: 06 abr. 2020.

SANJAY, M. R. et al. **Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review**. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 172, p.566-

581, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.101>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617323946?via%3Dihub>>. Acesso em: 07 maio 2018.

SANTOS, E. B. dos; PASSADOR, F. R.; MONTAGNA, L. S. Caracterização de compósitos poliméricos à base de PLA, fibra de coco e borra de café. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu: CBECiMat, 2018. p. 2468 - 2480. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/328853705_CHARACTERIZACAO_DE_COMPOSITOS_POLIMERICOS_A_BASE_DE_PLA_FIBRA_DE_COCO_E_BORRA_DE_CAFE>. Acesso em: 24 abr. 2019.

SANTOS, E. B. dos; PASSADOR, F. R.; MONTAGNA, L. S. Influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas de biocompósitos de PLA reforçado com fibra de coco e borra de café. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 24, n. 1, p.93-102, fev. 2020. Disponível em: <<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/13505>>. Acesso em: 10 mar. 2020.

SEFER, Grupo (org.). **Fibras naturais, sintéticas ou artificiais? Qual a diferença?** Disponível em: <<https://www.sefergroup.com.br/fibras-naturais-sinteticas-ou-artificiais/>>. Acesso em: 19 abr. 2021.

SHAH, B. L. et al. Effects of wood flour and chitosan on mechanical, chemical, and thermal properties of polylactide. **Polymer Composites**, [s.l.], v. 29, n. 6, p. 655-663, jun. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20415>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.20415>>. Acesso em: 06 abr. 2020.

SHARMA, K. et al. Property enhanced PLA composites enabled by carbonized spent coffee grounds. **Preprint**, [s.l.], maio 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.24111.97443. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/343323420_Property_enhanced_PLA_composites_enabled_by_carbonized_spent_coffee_grounds>. Acesso em: 22 mar. 2021.

SHENG, L. et al. From brown to colored: polylactic acid composite with micro/nano-structured white spent coffee grounds for three-dimensiona. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 174, p. 300-308, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.176>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014181302100218X>>. Acesso em: 12 mar. 2021.

SOO HYUN, S.; YOONJEE, C.; JAEJOON, H. Development of polylactic acid nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals derived from coffee silverskin. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 169, p.495-503, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.037>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717304265>>. Acesso em: 10 mar. 2020.

SUADUANG, N. et al. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid). **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 17, p. 2104-2110, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.260>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478531931627X>>. Acesso em: 10 mar. 2020.

SUADUANG, N. et al. The Physical and Mechanical Properties of Biocomposite Films Composed of Poly(Lactic Acid) with Spent Coffee Grounds. **Key Engineering Materials**, [S.L.], v. 824, p. 87-93, out. 2019. Trans Tech Publications, Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.824.87>>. Acesso em: 13 abr. 21.

TARAZONA, E. R. T. **Aproveitamento da fibra da borra de café como material de reforço em compósitos com matriz de resina**. 2017. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-APKPFT>>. Acesso em: 19 mar. 2019.

THIAGAMANI, S.M.K. et al. Mechanical and thermal properties of spent coffee bean filler/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biocomposites: effect of recycling. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 124, p. 187-195, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.008>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582019301065>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

TODA, T. A. **Minimização de Resíduos do Processamento do Café Solúvel através do Reaproveitamento da Borra para Extração de Óleo utilizando Solvente Renovável**. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2016. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/74/74132/tde-07042016-161058/pt-br.php>>. Acesso em: 21 mar. 2019.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. de. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café: Informações econômicas. **Instituto de Economia Agrícola**, São Paulo, v. 24, n. 1, p.9-16, jan. 1994. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=1132>>. Acesso em: 23 mar. 2019.

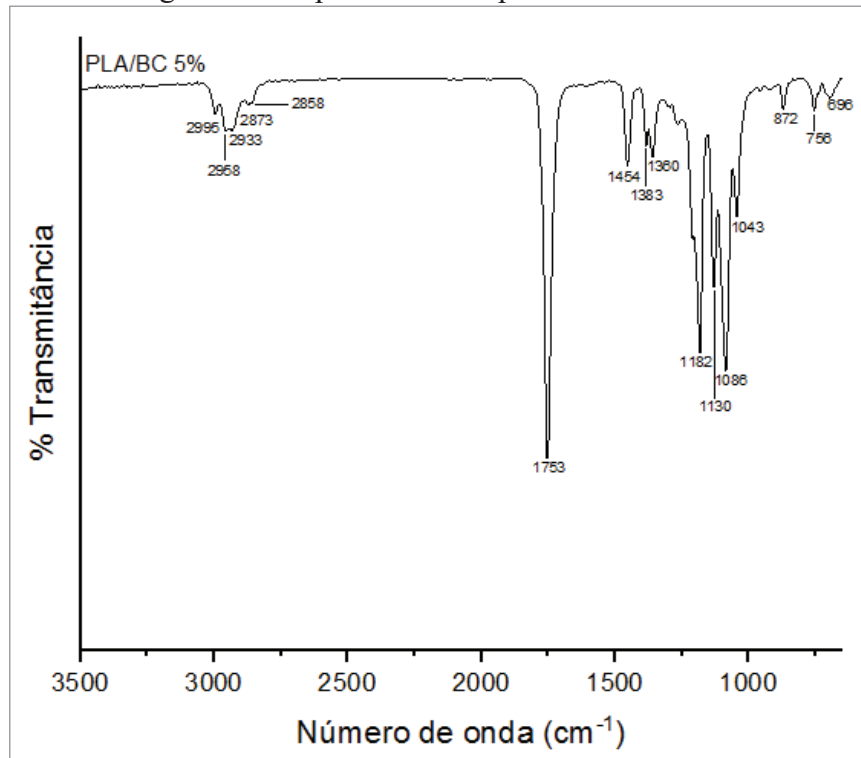
VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 84, n. 2, p.377-410, 11 jan. 2012. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac-rec-10-12-04>. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2012.84.issue-2/pac-rec-10-12-04/pac-rec-10-12-04.xml>>. Acesso em: 04 maio 2019.

WOLF, O. et al (Ed.). **Techno-economic feasibility of large-scale production of biobased polymers in Europe**. Sevilha: European Communities, 2005. Prepared for the European Commission's Institute for perspective technological studies (IPTS). Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Joachim_Schleich/publication/44262558_Tehno-Economic_Feasibility_of_Large-Scale_Production_of_Bio-Based_Polymers_in_Europe/links/0c96052ff36553baf0000000/Tehno-Economic-Feasibility-of-Large-Scale-Production-of-Bio-Based-Polymers-in-Europe.pdf>. Acesso em: 31 maio 2019.

YU-CHUNG, C. et al. No Such Thing as Trash: A 3D-Printable Polymer Composite Composed of Oil-Extracted Spent Coffee Grounds and Polylactic Acid. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 18, p.15304-15310, 2 ago. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02527>. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.9b02527>>. Acesso em: 10 mar. 2020.

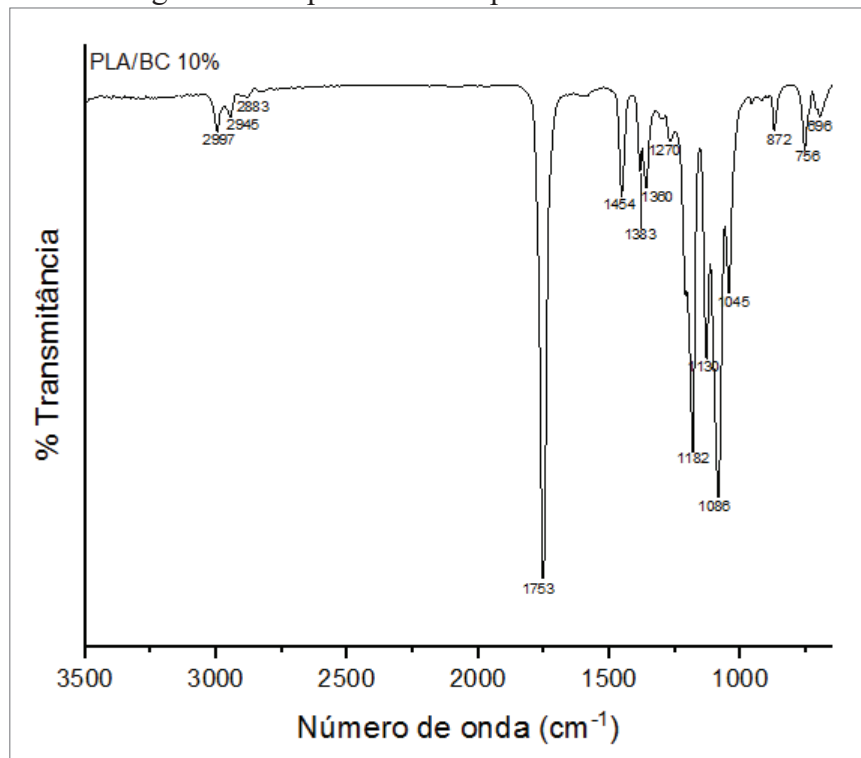
APÊNDICE A – Gráficos FTIR

Figura 40 - Espectro do compósito PLA/BC5%.



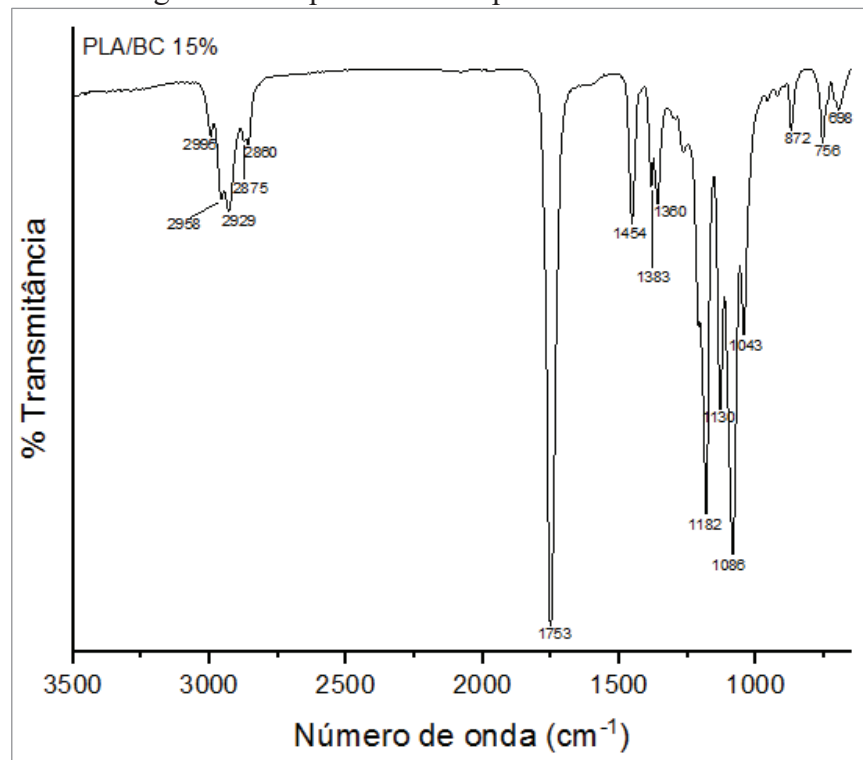
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 41 - Espectro do compósito PLA/BC10%.



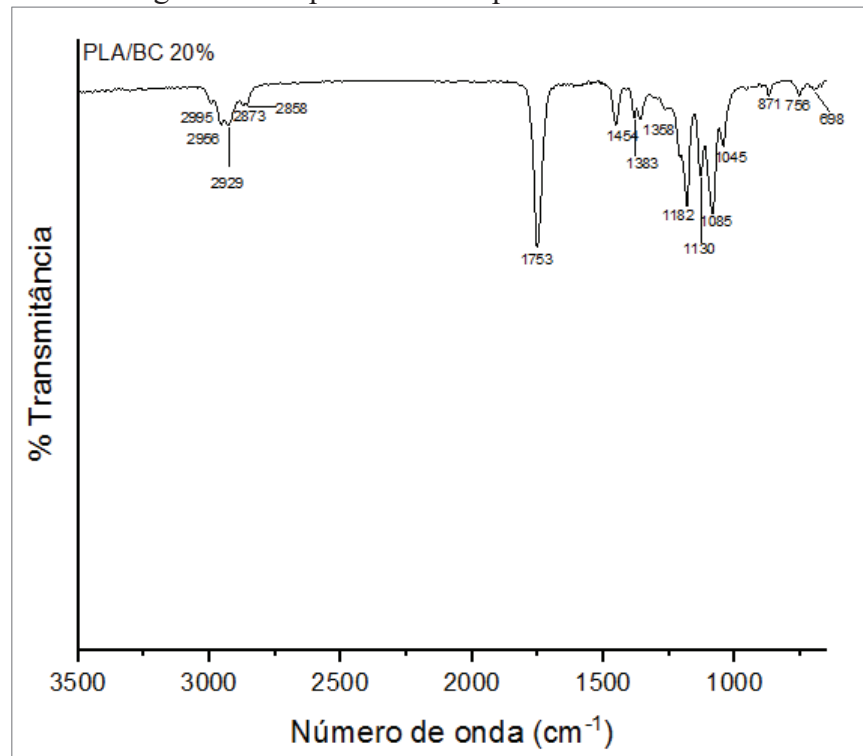
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 42 - Espectro do compósito PLA/BC15%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

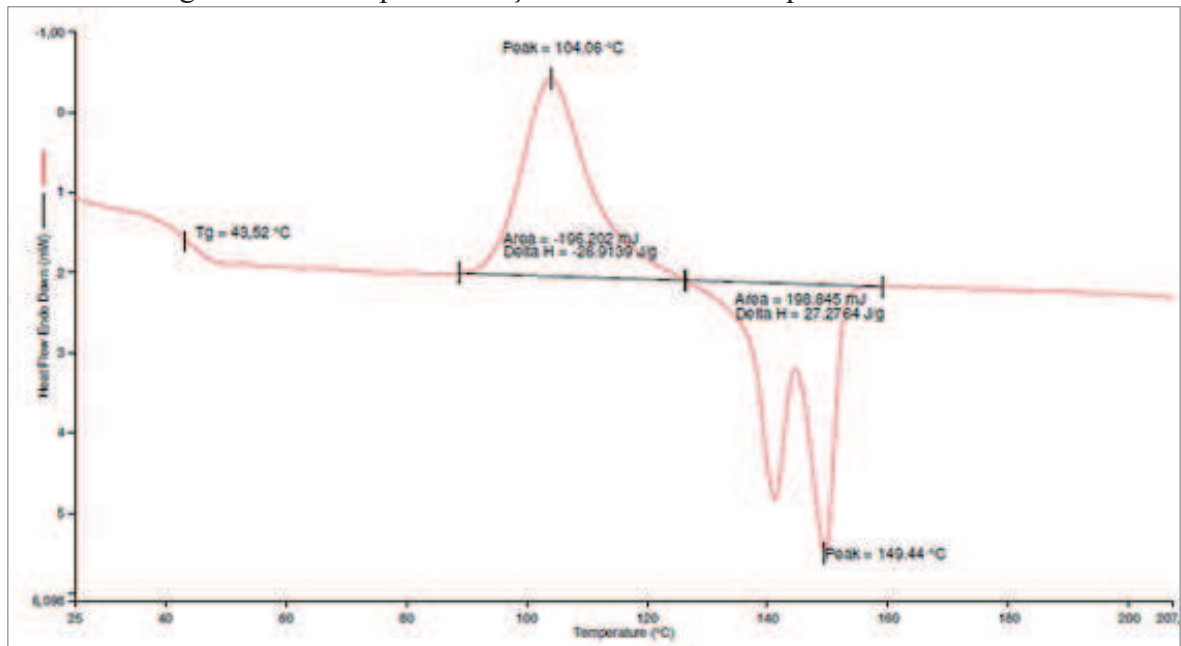
Figura 43 - Espectro do compósito PLA/BC20%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

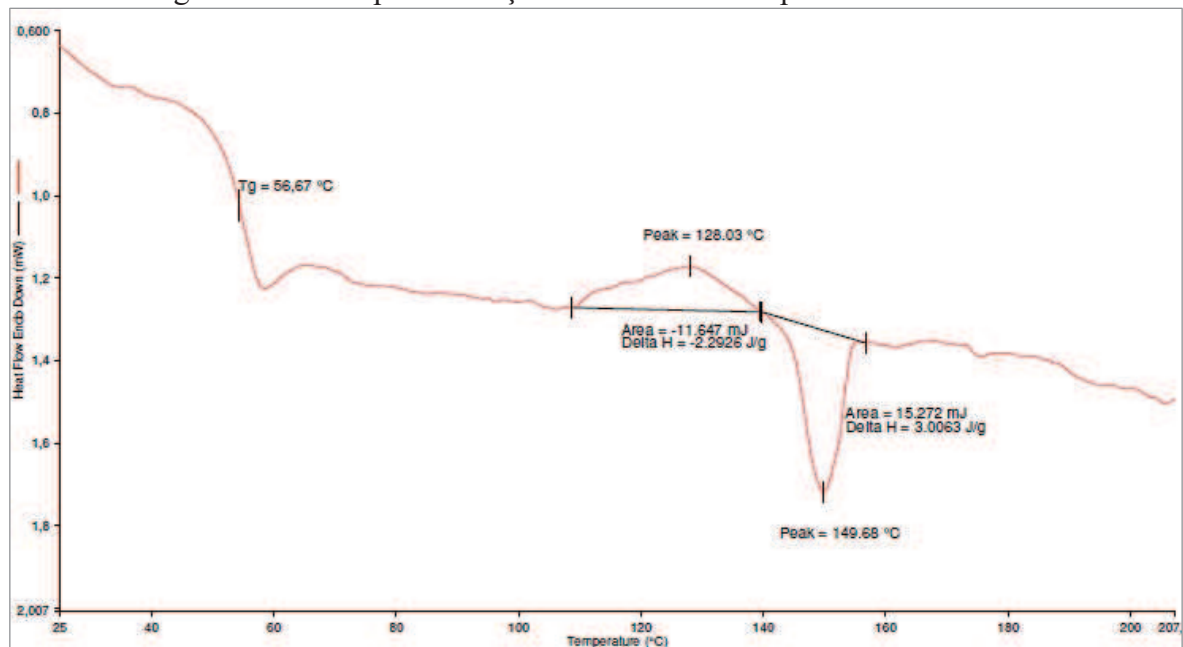
APÊNDICE B – Gráficos DSC

Figura 44 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC5%.



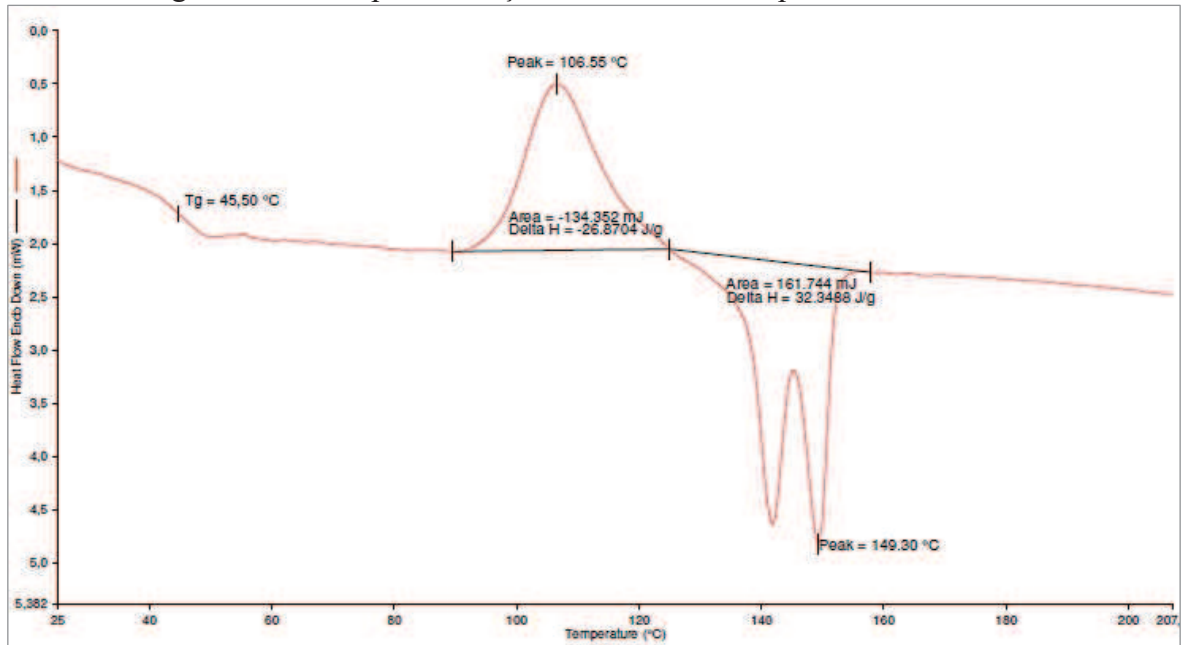
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 45 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC10%.



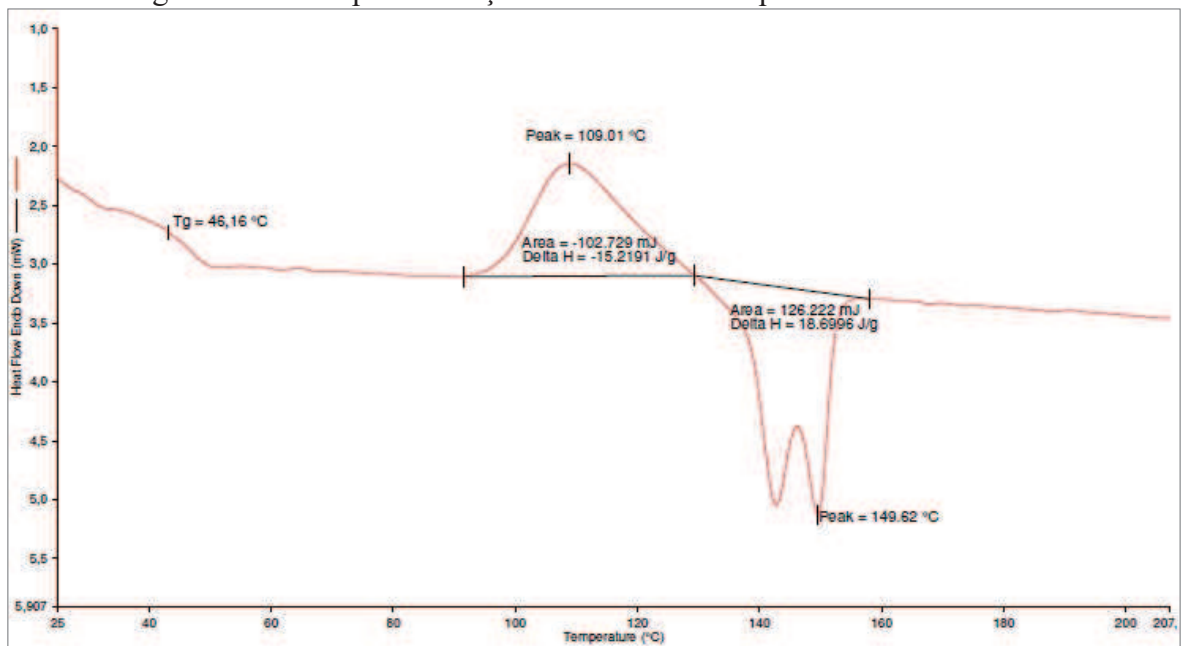
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 46 - Principais transições térmicas do compósito PLA/BC15%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 47 - Principais transições térmicas do compósito de PLA/BC20%.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

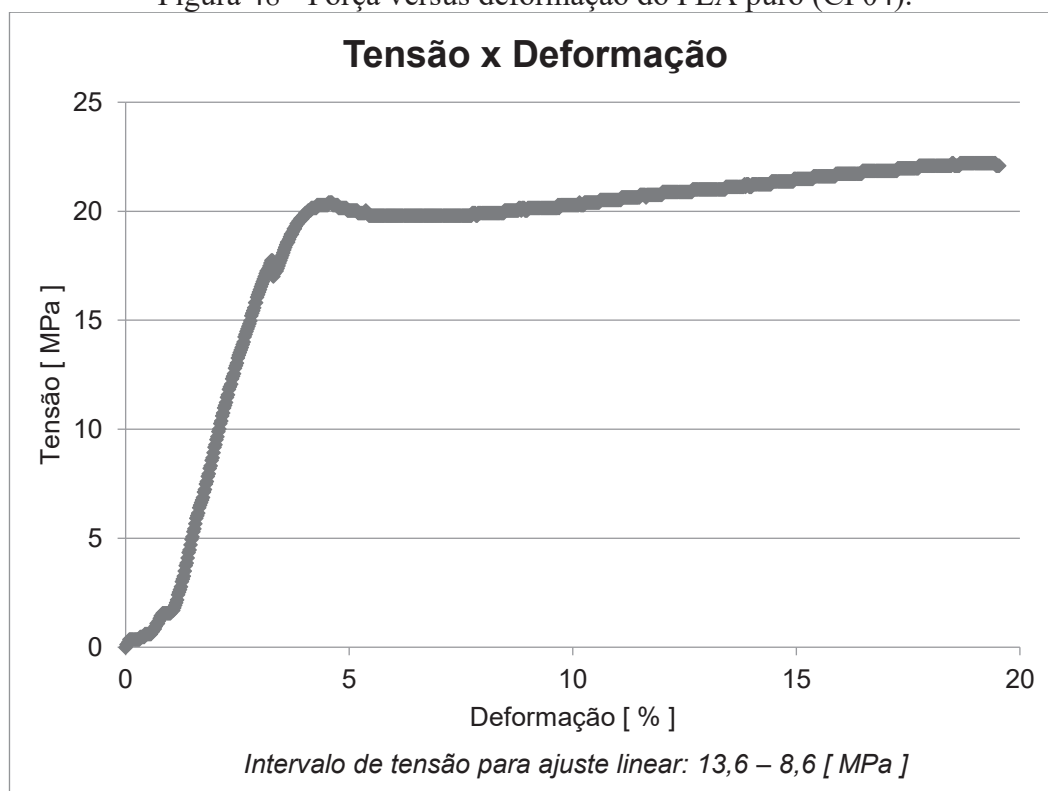
APÊNDICE C – Gráficos Tensão *versus* Deformação

Tabela 13 - Intervalos de tensão utilizados para cálculo do módulo de elasticidade.

Composição	Corpo de prova referência	Intervalo de tensão para ajuste linear (MPa)
PLA puro	CP04	13,64185 – 8,57143
PLA/BC 5%	CP01	7,25948 – 4,5481
PLA/BC 10%	CP03	8,66883 – 5,74675
PLA/BC 15%	CP04	3,17682 – 2,45754
PLA/BC 20%	CP04	5,23810 – 3,42857

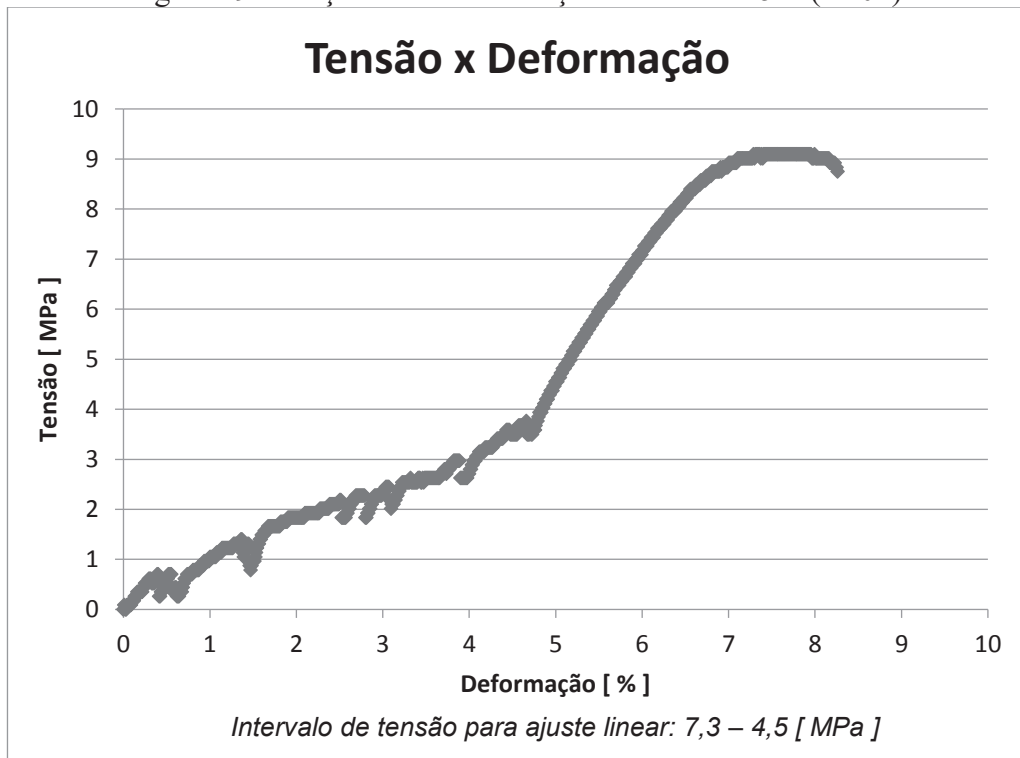
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 48 - Força versus deformação do PLA puro (CP04).



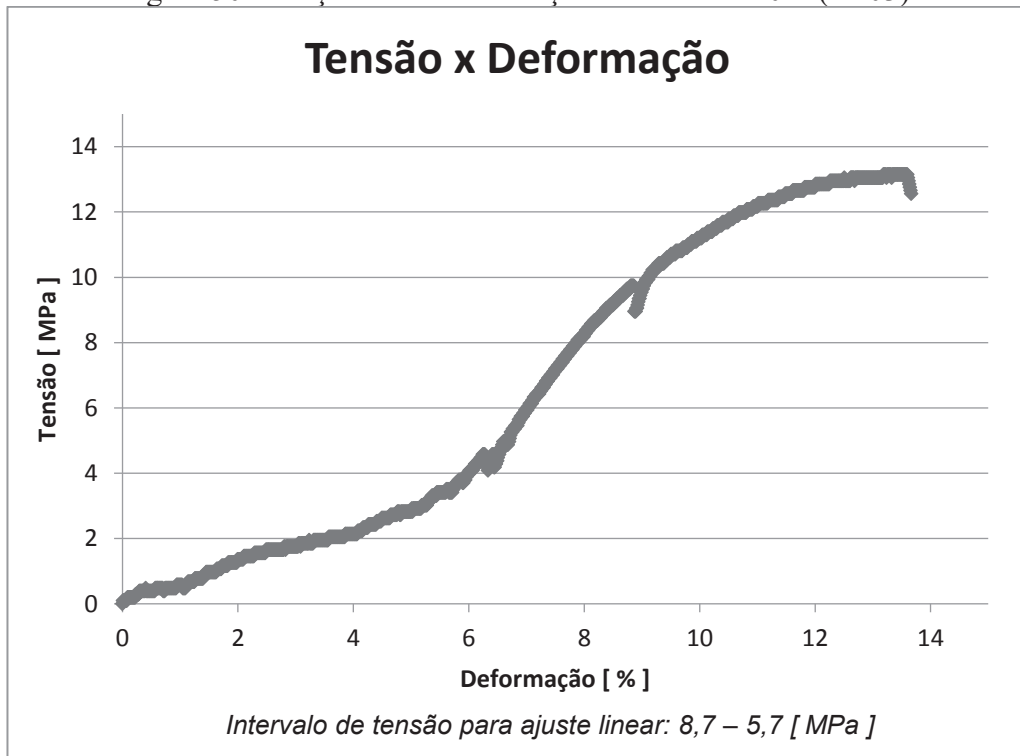
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 49 - Força versus deformação do PLA/BC5% (CP01).



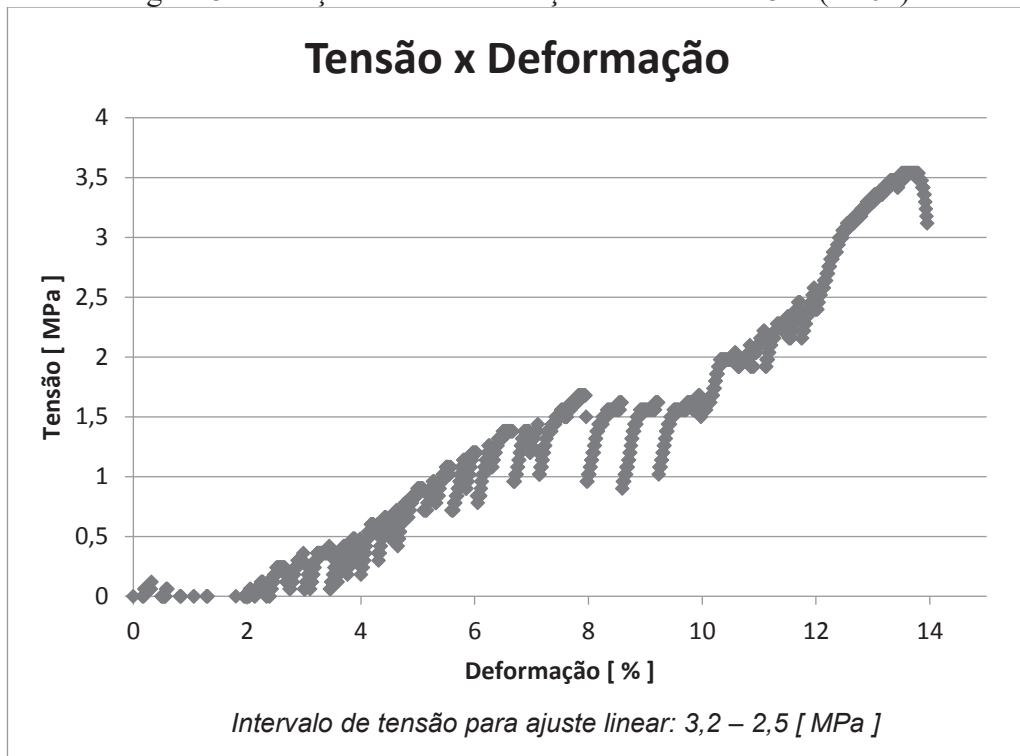
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 50 - Força versus deformação do PLA/BC10% (CP03).



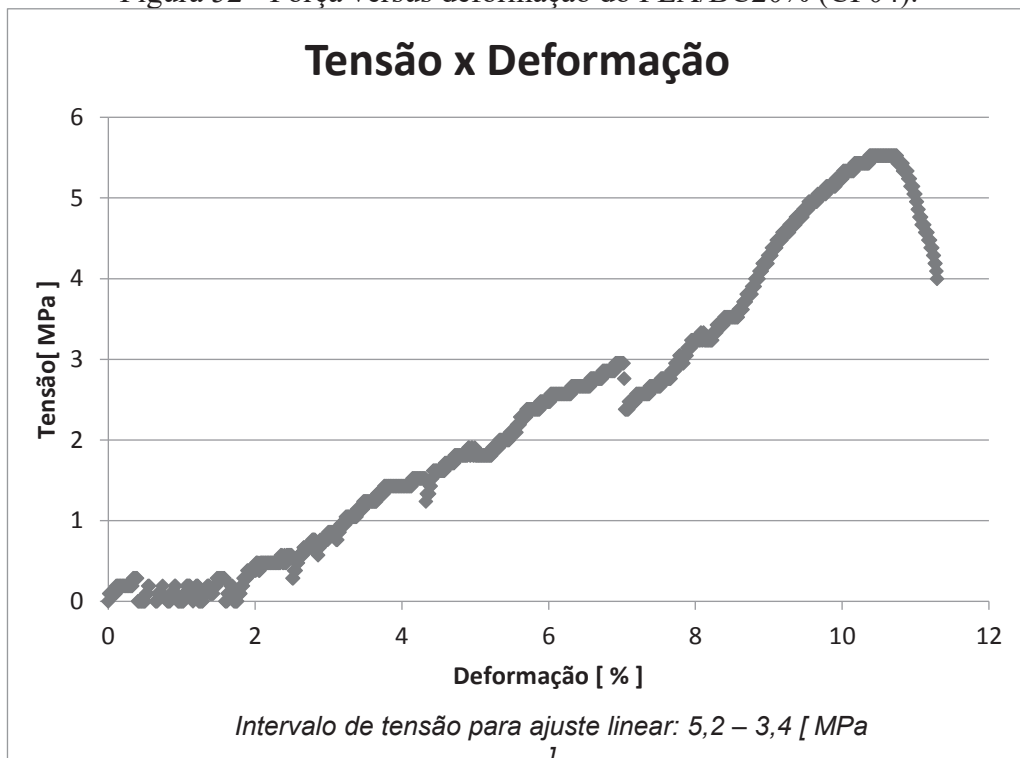
Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 51 - Força versus deformação do PLA/BC15% (CP04).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Figura 52 - Força versus deformação do PLA/BC20% (CP04).



Fonte: Elaborado pela autora (2021).