

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sandra Marina Ferreira Dias

Compósitos de PVC com Resíduos de Café

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de

Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Outubro de 2015

DECLARAÇÃO

Nome: Sandra Marina Ferreira Dias

Endereço eletrónico: A60035@alunos.uminho.pt

Telefone: 916445618

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 13779040

Título da dissertação: Compósitos de PVC com resíduos de café

Orientador:

Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Ano de conclusão: 2015

Designação do Mestrado:

Mestrado em Engenharia de Polímeros

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura_____



AGRADECIMENTOS

Com a conclusão desta dissertação de Mestrado é indispensável referir o meu agradecimento a todas as pessoas que me orientaram e ajudaram durante este percurso. Portanto, agradeço a todos aqueles que se mostraram disponíveis para me auxiliar na elaboração desta investigação.

Ao meu orientador, obrigado por me proporcionar a realização deste projeto de investigação, por todo o acompanhamento e também por toda a ajuda e aconselhamento prestado ao longo do trabalho.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros em especial ao Sr. Manuel, ao Sr. Mateus e ao Eng. Maurício pela ajuda prestada na fase experimental do trabalho.

O meu muito obrigada aos meus pais e irmãos por todo o apoio, incentivo e força durante o meu percurso académico e em particular nesta fase de estudos.

Aos amigos que estiveram sempre presentes para ajudar em tudo que podiam.

Por fim, agradeço ao meu namorado José Carmo pelo seu carinho, paciência compreensão e dedicação sempre demonstrados tornando o percurso mais leve.

Foram todos essenciais. Muito Obrigada 😊



RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi a preparação de compósitos de PVC com resíduos de café com diferentes quantidades de plastificador, de forma a avaliar as suas propriedades mecânicas e físicas, com vista à produção de produtos “verdes”.

Para tal, prepararam-se compósitos de matriz polimérica de PVC com 0%, 25% e 50% de resíduos de café e com 0,10,20 e 30 ppc de plastificador. Estes foram produzidos através de moldação por compressão, de onde se obtiveram placas que, seguidamente, foram cortadas de forma a obter os provetes para os respetivos ensaios.

Estudou-se o efeito da incorporação de RC na matriz polimérica e efeito do plastificador a partir de ensaios mecânicos óticos e físicos.

Os resultados mostraram que a introdução do RC na matriz favoreceu o aparecimento de aglomerados, e que no que diz respeito a densidade, o aumento do plastificador e dos RC provocaram a sua diminuição.

Verificou-se que a introdução e aumento de plastificador, tanto nos ensaios de flexão como de tração, provocou uma diminuição do módulo e da tensão máxima, e um aumento da deformação máxima.

O aumento da quantidade de plastificador provocou também um aumento à resistência ao impacto do compósito.

Relativamente ao efeito da carga verificou-se que esta diminuiu a deformação e tensão máximas tanto à flexão como à tração.

No que diz respeito ao módulo de elasticidade, nos ensaios de flexão verificou-se que esta surtiu diferentes efeitos para as diferentes quantidades de plastificador utilizadas. Verificou-se, então, que para P0, o aumento da carga provocou uma diminuição do módulo de elasticidade, para P10, a introdução da carga provocou um aumento deste. No entanto, quando se aumentou a quantidade de 25% para 50% já ocorreu uma diminuição, continuando com valores superiores a C0P10, para P20 e P30, o aumento da carga provocou um aumento no módulo de elasticidade do compósito.

Os ensaios de tração mostraram a introdução dos resíduos de café provocando um aumento neste, mas quando se aumentou de C25 para C50, o seu valor diminuiu, tornando-se inferior a C0.

Quanto aos ensaios de impacto concluiu-se que a introdução de resíduos de café na matriz do PVC diminui, de uma forma geral, a sua resistência ao impacto, mas que o aumento da carga provoca o efeito contrário à sua introdução.



ABSTRACT

The objective of this work was to prepare PVC composites with coffee residues (RC) with different quantities of plasticizer for evaluating their mechanical and physical properties, considering the production of "green" products.

Initially, it was prepared composites from PVC polymeric matrix with 0%, 25% and 50% coffee residues and 0, 10, 20 and 30 pph of plasticizer. These were produced by compression moulding, which afterwards were cut to obtain test specimens for the respective tests.

The effect of the RC incorporation in the polymeric matrix and the amount plasticizer was studied through optical, physical and mechanical tests carried.

The results showed that the increasing of the RC quantities promotes the appearance of agglomerates. It was also verified that the increasing of plasticizer and RC quantities resulted in a decrease of the density

Regarding the tensile and bending test, it was analyzed that the E-Modulus and maximum stress decrease and the maximum deformation decreases with the introduction and increasing of plasticizer. The impact resistance of the composite increases with the amount of plasticizes introduced.

Concerning the load effect in the composite, it was verified a reduction of the maximum strain and stress according to stress and bending tests.

The E-Modulus in bending tests it has been found that this has had different effects for different amounts of plasticizer used. It was then found that to P0, the increased load caused a decrease in the modulus of elasticity for P10, the introduction of the load caused an increase thereof, however when increasing the amount of 25% to 50% has occurred a decrease, continuing with values greater than COP10, and P30 to P20, the increased load caused an increase in the composite modulus of elasticity.

The tensile tests showed the introduction of coffee oils caused an increase this but when increased from C25 to C50, the value decreased to become less than C0.

As for the impact testing it was found that the introduction of coffee residues in the PVC matrix decreases in general its resistance to impact, but that the increase in load causes the opposite effect its introduction.



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVC.- Policloreto de vinilo

Ppc- Partes por cem

RC-Resíduos de café

MVC-Monómero de cloreto de vinil

IUPAC-União Internacional de Química Pura e Aplicada

OIC-Organização Internacional do Café

PVA-Polivinil de Alcool

Tg.- Temperatura de transição vitrea

H₂O- Água

E- Módulo de elasticidade

σ -Tensão

ε Defomação

SL- Superfície lisa

SF- Superfície de fratu



ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
Índice	xi
Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Capítulo I - Introdução	1
1. Enquadramento	3
2. Objetivos da dissertação	3
3. planeamento do trabalho	3
4. Organização da dissertação	4
Capítulo II – Estado de Arte	5
1. PVC	7
1.1. <i>Plasticizadores</i>	8
2. café	9
2.1. <i>Consumo do café</i>	9
2.2. <i>Caracterização dos resíduos de café</i>	10
3. Compósitos	11
3.1. <i>Compósitos de PVC</i>	11
3.2. <i>Compósitos com café</i>	12
Capítulo III - Parte experimental	15
1. Materiais	17



2. Processamento	17
2.1. <i>Secagem dos resíduos do café</i>	17
2.2. <i>Composição do PVC</i>	18
2.3. <i>Produção dos compósitos</i>	19
3. Caracterização dos compósitos	21
3.1. <i>Lupa</i>	21
3.2. <i>Ensaio de densidade</i>	22
3.3. <i>Ensaio de flexão</i>	22
3.4. <i>Ensaio de impacto</i>	23
3.5. <i>Ensaio de tração</i>	24
Capítulo IV – Apresentação e Discussão dos Resultados	25
1. Lupa	27
2. Densidade	30
2.1. <i>Efeito do plasticizador</i>	30
2.2. <i>Efeito dos RC</i>	31
3. Ensaio de flexão	32
3.1. <i>Efeito do plasticizador</i>	33
3.2. <i>Efeito dos RC</i>	36
4. Ensaio de impacto	41
4.1. <i>Efeito do plasticizador</i>	42
4.2. <i>Efeito dos RC</i>	44
5. Ensaio de tração	45
5.1. <i>Efeito do plasticizador</i>	46
5.2. <i>Efeito dos RC</i>	54
Capítulo V - Conclusão	59
Propostas de Trabalhos Futuros	62



Bibliografia	64
Anexos.....	70
<i>Anexo I – Ficha técnica do material</i>	<i>72</i>
<i>Anexo II – Exemplos de placas com defeito.....</i>	<i>73</i>
<i>Anexo III - Classificação dos materiais através dos ensaios de tração.....</i>	<i>74</i>
<i>Anexo IV – Provetes do ensaio de tração Condição C50P30</i>	<i>75</i>
<i>Anexo V– Gráficos obtidos nos ensaios de tração – efeito dos RC.....</i>	<i>76</i>



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Obtenção do PVC a partir do monômero	7
Figura 2 - Previsão da OIC do consumo de café até 2020	10
Figura 3 - Grânulos de RC impróprios para a mistura	18
Figura 4 - PVC + RC (antes de processar)	19
Figura 5 - Placa PVC + RC (com defeito)	20
Figura 6 - Representação de um ensaio de flexão em três pontos	22
Figura 7 - Representação de um ensaio de impacto	23
Figura 8 - SL PVC sem RC	27
Figura 9 - Imagens obtidas na lupa	29
Figura 10 - Densidade (0,25 e 50%).....	31
Figura 11 - Densidade (0,10,20 e 30 ppc)	32
Figura 12 - Módulo de elasticidade á flexão (0; 25 e 50%)	34
Figura 13 - Tensão máxima á flexão (0; 25 e 50%)	34
Figura 14 - Deformação máxima á flexão (0; 25 e 50%)	35
Figura 15 - Módulo de elasticidade á flexão (0ppc).....	37
Figura 16 - Módulo de elasticidade á flexão (10ppc).....	37
Figura 17 - Módulo de elasticidade (20;30ppc)	38
Figura 18 - Tensão máxima á flexão (0;10 e 20 ppc).....	39
Figura 19 - Tensão máxima à flexão (30 ppc).....	39
Figura 20 - Deformação máxima á flexão (0;10; 20 e 30 ppc)	40
Figura 21 - Resistência ao impacto (0%).....	42
Figura 22- Resistência ao impacto (25%).....	43
Figura 23 - Resistência ao impacto (50%).....	43
Figura 24 - Resistência ao impacto (0; 10; 20 e 30 ppc)	44
Figura 25 - Gráficos tração (0%)	47
Figura 26 - Deformação de rotura (0%)	48
Figura 27 - Tensão e deformação de cedência (0%).....	49
Figura 28 - Módulo de elasticidade á tração (0%)	49
Figura 29 - Gráficos tração (25%).....	50
Figura 30 - Tensão de rotura (25%).....	51



Figura 31 - Deformação de rotura (25%)	51
Figura 32 - Módulo de elasticidade á tração (25%)	52
Figura 33 - Gráficos tração (50%)	53
Figura 34 - Deformação e tensão de rotura (50%)	53
Figura 35 - Módulo de elasticidade á tração (50%)	54
Figura 36 - Tensão de rotura (0;10 e 20 ppc)	55
Figura 37 - Tensão de rotura (30ppc)	55
Figura 38 - Deformação de rotura (0; 10 e 20 ppc)	56
Figura 39 - Deformação de rotura (30 ppc)	57
Figura 40 - Módulo de elasticidade (0;10;20 e 30 ppc)	58
Figura 41 - Placas PVC degradado obtidas ao estabelecer as condições de processamento ...	73
Figura 42 - Classificação dos materiais através dos graficos de ensaios de tração	74
Figura 43 - Provetes dos ensaios de tração condição C50P30	75
Figura 44 - Gráficos tração (0 ppc)	76
Figura 45 - Gráficos tração (10 ppc)	76
Figura 46 - Gráficos tração (20 ppc)	77
Figura 47 - Gráficos tração (30 ppc)	77



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades PVC	17
Tabela 2 - Nomenclatura das condições usadas.....	21
Tabela 3 - Resultados obtidos nos ensaios de densidade.....	30
Tabela 4 - Resultados obtidos nos ensaios de flexão.....	33
Tabela 5 - Resultados obtidos nos ensaios de impacto	41
Tabela 6 - Resultados obtidos nos ensaios de tração.....	46

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO



1. ENQUADRAMENTO

Hoje em dia há uma grande pressão política e social para reduzir a poluição proveniente das atividades industriais [1].

Quase todos os países desenvolvidos e subdesenvolvidos estão a tentar adaptar-se a essa realidade modificando os seus processos, de modo a que os seus resíduos possam ser reciclados. Consequentemente, a maioria das grandes empresas já não consideram os resíduos como lixo, mas como uma matéria-prima para outros processos [2].

Dessa forma, neste trabalho decidiu-se estudar a incorporação de RC na matriz do PVC, de forma a, futuramente, se conseguir produzir algo com esta matéria-prima para que se possa reduzir a poluição (os resíduos de café) e também os custos de produção (diminuição do custo da matéria prima usada, pois parte é substituída pelos resíduos).

2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

O objetivo do presente trabalho é a preparação de compósitos de PVC com resíduos de café com diferentes quantidades de plasticizador, de forma a avaliar as suas propriedades mecânicas e físicas, com vista à produção de produtos “verdes”, em que o objetivo é reduzir a quantidade de resíduos, dando-lhes uma nova vida, criando produtos com propriedades semelhantes ou equivalentes aos produtos sem este tipo de carga.

Neste caso em particular, tratando-se o PVC de um material bastante versátil, principalmente no que diz respeito à sua flexibilidade, o objetivo é ver também até que ponto a carga influencia no efeito do plasticizador, e vice-versa.

3. PLANEAMENTO DO TRABALHO

Para alcançar com sucesso os objetivos definidos foi necessário delinear uma estratégia de trabalho.

- 1) Preparação dos compostos de PVC com as diferentes quantidades de plasticizador.
- 2) Preparação do compósito de PVC com as diferentes percentagens de RC através de moldação por compressão.



- 3) Preparação das amostras de compósito a analisar através do corte de cada uma das placas em 10 provetes, seguindo-se a medição das suas áreas.
- 4) Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos através de ensaios de flexão, impacto e tração.
- 5) Caracterização das propriedades físicas do compósito através da medição da sua densidade.
- 6) Análise dos resultados experimentais.

4. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação é composta por 5 capítulos.

O capítulo 1 apresenta uma introdução ao trabalho, os objetivos principais do mesmo e o plano utilizado para os conseguir.

No capítulo 2, apresenta-se as características principais do PVC, do plasticizador e do seu efeito no PVC, do consumo do café e a sua caracterização, bem como uma breve explicação sobre o que são compósitos e compósitos poliméricos. Por fim, termina com estado de arte sobre compósitos naturais com PVC e compósitos com resíduos de café.

O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados, (e as suas principais propriedades) assim como os equipamentos utilizados e procedimentos experimentais, seguidos para o processamento do composto de PVC e dos compósitos PVC/RC, e para a execução dos vários ensaios realizados.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais obtidos dos vários ensaios realizados e a discussão dos seus resultados.

No capítulo 5, apresentam-se as principais conclusões decorrentes do trabalho desenvolvido assim como propostas para trabalhos de investigação futuros.

CAPÍTULO II – ESTADO DE ARTE



1. PVC

O desenvolvimento do PVC teve início em 1835, quando Justus Von Liebig descobriu o monômero cloreto de vinila (MCV), um gás de propriedades interessantes em que o ponto de ebulição foi determinado como sendo igual a 13,8°C.

O primeiro registro da polimerização do MCV e da obtenção do PVC ocorreu em 1872, quando E. Baumann detalhou a mudança do aspeto do gás MCV induzido pela luz para um produto sólido branco, que imaginou ser um isômero do monômero de origem [3] [4].

O esquema para a obtenção do PVC a partir de seu monômero é mostrado na Figura 1.

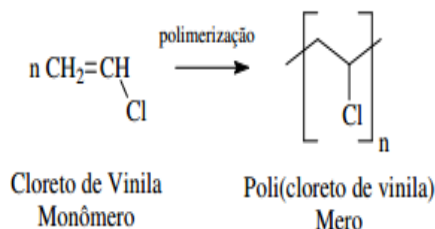


Figura 1 - Obtenção do PVC a partir do monômero [5]

Em 1926 deu-se uma das descobertas fundamentais no laboratório da empresa BF Goodrich, dirigido pelo químico americano Waldo Semo. Ao adicionar plastificador ao PVC, este comportou-se como um material bastante flexível, capaz de substituir a borracha natural. Esta descoberta, juntamente com o desenvolvimento em 1930 de aditivos estabilizantes térmicos para o PVC, fez com que fosse possível o processamento de compostos de PVC levando para a sua produção comercial.

O PVC foi produzido através de polimerização de emulsão em 1930, e polimerização de suspensão em 1934 [6-9]. Esta versatilidade também é verificada nos processos de transformação que o PVC formulado pode sofrer, podendo ser injetado e extrudido [10]. O PVC também é considerado como o mais versátil dentre os plásticos. Devido à sua necessidade de ser formulado mediante a incorporação de aditivos, este pode ter as suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, variando desde o rígido até o extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para a construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma [10] [11].



1.1. PLASTICIZADORES

O uso de plasticizadores no PVC é conhecido desde os anos 50, sendo empregue em vários produtos, como filmes alimentares, mangueiras, laminados, brinquedos e calçados, sendo os da família dos ftalatos de maior uso mundial. [12]

Dentro de uma abordagem mais específica, os plasticizadores podem ser destacados, pois estimativas mostram que cerca de 80% dos plasticizadores estão voltados para a aplicação no PVC, que é um dos polímeros mais consumidos em todo o mundo.

Este material, classificado como plástico rígido, possui uma capacidade de receber grandes quantidades deste tipo de aditivo, o que se torna fundamental para aplicações nas quais a flexibilidade é requerida [13].

Existem duas teorias principais que procuram explicar a ação do plasticizador sobre o PVC, conferindo-lhe flexibilidade: teoria da lubrificação e teoria do gel [14].

A teoria da lubrificação desenvolvida a partir do trabalho de Kirk-Patrick *et al* é comentada por Rodolfo *et al* [10], Nass e Heiberger [15] e está ligada à diminuição da resistência do polímero à deformação como resultado da diminuição do atrito intermolecular existente entre os segmentos poliméricos e agindo como lubrificante facilitando o movimento das macromoléculas.

À medida que se fornece calor à mistura (polímero + plasticizador), as moléculas de plasticizadores migram, por difusão, para a estrutura polimérica, provocando um enfraquecimento das interligações polímero-polímero, normalmente forças do tipo de Van der Waals.

Como consequência, o plasticizador atua na formação de uma estrutura mais flexível, permitindo uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) [6] [14] [16].

A teoria do gel desenvolvida a partir do trabalho de Doolittle apud Rodolfo *et al*. [10] e Nass [15] propõe que os plasticizadores atuam sobre as ligações dipolo-dipolo e forças de *van der Waals*, atenuando-as, e, conseqüentemente, reduzindo a rigidez do polímero.

A atenuação destas interações ocorre uma vez que as moléculas de plasticizadores, ao posicionarem-se entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas, portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero.

Em outras palavras, a presença das moléculas dos plasticizadores, promove a “quebra” das ligações dipolo-dipolo entre as moléculas do PVC, criando novos dipolos entre o PVC e plasticizadores [17].



A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define os plastificadores como “substâncias incorporadas aos plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, possesibilidade ou capacidade de alongamento”.

A ação de um plastificador modifica importantes propriedades do material base podendo reduzir a viscosidade, a temperatura de transição de segunda ordem e o módulo de elasticidade no estado fundido.” Para fins práticos, os plastificadores podem ser definidos como toda a substância que, incorporada a um polímero, reduz a sua dureza e aumenta a sua flexibilidade [10].

Por meio do controle de algumas variáveis, tais como a escolha adequada do plastificador e a sua concentração, é possível desenvolver materiais desde os totalmente rígidos até os flexíveis. Estes fenômenos são decorrentes da adição de um plastificador e da sua boa interação com o polímero. [13].

2. CAFÉ

2.1. CONSUMO DO CAFÉ

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo e é o segundo produto mais comercializado depois do petróleo.

Devido à grande procura deste produto são geradas grandes quantidades de resíduos na indústria do café, que são tóxicos e representam graves problemas ambientais.

A produção do café aumentou mais de 100% entre 1950 e 1960 e Fujioka and Shitamoto [18] previam que crescesse entre 0.5 e 1.9% até 2010.

De acordo com a organização internacional do café, o consumo de café entre 2006 e 2007 aumentou 88% [19].

A OIC (Organização Internacional do Café) faz a projeção do consumo de café até 2020 e estima que o valor mais baixo possível será de 157,3 milhões de sacas de 60 kg e o valor mais alto poderá atingir as 173,5 milhões de sacas de 60 kg, como se pode ver na imagem seguinte [20].

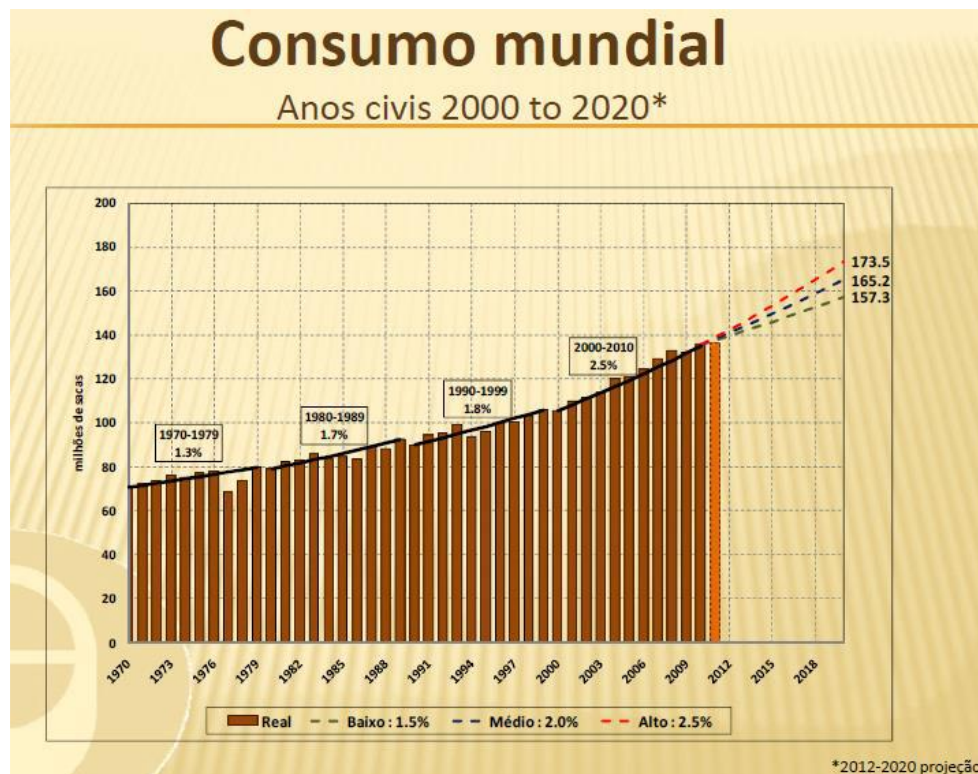


Figura 2 - Previsão da OIC do consumo de café até 2020 [20]

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE CAFÉ

Uma das características mais fáceis de identificar nas borras de café é a humidade que contém devido à sua preparação, para além de outros compostos, como lípidos, elevados teores de fibras e proteínas [21] [22].

Gonçalves *et al* [23] afirmou que as borras de café poderiam ser submetidas a tratamento térmico tendo em vista a sua esterilização e desidratação e apresenta as suas principais características: teores de azoto relativamente elevados e muito reduzidos nos casos do fósforo e potássio, um pH na gama do ácido e uma granulometria muito reduzida. Esta ideia já teria sido constatada por um estudo promovido pela Starbucks em 1995 e realizado pela Universidade de *Washington College of Forestry Resoucers* e citada em Arruda (2006) [24].

Arruda realizou um estudo com o objetivo de determinar as potencialidades das borras de café para valorização agrícola. Neste estudo, analisou várias amostras de café, com moagem grossa e fina, de forma a determinar as características físico-químicas e químicas dos cafés torrados das diferentes moagens [24].



Foram também feitos estudos relativamente a bioatividade [25], aminoácidos [26] e de conteúdos petrolíferos [27] [28]. Com o objetivo de encontrar alternativas para o reaproveitamento desse resíduo.

3. COMPÓSITOS

Compósitos poliméricos são materiais conjugados, formados pelo menos por duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica denominada de matriz polimérica e outra de reforço, normalmente na forma de fibra.

Para a formação do material compósito ou do material conjugado é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para o reforço. [29]

As propriedades dos compósitos dependem de propriedades físicas e de fatores inerentes às fases constituintes, como as suas quantidades relativas e a geometria da fase dispersa [30].

As Propriedades mecânicas são dependentes de fatores como a quantidade de carga, o tamanho e forma, o grau de adesão entre a carga e a matriz e a dispersão da carga na matriz polimérica [31].

3.1. COMPÓSITOS DE PVC

O PVC é um polímero com uma enorme compatibilidade com diversos aditivos (estabilizantes, cargas, plasticizadores e lubrificantes) e dependendo das quantidades empregues, é possível modificar completamente as características dos produtos finais de acordo com as aplicações pretendidas [10] [32].

Dependendo da carga, a sua adição pode alterar de diferentes formas as propriedades do polímero como se vai verificar através dos estudos a seguir apresentados.

António Rodolfo *et al* avaliou os efeitos da incorporação da farinha de madeira em concentrações variáveis e do tipo de agente de tratamento superficial utilizado no processamento do composto de PVC, bem como as propriedades finais do compósito.

Verificou que a resistência ao impacto de *Charpy* dos compostos de PVC foi reduzida pela presença da farinha de *Pirus*.

Quando avaliado o módulo de elasticidade, verificou que quando se utiliza uma percentagem até 50%, aumenta o módulo de elasticidade do compósito sob flexão.

O excesso de partículas e a falta de adesão entre as mesmas e a matriz comprometem a microestrutura dos compósitos diminuindo-o [33].



Em outro caso de estudo, em que foi utilizado o PVC como matriz polimérica e como carga, farinhas de madeira de *Eugenia Jambolana* de tamanho macro e micro verificou-se que a dureza aumentou com a adição da carga em geral, embora a adição de cargas macro tenham surtido pouco efeito, ao contrário das cargas micro.

Verificou-se que o módulo de elasticidade à tração em ambos os compósitos é maior do que o PVC puro, (mas que vai diminuindo à medida que a carga aumenta). No caso das cargas micro foi ainda maior quando comparado com o PVC puro e com o compósito com as cargas macro.

Os resultados mostraram que a tensão de rotura diminui, mas a dureza aumenta, com o aumento da percentagem de carga [34].

N. Rocha *et al*, utilizou dois tipos de madeira, *Bubinga* (*Guibscurtia Tessmarrii*) e *Volnut* (*Jugans Nigra*).

Os testes de flexão mostraram que o comportamento flexível do compósito depende mais da matriz de PVC do que da farinha de madeira, pois não foi observada uma tendência clara no módulo de elasticidade.

Os resultados mostram que o peso molecular é um fator chave no comportamento à flexão dos compósitos.

Geralmente a presença de farinha de madeira diminui a força de flexão do compósito.

Quando comparado aos desvios modelo, concluiu-se que as propriedades flexíveis não foram afetadas pela presença da madeira.

Nos testes de tração foi observado que a inclusão da farinha de madeira torna o material fraco. A presença da farinha de madeira deu ao compósito valores baixos na sua tenção de cedência, deformação de cedência e, especialmente, na deformação de rotura. Isso é justificado por fracos entrelaçamentos causando um baixo grau de adesão entre a farinha de madeira e a matriz de PVC, levando à criação de um material frágil. O comportamento do módulo de elasticidade à tração mostrou uma tendência a aumentar o seu valor para baixas quantidades de farinha de madeira [35].

3.2. COMPÓSITOS COM CAFÉ

O café utilizado como carga numa matriz polimérica é uma área não muito explorada ainda, no entanto já existem alguns estudos realizados no sentido de verificar o seu efeito nas propriedades dos polímeros.



Às cargas naturais são adicionadas a matriz polimérica visando melhorar as suas propriedades e reduzindo os custos de composição polimérica e/ou a geração de afluentes [36-38] tendo em conta a sua abundância e biodegradabilidade [37] [38].

De acordo com Bong-San *et al.* [39] a utilização de café como carga diminui a resistência à tração, mesmo em pequenas quantidades, diminuindo esta ainda mais com o aumento da quantidade da carga na mistura. Ainda no mesmo estudo relativamente a propriedades de flexão verificou-se uma tendência similar à força de tração.

Num outro caso de estudo, Alexandra Prata, aluna da Universidade do Minho que analisou as propriedades mecânicas de compósitos de PVA com resíduos de café verificou que é possível obter com sucesso compósitos com os materiais acima referidos com uma incorporação máxima de 50% de resíduos de café em massa. Verificou que tal como no estudo de *Bong-San et al.*, [39] o comportamento final do compósito é influenciado pela percentagem de resíduo incorporado.

Por fim, esta concluiu que o aumento da concentração de resíduos de café aumenta ainda a rigidez, a dureza e a densidade, diminuindo a resistência ao impacto [22].

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL



1. MATERIAIS

Os materiais utilizados no processamento do composto e do compósito, foram os resíduos de café cedidos pelos bares da Universidade do Minho, o plasticizador e o estabilizante térmico, cedidos pelo PIEP, e o PVC Vicir S1200 com as características que se apresentam na seguinte tabela.

Tabela 1 - Propriedades PVC

Propriedade	Valor*	Unidade
Valor K	70	-
Densidade	0.480	g/cm ³
Granulometria		
>250µm	≤ 5	%
<650µm	≤ 4	%
Matérias voláteis	≤ 0.3	%
Absorção de plasticizador	36	%
Cloreto de vinilo residual	< 1	ppm

2. PROCESSAMENTO

2.1. SECAGEM DOS RESÍDUOS DO CAFÉ

Os resíduos do café têm humidade, tendo em conta que o processo de “tirar um café” faz com que a água passe através destes. De forma a combater essa humidade, os resíduos de café foram previamente secos utilizando uma estufa *BINDER* a 80°C durante 48 horas, em que se foi remexendo várias vezes ao dia de forma a acelerar o processo de secagem.

Depois de seco o RC foi peneirado, evitando assim que conjunto de grânulos, que estivessem ainda juntos, ou grânulos maiores, (Figura 3 - Grânulos de RC impróprios para a mistura Figura 3), passassem; para que só os grânulos mais pequenos fossem usados na mistura de forma a facilitar a mesma.



Figura 3 - Grânulos de RC impróprios para a mistura

2.2. COMPOSIÇÃO DO PVC

A composição do PVC foi feita utilizando um misturador, onde foi colocado o PVC de suspensão, o plasticizador e o estabilizante térmico de forma a formar o composto.

A mistura iniciou-se colocando o PVC no misturador através do orifício maior, onde foram colocados 2 kg para cada condição colocando-se o misturador a 1500 rpm.

De seguida, foi colocado o estabilizante térmico. A quantidade deste estabilizante teve de ser alterada de 3 para 6 ppc, (a razão será explicada no próximo tópico). Este era colocado utilizando um copo com um pequeno furo na sua base, para que fosse vertido lentamente para o interior do misturador, através de um orifício mais pequeno, próprio para este efeito. Durante todo este procedimento o misturador é colocado a 2500 rpm.

Quando se termina de colocar o estabilizante térmico, repete-se o processo, mas com as quantidades de plasticizador que se optou por estudar que, neste caso, foram, 0, 10, 20 e 30 ppc de polímero.

O misturador continuava em 2500 rpm, até que este atingisse a T_g e, quando isto acontecia, terminava o processo



2.3. PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

A produção dos compósitos foi feita por moldação por compressão, utilizando dois moldes 20 x 10 cm, e duas prensas hidráulicas. Uma das prensas servia para aquecer o compósito fundindo-o e comprimindo-o, e outra para arrefecer, de forma a tornar o processo mais rentável.

O primeiro passo foi pesar as respectivas quantidades de PVC e RC, de forma a obter placas o mais semelhantes possível, utilizando para o efeito um total de 140 g. As percentagens de carga que se decidiu estudar foi de 0%, 25% e 50%. Tentou-se ainda fazer com 75%, mas não resultou, pois o compósito ficou muito frágil e quebrava com qualquer tipo de toque, daí que não teria qualquer interesse estudar algo que, à partida, já se sabe que não poderá vir a ter utilidade.



Figura 4 - PVC + RC (antes de processar)

O PVC é um material bastante sensível ao calor e, como tal, foi necessário estabelecer as condições de processamento, de forma a determinar a temperatura e o tempo que este permaneceria na prensa, assim como a pressão a que estaria sujeito.

Foram testadas várias temperaturas em diferentes tempos, mas o material, ou não fundia ou degradava, chegando-se à conclusão que a sua janela de temperaturas variava entre 180 e 200 °C.

Depois de várias tentativas com diferentes tamanhos e espessuras, de forma a verificar de onde vinha o problema, concluiu-se que, provavelmente, estaria na falta de estabilizante térmico. Optou-se, então, por duplicar este de 3 ppc para 6 ppc, de forma a eliminar este problema. Assim que se alterou a quantidade de estabilizante térmico, definiram-se então as condições de processamento, concluindo-se que o tempo que cada placa deveria passar na prensa quente, seriam 11 minutos.



Figura 5 - Placa PVC + RC (com defeito)

A Figura 5 mostra um exemplo claro do que foi referido acima. Numa só placa o material degradou numas zonas e, em outras, nem chegou a fundir. As restantes imagens de algumas das “tentativas falhadas” encontram-se no Anexo II.

O molde era colocado na prensa com a mistura no seu interior e, inicialmente, foi aplicada uma pressão de 2 toneladas durante dois minutos; de seguida, 4 toneladas durante outros dois minutos, de forma a deixar o material fundir no interior, antes de o comprimir, evitando assim que fundisse por fora e por dentro não. Os restantes 7 minutos utilizava-se uma pressão de 8 toneladas.

A temperatura utilizada foi de 195 °C no prato de cima e 185 °C no prato de baixo. Esta diferença justifica-se pelo facto de, entre a bucha do molde e o material, ainda existir uma placa de metal, de forma a reduzir a espessura da placa de compósito. Mesmo sendo o metal altamente condutor de calor, acaba sempre por oferecer alguma resistência e, de forma a reduzir este efeito, criando um aquecimento o mais uniforme possível na placa, tomou-se esta decisão.

Terminada a etapa de aquecimento, colocava-se o molde na prensa a frio, de forma a tornar o arrefecimento mais rápido, quando este se encontrava +/- à temperatura ambiente, era retirado e desmontado, de forma a retirar a placa de compósito do seu interior.

Por fim, de forma a obter os provetes para os ensaios, a placa era cortada em 10 partes iguais com a ajuda de uma serra de fita. Este procedimento usou-se para os provetes de ensaio de impacto, flexão e densidade.



Para os ensaios de tração, foi necessário criar provetes padrão, isto porque devido a flexibilidade do material, principalmente nas condições de 20 e 30 ppc de plasticizador, o provete escorregava nas amarras da máquina de tração, alterando assim os valores reais que deveriam ser obtidos.

Para a produção destes utilizou-se umas placas com 1.5 mm de espessura, com a temperatura de 185 °C, e durante 7 minutos, 2' com 4 toneladas e os restantes 5' com 14 toneladas.

De forma a simplificar a escrita e compreensão desta tese, optou-se por reduzir o nome de cada compósito a siglas. A tabela seguinte mostra de forma mais clara a sigla atribuída a cada parâmetro.

Tabela 2 - Nomenclatura das condições usadas

		0 PPC	10 PPC	20 PPC	30 PPC
		<i>P0</i>	<i>P10</i>	<i>P20</i>	<i>P30</i>
0%	<i>C0</i>	C0P0	C0P10	C0P20	C0P30
25%	<i>C25</i>	C25P0	C25P10	C25P20	C25P30
50%	<i>C50</i>	C50P0	C50P10	C50P20	C50P30

3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.1. LUPA

Para analisar as placas, na sua superfície de fratura e na sua superfície lisa, recorreu-se à lupa Estereoscópica Olympus com ampliação de 0.67×1.67 para a superfície lisa e 3×1.67 para a superfície de fratura. As imagens foram retiradas com a máquina digital Leica.

Para assegurar que a superfície a observar não possuía qualquer tipo de irregularidade foi necessário recorrer a uma polideira para eliminar as irregularidades através do uso de lixas. Para evitar o aquecimento da amostra devido a abrasão o processo foi todo ele acompanhado por água corrente, este processo aplicou-se apenas á análise da superfície lisa das amostras, pois na superfície de fratura se tal se fizesse perdera o efeito desejado ver com essa análise pois o resultado acabaria por ser igual ao da superfície lisa.

Para uma melhor visualização das amostras usou-se uma chapa com plasticina e uma pequena prensa, esta exercia pressão sobre a amostra de modo que a plasticina acomodasse a amostra para que esta ficasse o mais plana possível.

Com esta análise pretende-se analisar a distribuição dos RC e verificar se ocorreu a formação de aglomerados.



3.2. ENSAIO DE DENSIDADE

Para determinar a densidade do compósito em estudo, recorreu-se ao método por flutuação ou afundamento, que tem como base o princípio de Arquimedes. Para tal, determina-se a densidade de uma amostra padrão, pesa-se a amostra seca do material em estudo e, em seguida, pesa-se a amostra no líquido, para que flutue ou afunde. Para este caso, o líquido utilizado foi H₂O (água destilada), sabendo que a amostra ia afundar. O equipamento utilizado para o estudo desta propriedade foi o SCALTEC.

3.3. ENSAIOS DE FLEXÃO

Para avaliar a resistência à flexão do compósito foi realizado o ensaio de flexão em 3 pontos, como se pode ver na Figura 6.

Os ensaios de flexão consistem na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até à rutura (se possível) do corpo de prova.

Estes ensaios podem ser realizados em três ou quatro pontos, isto é, quando se realiza um ensaio em três pontos, utiliza-se uma barra biapoiada, com aplicação de carga no centro da distância entre os pontos. Logo, existem três pontos de carga. Quando se trata de um ensaio em quatro pontos, a barra é biapoiada, e a aplicação das cargas é em dois pontos equidistantes dos apoios.

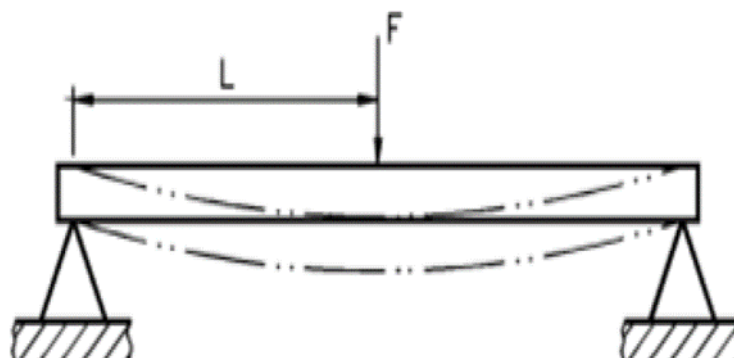


Figura 6 - Representação de um ensaio de flexão em três pontos [40]

Este ensaio permite analisar a resistência à flexão, sendo esta a tensão máxima na superfície exterior no momento da rutura.



3.4. ENSAIOS DE IMPACTO

Nestes ensaios aplica-se uma carga num corpo de prova, onde é feito previamente um entalhe de 2.54 mm, na forma de esforços por choque (dinâmicos), sendo o impacto obtido por meio da queda de um martelete ou pêndulo, de uma altura determinada.

Para se realizar o ensaio, eleva-se o pêndulo a uma certa posição onde adquire uma energia inicial. De seguida, larga-se este que, por sua vez, ao cair, encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe. A sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final, onde o pêndulo apresenta uma energia final.

De uma forma geral, o ensaio consiste em submeter um corpo de prova uma força brusca e repentina, que pode ou não rompê-lo. O resultado da força associada à velocidade traduz-se por uma medida de energia absorvida pelo corpo de prova.

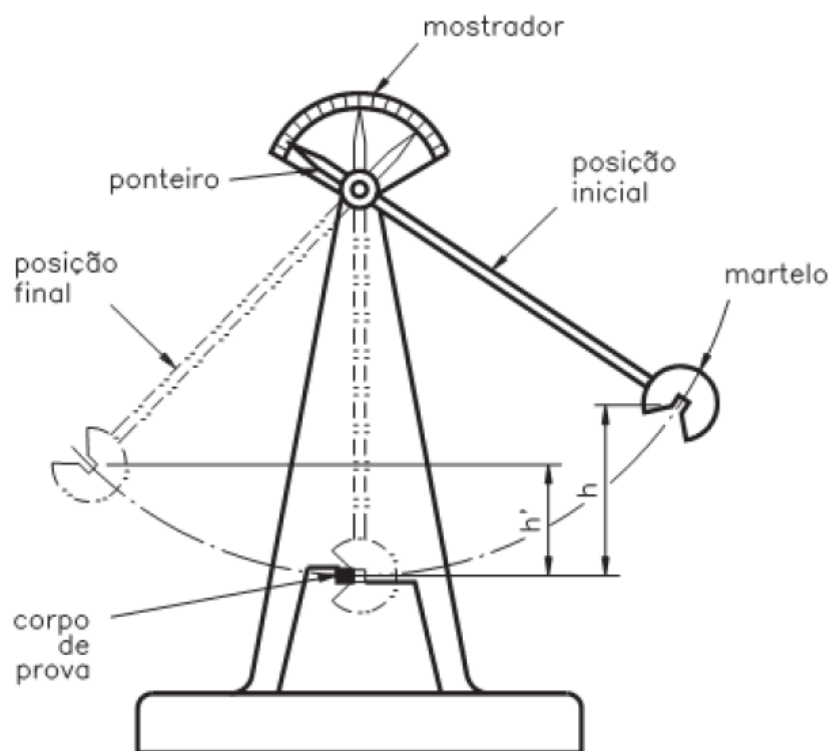


Figura 7 - Representação de um ensaio de impacto [41]

Neste caso em particular utilizou-se um pêndulo com 4J.

Para a realização deste teste foi utilizada a máquina CEAST 6545/000. Foram testados 10 provetes de cada condição e selecionados os melhores 5 para análise.



3.5. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração consiste em aplicar uma força uniaxial no material, que tende a alongá-lo até o momento de sua fratura.

O corpo de prova é fixo nas suas extremidades nas garras de fixação da máquina de tração. Este é então submetido a um esforço, aplicando uma carga gradual e registrando cada valor de força correspondente a um diferente tipo de alongamento do material. O ensaio termina quando o material se rompe.

Neste caso em concreto o ensaio foi realizado a uma velocidade de 50 mm/min, com uma distância entre as amarras de 20 mm.

Através dos ensaios de tração são obtidos os diagramas força- deflexão, que servem como base para a sua classificação, que se pode ver no Anexo III.

No presente estudo, a máquina utilizada foi a ZWICK ROELL Z0005. Através dos dados obtidos podia-se calcular o módulo de elasticidade à tração E , dado pelo declive da curva, a tensão (σ) e a deformação (ϵ).

**CAPÍTULO IV – APRESENTAÇÃO E
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**



1. LUPA

A figura seguinte mostra um dos exemplos do que é visível na lupa, para uma ampliação de 1.67x0.67 para o PVC sem os RC, na sua superfície lisa.

Optou-se por colocar apenas esta, pois as imagens à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador são muito idênticas.

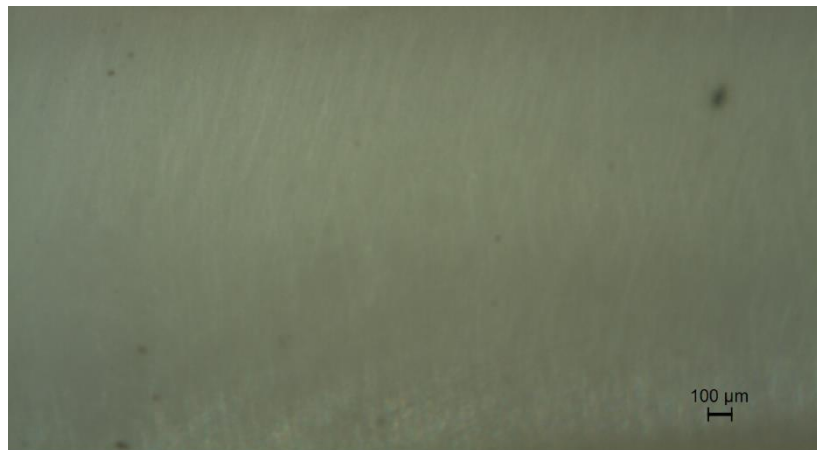


Figura 8 - SL PVC sem RC

Esta imagem é apenas ilustrativa, e serve para mostrar que as “crateras” que aparecem nas imagens seguintes estão relacionadas com a introdução do café na matriz do PVC, pois com o PVC sem café, independentemente da quantidade de plastificante, não apresenta qualquer tipo de deformação desse género.

As imagens seguintes mostram os resultados obtidos na análise à lupa para as condições de 25% e 50%, para 0,10,20 e 30 ppc de plasticizador, na superfície lisa e na superfície de fratura nas diferentes ampliações analisadas.

Ao analisar a superfície lisa, verifica-se que existem diferenças entre as amostras analisadas à medida que se aumenta o plasticizador e também a carga.

Como se pode ver, existem umas pequenas manchas na superfície lisa, que no caso de C25 diminuem à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador. Já em C50 não se encontram diferenças significativas.

Estas manchas pressupõe-se que sejam pequenos “poros” que se encontram no provete. Elas podem ser explicadas devido à existência de aglomerados de PVC/RC, que se formaram e que, ao polir a superfície, estes como tinham uma maior adesão entre eles, do que com o restante compósito, foram também arrancados, criando esta espécie de “crateras” ou poros.



Conclui-se então que o aumento do plasticizador, utilizando 25% de RC, diminuiu a formação de aglomerados e que com 50% não teve qualquer efeito.

Pode-se também concluir que o aumento da RC aumentou também a quantidade de aglomerados, independentemente da quantidade de plasticizador utilizada.

Ao analisar a superfície de fratura encontrou-se um dos fatores chave para justificar possíveis incoerências que possam acontecer nos ensaios mecânicos, que é o facto de o polímero não ter fundido nas condições de processamento inicialmente estabelecidas. Isto é claramente visível na condição C25P0, nas imagens relativas à superfície de fratura, embora vá diminuindo ao longo de P10 e P20. Em P30 é quando existe uma maior homogeneidade, embora ainda não a 100%.

O facto de que com o aumento da quantidade de plasticizador, o compósito obter uma melhor fusão, vai de encontro ao que se encontra na literatura [42] em que é dito que a quantidade de plasticizador diminui a temperatura de processamento dos polímeros.

Por outro lado, a sua má fusão nas condições com pouco plasticizador, pode estar relacionada com a inclusão dos RC. Na literatura encontram-se relatos de que os resíduos de RC aumentam a temperatura de degradação do material, pois têm maior estabilidade térmica que este [43].

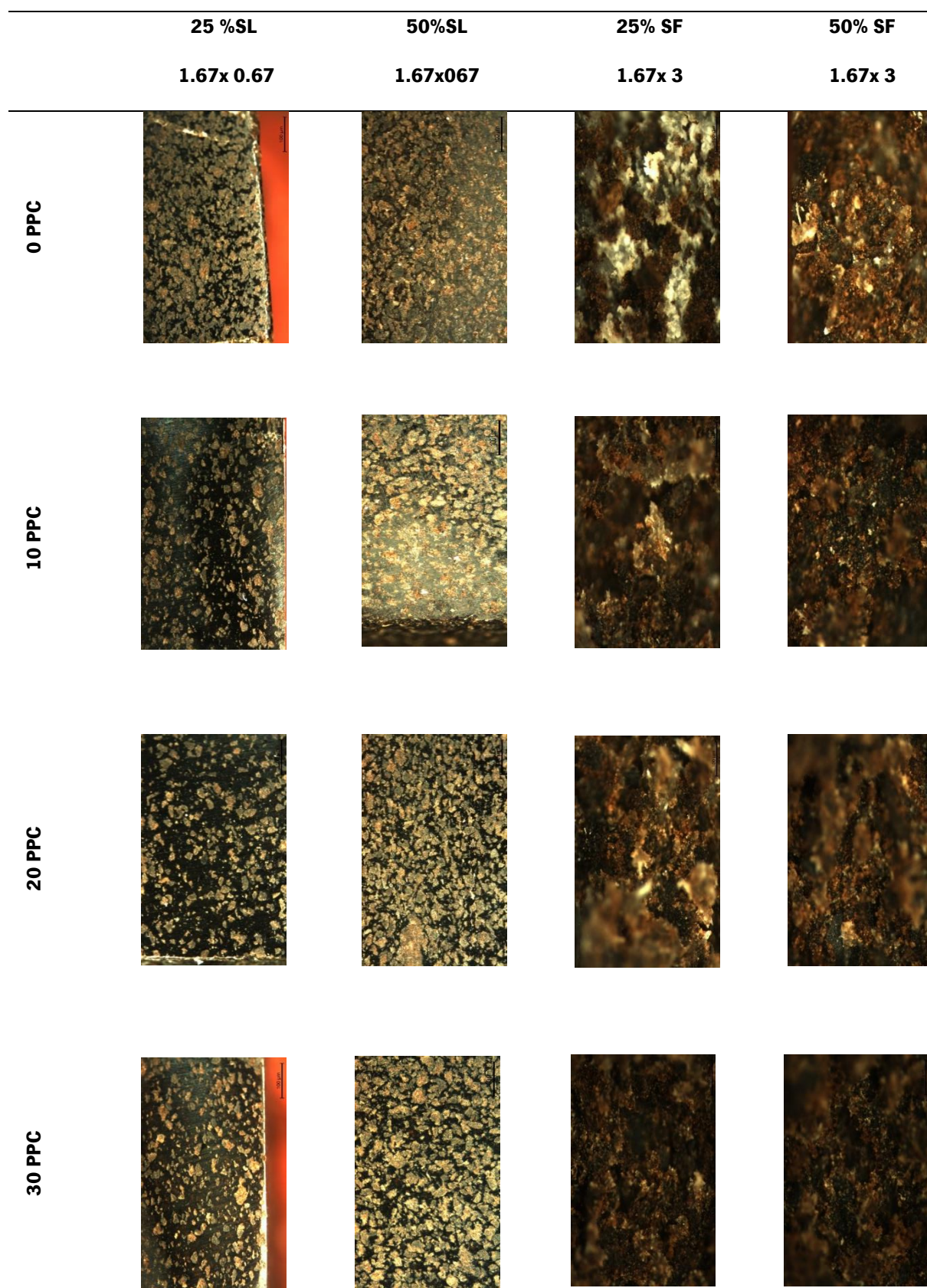


Figura 9 - Imagens obtidas na lupa



2. DENSIDADE

A tabela seguinte mostra os resultados obtidos nos ensaios de densidade a ser analisados nesta secção.

Tabela 3 - Resultados obtidos nos ensaios de densidade

		Densidade (g/cm ³)
C0	P0	1,381 ± 0,016
	P10	1,348 ± 0,012
	P20	1,316 ± 0,028
	P30	1,308 ± 0,016
C25	P0	1,313 ± 0,013
	P10	1,290 ± 0,004
	P20	1,250 ± 0,036
	P30	1,220 ± 0,013
C50	P0	1,309 ± 0,007
	P10	1,291 ± 0,022
	P20	1,196 ± 0,003
	P30	1,148 ± 0,005

2.1. EFEITO DO PLASTICIZADOR

A figura seguinte apresenta os resultados obtidos nos ensaios de densidade, de forma a estudar o efeito do plasticizador nas diferentes quantidades de RC utilizados.

Ao avaliar o efeito do plasticizador na densidade do compósito, verificou-se que esta diminui à medida que se aumenta a quantidade deste, independentemente da quantidade de RC utilizados.

Estes acontecimentos vão de encontro ao esperado pois, segundo a literatura, os plasticizadores diminuem a densidade dos polímeros em que são aplicados, quando existe uma boa compatibilidade entre o plasticizador e o PVC, pois caso não sejam compatíveis, o plasticizador não vai surtir o efeito desejado [44].

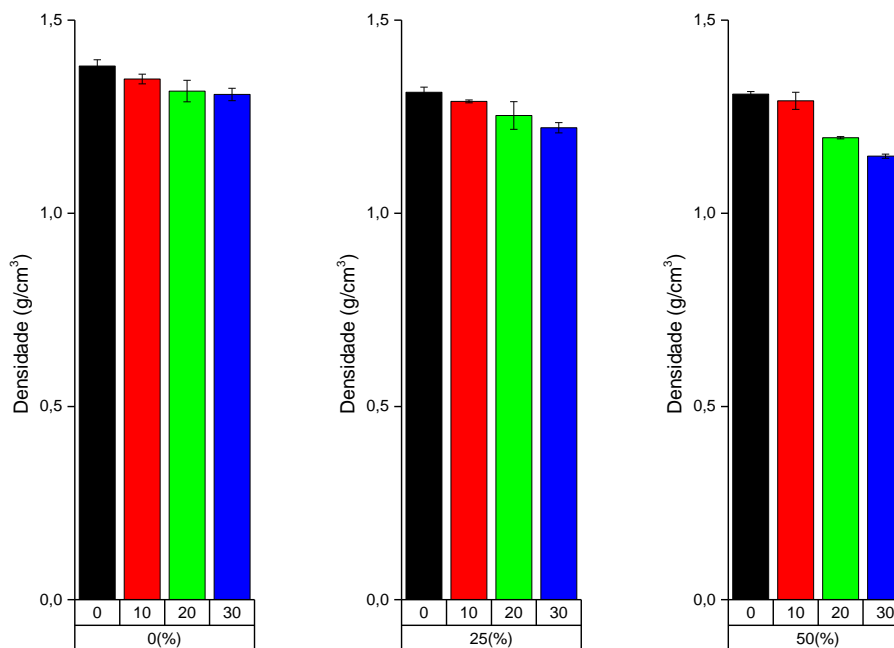


Figura 10 - Densidade (0,25 e 50%)

2.2. EFEITO DOS RC

O efeito dos RC foi também avaliado no que diz respeito á densidade, a figura seguinte mostra o efeito desta nas condições P0,P10,P20 e P30.

Como se pode verificar através da figura seguinte, para as diferentes quantidades de plasticizador, o aumento da percentagem de RC provocou uma diminuição da densidade.

Tal deve-se ao facto dos resíduos de café serem menos densos que o PVC sendo que a densidade aparente deste é cerca de 0.480 g/cm^3 como se pode verificar na ficha técnica do material no anexo I, e a dos resíduos de café ser $\pm 0.400 \text{ g/cm}^3$ [45].

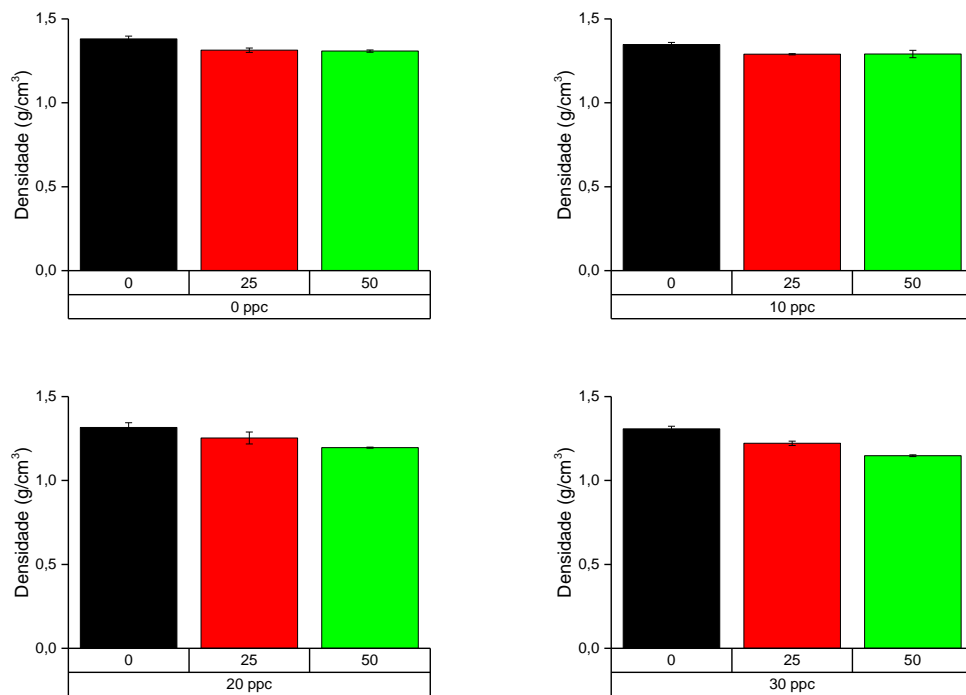


Figura 11 - Densidade (0,10,20 e 30 ppc)

3. ENSAIOS DE FLEXÃO

Na Tabela 4 encontram-se os valores relativos ao módulo de elasticidade, tensão máxima e deformação máxima, obtidos nos ensaios de flexão que serão analisados mais pormenorizadamente ao longo desta secção.

**Tabela 4 - Resultados obtidos nos ensaios de flexão**

		Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação máxima (%)
C0	P0	1,497 ± 0,027	0,055 ± 0,006	1,526 ± 0,268
	P10	0,395 ± 0,003	0,038 ± 0,004	5,090 ± 1,270
	P20	0,282 ± 0,018	0,031 ± 0,001	5,040 ± 0,920
	P30	0,059 ± 0,006	0,007 ± 0,001	5,400 ± 0,192
C25	P0	1,263 ± 0,169	0,036 ± 0,003	1,350 ± 0,050
	P10	1,154 ± 0,051	0,028 ± 0,004	1,520 ± 0,380
	P20	0,370 ± 0,014	0,025 ± 0,003	3,370 ± 0,670
	P30	0,148 ± 0,025	0,014 ± 0,006	5,520 ± 0,270
C50	P0	0,866 ± 0,064	0,017 ± 0,001	0,747 ± 0,237
	P10	0,627 ± 0,124	0,014 ± 0,002	0,917 ± 0,081
	P20	0,473 ± 0,095	0,011 ± 0,001	1,130 ± 0,132
	P30	0,250 ± 0,032	0,010 ± 0,001	1,420 ± 0,128

3.1. EFEITO DO PLASTICIZADOR

As imagens seguintes dizem respeito aos resultados obtidos para o módulo de elasticidade à flexão. Nas diferentes quantidades de plasticizador analisadas, para as 3 concentrações estudadas, isto é, o efeito do plasticizador, em cada concentração.

No que diz respeito ao módulo de elasticidade (Figura 12), verificou-se que entre C0P0 e C0P10 existe a maior diferença de valores. Isto significa que no PVC puro o aumento de P0 para P10 causa maior efeito, ou seja, a diferença de flexibilidade entre um e outro é maior que nos restantes casos estudados.

A mesma tendência é mostrada entre C25P10/ C25P20.

Quando se analisa C50 verifica-se que o aumento do plasticizador causa uma diminuição do módulo de elasticidade, mais uniforme que nas restantes concentrações.

Conclui-se, então, que embora o comportamento entre as diferentes concentrações, à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador, não seja uniforme, no que toca às diferenças de valores entre um aumento e outro, o aumento desta (a quantidade de plasticizador) tal como era esperado, diminui o módulo de elasticidade do compósito, proporcionando-lhe assim uma maior flexibilidade.



Segundo a literatura, a adição de plasticizador causa este efeito, porque este vai penetrar nas cadeias de PVC, na zona amorfa, e vai fazer com que estas se afastem ao reduzir as forças de atração entre elas. Como tal, vai existir uma maior mobilidade molecular que, por sua vez, tem como consequência o aumento da flexibilidade do polímero/compósito [46].

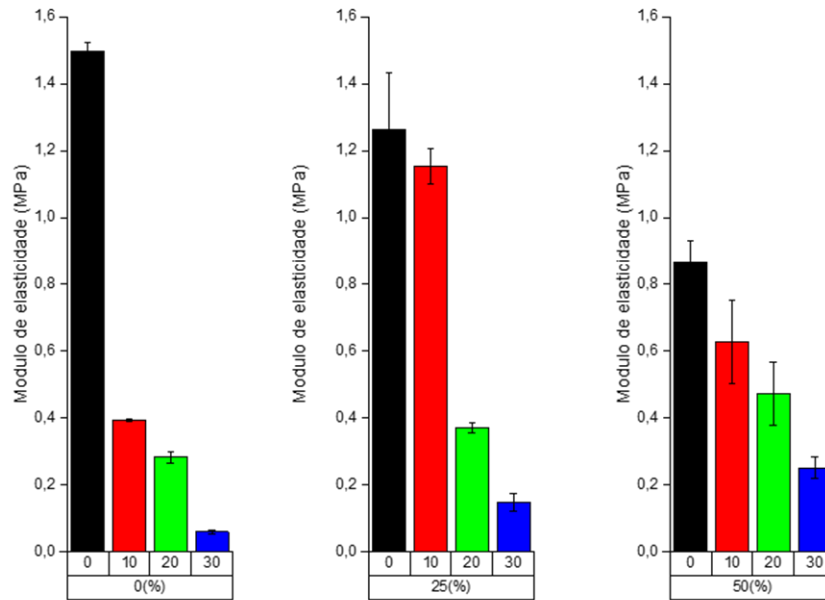


Figura 12 - Módulo de elasticidade á flexão (0; 25 e 50%)

As figuras seguintes dizem respeito aos valores obtidos para a tensão máxima suportada para as mesmas condições acima analisadas.

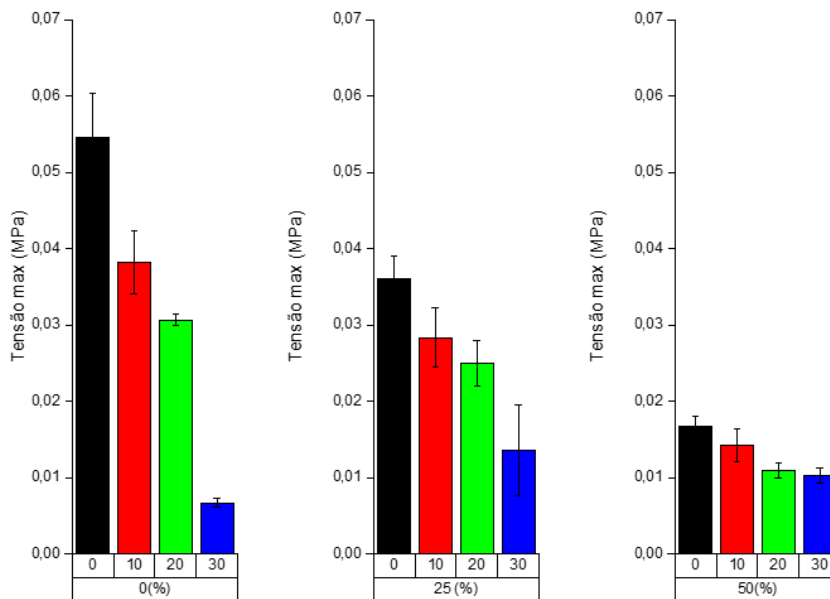


Figura 13 - Tensão máxima á flexão (0; 25 e 50%)



No que diz respeito à tensão máxima à flexão, esta mostrou um comportamento semelhante ao módulo de elasticidade, isto é, diminui à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador.

O efeito do plasticizador é menos notável à medida que se aumenta a percentagem de RC, isto é, em C50 a diferença entre P0 e P10 ou P20 e P30 (porque P10 e P20 apresentam diferenças de valores muito semelhantes em C25 e C50) é inferior a C25, e este (C25) a C0.

Com isto conclui-se que a adição de plasticizador, embora reduza o módulo de elasticidade do compósito, tornando-o mais flexível, torna-o também mais fraco, isto é, a resistência à flexão diminui à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador, e esse efeito vai sendo menos notório à medida que se aumenta a percentagem de RC.

Tal, vai de encontro ao que se esperava, pois segundo a literatura [47] o aumento do plasticizador diminui o módulo de elasticidade à flexão e também a resistência à flexão.

Foi ainda feita a análise do efeito da quantidade de plasticizador na deformação máxima sofrida pelo compósito.

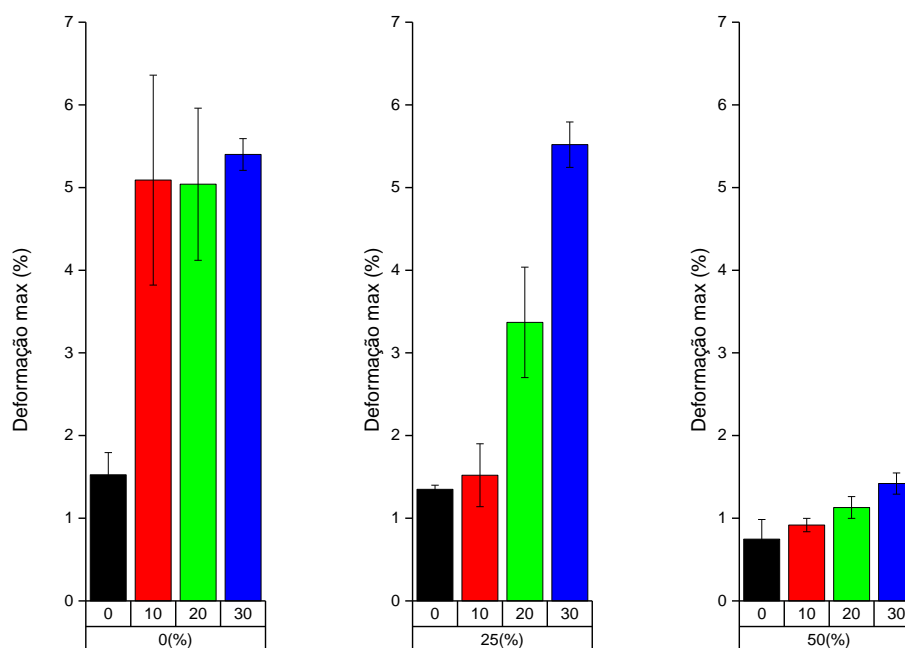


Figura 14 - Deformação máxima à flexão (0; 25 e 50%)

Analisando o efeito do plasticizador na deformação máxima que o polímero sofre, quando está sob esforços de flexão, verifica-se que, independentemente da quantidade de percentagem de RC que se está a usar, esta vai aumentando à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador.



Isto acontece porque o aumento da quantidade de plasticizador, vai aumentar a distância entre as moléculas, diminuindo os entrelaçamentos entre elas e, como tal, reduzindo a resistência à deformação.

Quando se analisa C0 verifica-se que a média, em geral, aumenta, mas ao analisar o desvio padrão, o seu máximo inverte esta tendência, o que mostra que nesta condição os valores tiveram grandes variações, mas o mínimo de cada uma delas é sempre superior à anterior, mantendo a tendência da média. Isto acontece porque os ensaios mecânicos são ensaios muito sensíveis, e qualquer tipo de impureza, por exemplo, que possa estar na amostra a ser testada, vai alterar os resultados obtidos.

No entanto, verifica-se que à medida que se aumenta a percentagem de RC, o efeito do plasticizador é menos eficaz e os seus valores vão-se aproximando mais do de P0. Por exemplo, em C0, apenas com 10 ppc, já se verifica uma diferença significativa, comparando P0 com P10. Em C25 isto já só acontece quando se aumenta de P10 para P20, ou seja, são necessárias 20 ppc para se verificar uma diferença mais ou menos significativa. Em C50 os valores estão todos muito próximos uns dos outros e esta diferença já nem existe, o que significa que, de certa forma, a percentagem de RC tem efeito, no efeito que o plasticizador vai surtir no compósito.

3.2. EFEITO DOS RC

Os gráficos seguintes dizem respeito ao módulo de elasticidade à flexão do compósito, para as diversas quantidades de plasticizador.

Ao analisar os dados, verificou-se que dependendo da quantidade do plasticizador, o efeito da percentagem de RC no compósito é diferente, portanto optou-se por fazer uma análise individual para cada um destes casos, de forma a tornar a sua compreensão mais clara.

A figura seguinte diz respeito à variação do módulo de elasticidade, com 0ppc de plasticizador (condição P0) entre as diferentes concentrações de RC (C0, C25 e C50).

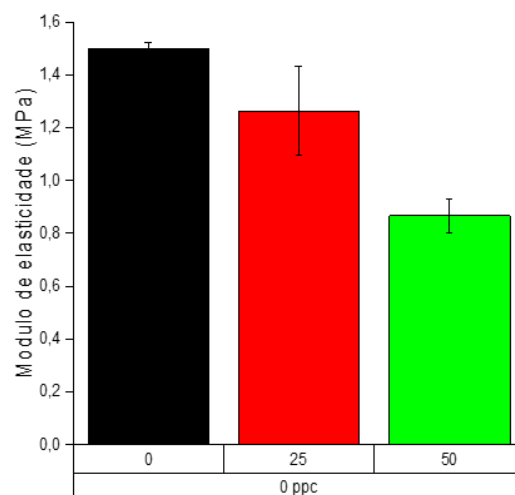


Figura 15 - Módulo de elasticidade á flexão (0ppc)

Verifica-se que, à medida que a percentagem de RC vai aumentando, o módulo de elasticidade vai diminuindo, quer isto dizer, que o compósito se torna mais flexível em esforços de flexão, pois um maior módulo de elasticidade corresponde a uma maior rigidez ou menor flexibilidade.

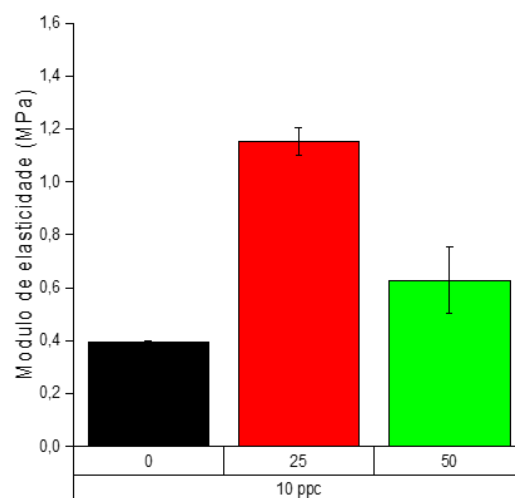


Figura 16 - Módulo de elasticidade á flexão (10ppc)

Quando esta mesma análise é feita com 10ppc de plasticizador, verifica-se que o comportamento não é uniforme à medida que se aumenta a percentagem de RC, isto é, quando se aumenta a percentagem de RC de 0% para 25%, temos um aumento significativo do E, no entanto, quando se aumenta de 25% para 50%, este diminui, continuando no entanto superior ao seu valor em COP10.

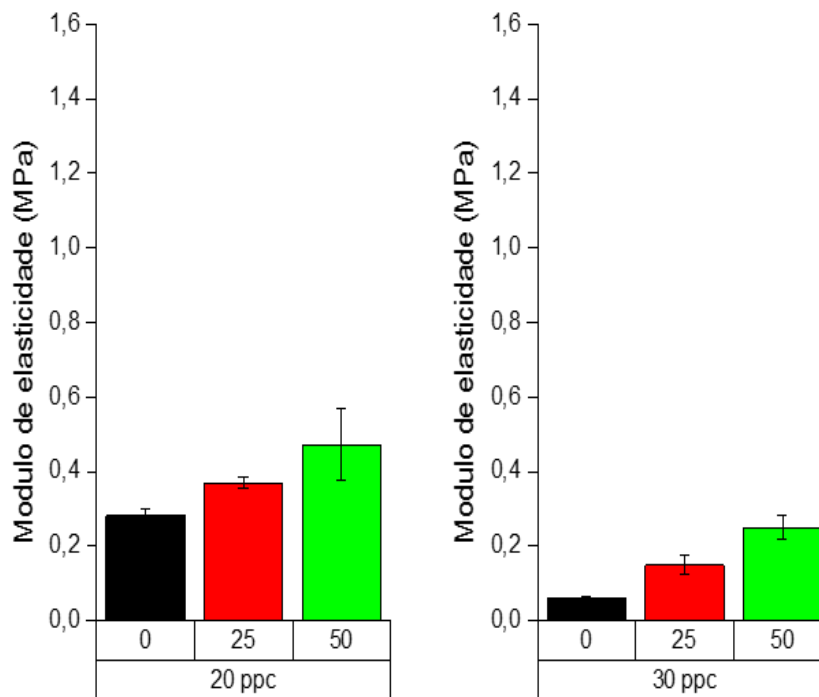


Figura 17 - Módulo de elasticidade (20;30ppc)

Para 20 ppc e 30 ppc, o comportamento do compósito, à medida que se aumenta a percentagem de RC, é idêntico entre eles, isto é, verifica-se exatamente o contrário do que foi verificado na Figura 15, e o que se supõe que fosse acontecer na Figura 16.

Verifica-se então que, à medida que se aumenta a percentagem de RC em P20 e P30, o módulo de elasticidade à flexão aumenta. Quer isto dizer, que os RC diminuem a flexibilidade do compósito e tendo em conta o estudo feito por Alexandra Prata [22], em que também foram usados resíduos de café, mas com PLA em vez de PVC, estes seriam os resultados esperados, no sentido do efeito que os RC usados como carga teriam num polímero. Obviamente que isto trata-se apenas de uma suposição, pois tratando-se de polímeros diferentes, os resultados podem também diferir, serve apenas como “base de apoio”.

Os resultados de tensão e deformação de flexão, que serão apresentados de seguida, vão também de encontro aos obtidos no estudo acima referido.

Todas as situações são possíveis e válidas, mesmo no caso de P10, teria de ser feita uma análise com outros valores de RC (por exemplo 30% e 60%), de forma a verificar se com essa condição (P10), o efeito dos RC varia conforme se aumenta a concentração, isto é, por exemplo, até 45% aumenta o módulo de elasticidade, e depois deste valor diminui.



Quanto aos restantes, conclui-se que a formulação do composto interfere no efeito que os RC poderão ter neste, daí ter-se obtido comportamentos opostos em diferentes quantidades de plasticizador.

Os resultados que se apresentam a seguir dizem respeito à tensão máxima à flexão que o compósito suporta.

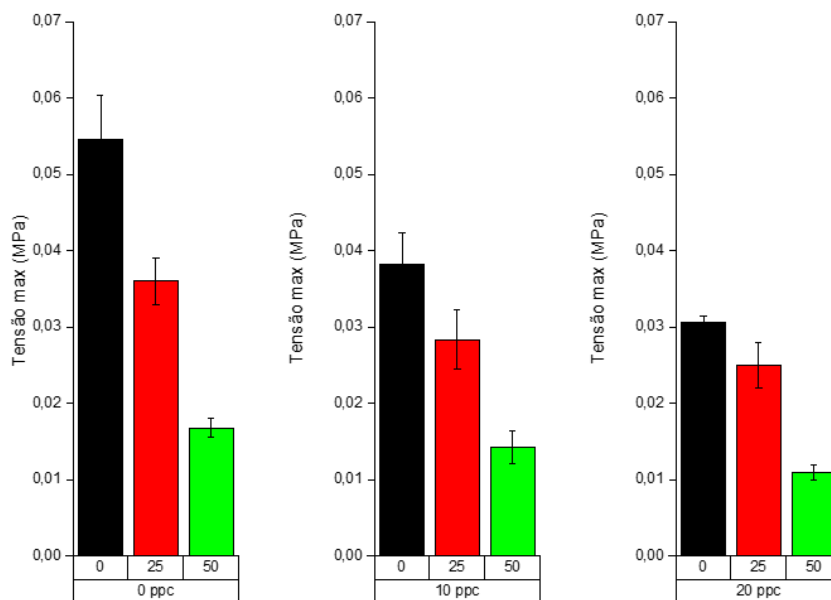


Figura 18 - Tensão máxima à flexão (0;10 e 20 ppc)

Verificou-se que para P0, P10 e P20 a tensão máxima à flexão que o compósito suporta tem um comportamento idêntico, como se pode ver através da análise da Figura 18, isto é, à medida que se aumenta a percentagem de RC, a tensão máxima à flexão que o compósito suporta diminui.

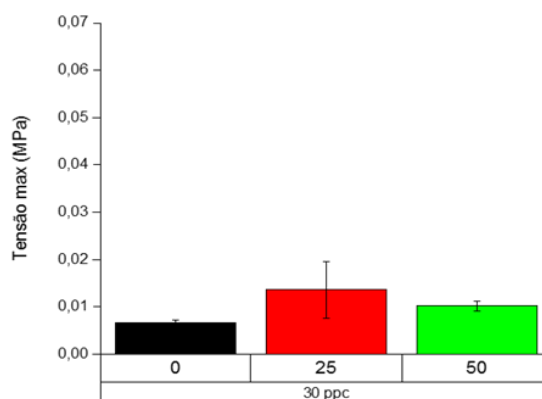


Figura 19 - Tensão máxima à flexão (30 ppc)



Quando se avalia o efeito da percentagem de RC, com 30ppc de plasticizador, verifica-se que esta não tem um comportamento uniforme, tal como já tinha acontecido anteriormente na análise do módulo de elasticidade à flexão em P10.

Sendo assim, a percentagem que suportou mais tensão em P30, foi a de 25%, sendo que neste caso em particular, a que suportou menos foi a de 0%, sendo este o valor mais baixo das três concentrações analisadas.

A figura seguinte mostra os resultados obtidos quando analisada a deformação máxima do polímero.

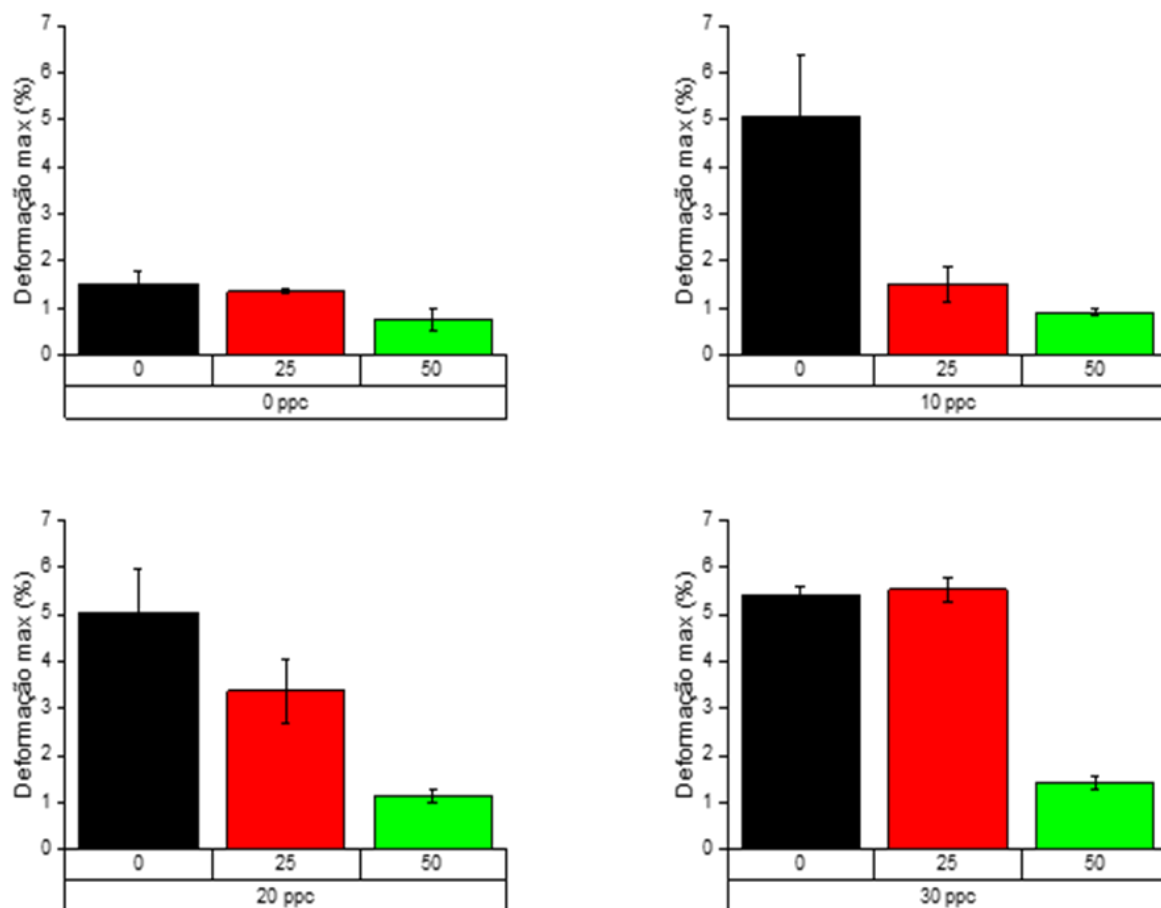


Figura 20 - Deformação máxima à flexão (0;10; 20 e 30 ppc)

Verificou-se que à medida que aumenta a percentagem de RC, a deformação máxima sofrida pela amostra diminui, sendo que esta diminuição se verificou bastante mais acentuada entre C0P10/C25P10 e também C25P30/C50P30.



Com isto, verificamos que o aumento da percentagem de RC, nas várias quantidades de plasticizadores utilizadas, diminui a deformação máxima que o material suporta. Mesmo que de uma forma mais acentuada nuns que noutros, o comportamento é semelhante em todas as condições analisadas, com a exceção de C0P30 e C25P30, em que os valores são muito semelhantes.

Verifica-se que mais uma vez a formulação do PVC altera os resultados obtidos e que para diferentes quantidades de plasticizador, o efeito da percentagem de RC apresenta diferentes resultados

4. ENSAIOS DE IMPACTO

Os ensaios de impacto são também um teste importante a fazer ao compósito de forma a analisar, como o próprio nome diz, a capacidade do compósito resistir a um impacto.

A tabela seguinte mostra os resultados obtidos neste ensaio, que serão analisados mais à frente.

Tabela 5 - Resultados obtidos nos ensaios de impacto

		Resistência ao impacto (J/m²)
C0	P0	7287 ± 757
	P10	6646 ± 319
	P20	
	P30	
C25	P0	2611 ± 293
	P10	2926 ± 101
	P20	3148 ± 99
	P30	1820 ± 17
C50	P0	5068 ± 152
	P10	5687 ± 726
	P20	8049 ± 654
	P30	9026 ± 936



4.1. EFEITO DO PLASTICIZADOR

A figura seguinte mostra os resultados obtidos para C0, de forma a analisar o efeito do plasticizador, e da sua quantidade no composto puro (sem resíduos de café).

Verifica-se que com C0, não é possível determinar o efeito do plasticizador. Sabemos apenas que entre P0 e P10, há uma diminuição da resistência ao impacto que o compósito suporta, e que entre P10 e P20 um aumento.

Não existem valores para P20 e P30 devido ao facto dos provetes teste não terem partido. Daí, sabe-se que P20 e P30 têm uma maior resistência ao impacto que P0 e P10, tal como era esperado, mas não se pode tirar qualquer conclusão quanto ao efeito do plasticizador entre eles. Sabe-se apenas que o esperado é que P30 apresentasse valores superiores a P20, mas não significa que isso fosse acontecer se tivesse sido possível quantificar, tal como se esperava, que P10 apresentasse uma maior resistência ao impacto que P0, devido ao plasticizador tornar o material mais flexível e não foi o que se verificou, provavelmente devido a algum tipo de impureza, pois os ensaios de impacto são extremamente sensíveis e qualquer impureza altera os resultados.

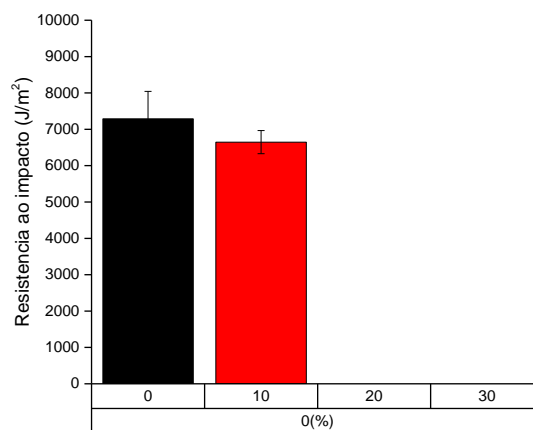


Figura 21 - Resistência ao impacto (0%)

A figura seguinte mostra os resultados obtidos na resistência ao impacto para C25

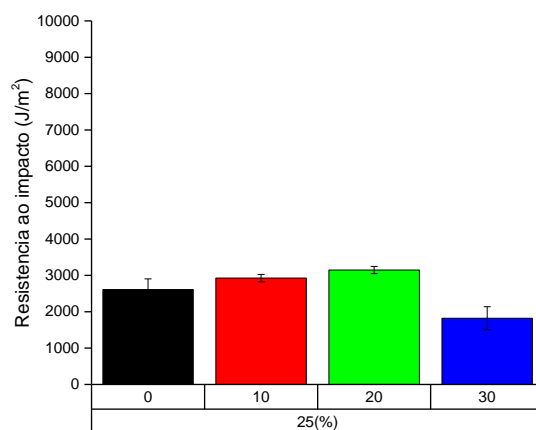


Figura 22- Resistência ao impacto (25%)

Ainda dentro do mesmo assunto, mas agora com C25, verificou-se que tal como era esperado, o aumento do plasticizador aumentou ligeiramente a resistência ao impacto entre P0, P10 e P20.

Relativamente a P30, ao contrário do que era esperado, este apresentou o valor mais baixo dos 4 casos em análise.

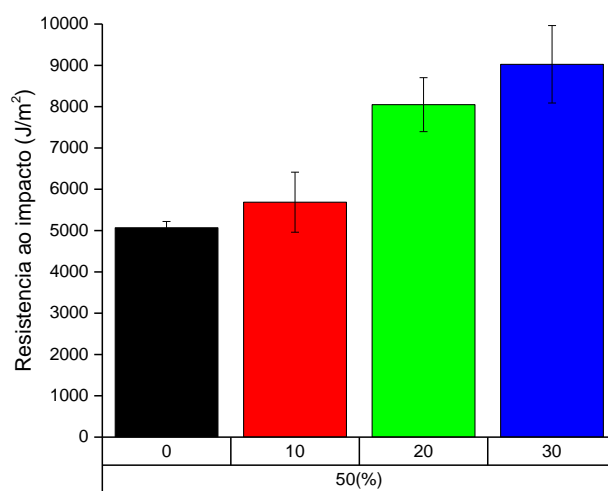


Figura 23 - Resistência ao impacto (50%)

Os resultados dos ensaios de impacto mostraram uma certa tendência à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador, mas só se mostraram completamente uniformes quando esta foi avaliada para C50, como se pode ver na



Figura 23, em que foram obtidos os resultados esperados, isto é, à medida que se aumentou a quantidade de plasticizador, o compósito ficou mais flexível, aumentando assim a sua resistência ao impacto.

O aumento mais notório foi entre P10 e P20, que nos restantes casos mas, de uma forma geral, os resultados foram de encontro ao que se previa.

A explicação para o facto de o plasticizador aumentar a resistência ao impacto pode-se encontrar na literatura, em que é dito que, quando grandes quantidades de plasticizador são adicionados ao polímero, a cristalinidade pode aumentar, mas as áreas amorfas são inchadas, resultando num material mais macio. Nesse caso, o polímero torna-se mais flexível e com maior resistência ao impacto [46].

4.2. EFEITO DOS RC

As figuras seguintes mostram os resultados obtidos nos ensaios de impacto do efeito da percentagem de RC para as condições P0, P10, P20 e P30.

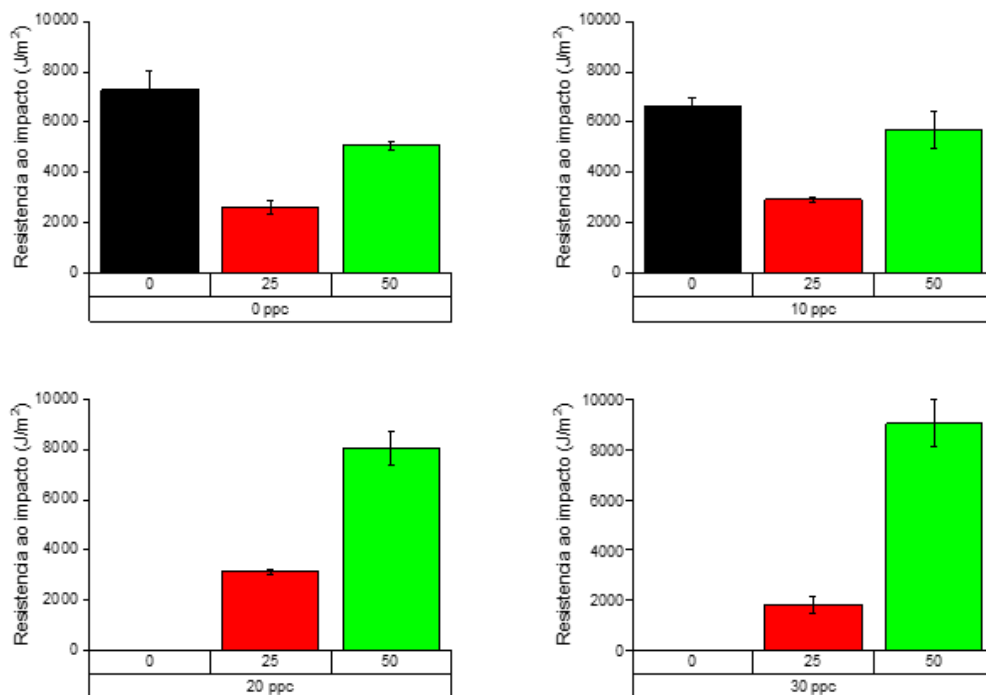


Figura 24 - Resistência ao impacto (0; 10; 20 e 30 ppc)

Como se pode verificar, o comportamento à medida que se aumenta a percentagem de RC, é semelhante para as diferentes quantidades de plasticizador utilizadas, embora as diferenças de valores



entre C25 e C50 fiquem ligeiramente mais acentuadas à medida que a quantidade de plasticizador aumenta.

Verifica-se então que com C0 se obteve os melhores resultados, seguindo-se de C50 e, por fim, C25.

Embora na Figura 24 não existam valores para C0, em P20 e P30 sabe-se de antemão que estes são superiores a C25 e C50, pois durante a realização dos ensaios, os provetes relativos a estes parâmetros não partiram e, como tal, é possível concluir que estes têm uma maior resistência ao impacto que os restantes.

A diminuição da resistência ao impacto, quando se aumenta de C0 para C25, pode estar relacionada com a descontinuidade do material. Os resíduos de café, ao serem introduzidos na matriz do PVC vão provocar uma descontinuidade, que fará com que C25 obtenha valores de resistência ao impacto inferiores a C0. No entanto, o aumento desta (resistência ao impacto), quando se avalia o aumento da percentagem de RC entre C25 e C50, está relacionado com o facto dos resíduos de café tornarem o material mais dúctil (como se vai poder confirmar nos testes de tração mais à frente) e também com uma maior capacidade de absorção de energia. Logo, quanto maior a quantidade de RC, mesmo que aumentando a descontinuidade do material, daí continuar com valores inferiores a C0, maior será a capacidade de absorção de energia e, por consequência, a resistência ao impacto

Pode então concluir-se que a introdução de resíduos de café na matriz do PVC diminui de uma forma geral a sua resistência ao impacto, mas que o aumento da percentagem destes de 25 para 50% provoca o efeito contrário à sua introdução.

5. ENSAIOS DE TRAÇÃO

A tabela seguinte mostra os resultados obtidos nos ensaios de tração para o módulo de elasticidade, tensão e deformação de cedência e tensão e deformação de rotura para cada um dos casos a ser estudados nesta secção.

**Tabela 6 - Resultados obtidos nos ensaios de tração**

	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de rotura (%)
C0	P0	5,8 ± 0,9	54,5 ± 1,8	10,4 ± 0,9	30,6 ± 1,6
	P10	5,6 ± 0,4	41,1 ± 1,2	8,7 ± 0,6	24,7 ± 4,0
	P20	3,8 ± 0,4	19,2 ± 1,7	8,2 ± 0,7	31,3 ± 3,4
	P30	1,4 ± 0,4	-	-	22,7 ± 2,7
C25	P0	7,9 ± 0,2	-	-	27,7 ± 2,2
	P10	5,4 ± 1,0	-	-	16,2 ± 7,3
	P20	4,6 ± 0,3	-	-	12,1 ± 1,2
	P30	3,0 ± 0,2	-	-	4,9 ± 0,2
C50	P0	5,8 ± 0,4	-	-	13,4 ± 1,2
	P10	4,6 ± 0,9	-	-	12,3 ± 0,7
	P20	2,8 ± 0,5	-	-	7,7 ± 0,3
	P30	1,8 ± 0,3	-	-	7,0 ± 0,6

5.1. EFEITO DO PLASTICIZADOR

Os gráficos seguintes mostram os gráficos obtidos para C0, à medida que se aumenta o plasticizador com o objetivo de se fazer uma análise geral ao seu comportamento.

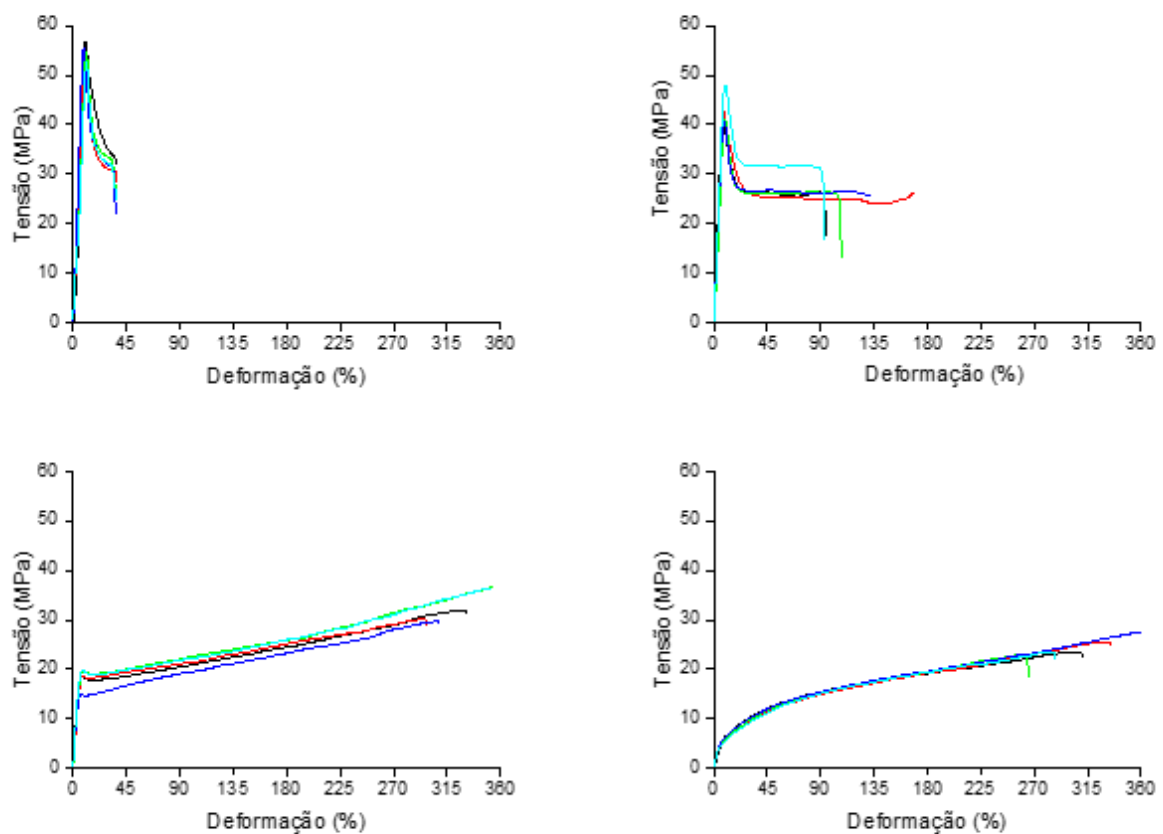


Figura 25 - Gráficos tração (0%)

Verifica-se que à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador a tensão de cedência vai diminuindo, sendo que em COP30 deixa de existir cedência totalmente.

Quanto à deformação de rotura, esta vai aumentando à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador.

A tensão de rotura não mostrou qualquer tipo de linearidade ou sequência lógica para CO, optou-se então por excluir dos resultados a analisar.

Os restantes serão analisados de seguida, com a ajuda do gráfico, para que se torne mais clara a sua avaliação

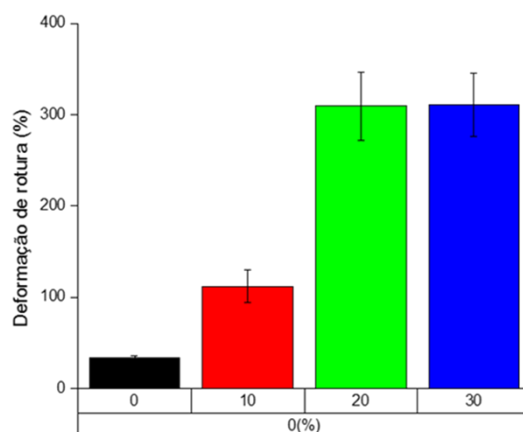


Figura 26 - Deformação de ruptura (0%)

A Figura 26 mostra que a deformação de ruptura à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador aumenta também.

Isto vai de encontro ao esperado, visto que, tratando-se de um aumento de plasticizador e tornando o material mais flexível, este vai melhorar o alongamento que o compósito pode sofrer [44].

A figura seguinte mostra os resultados obtidos na tensão e deformação de cedência.

Através da análise da Figura 27 verifica-se que a tensão e a deformação de cedência apresentam um comportamento semelhante, isto é, diminuem à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador, até que em P30 deixa de existir cedência.

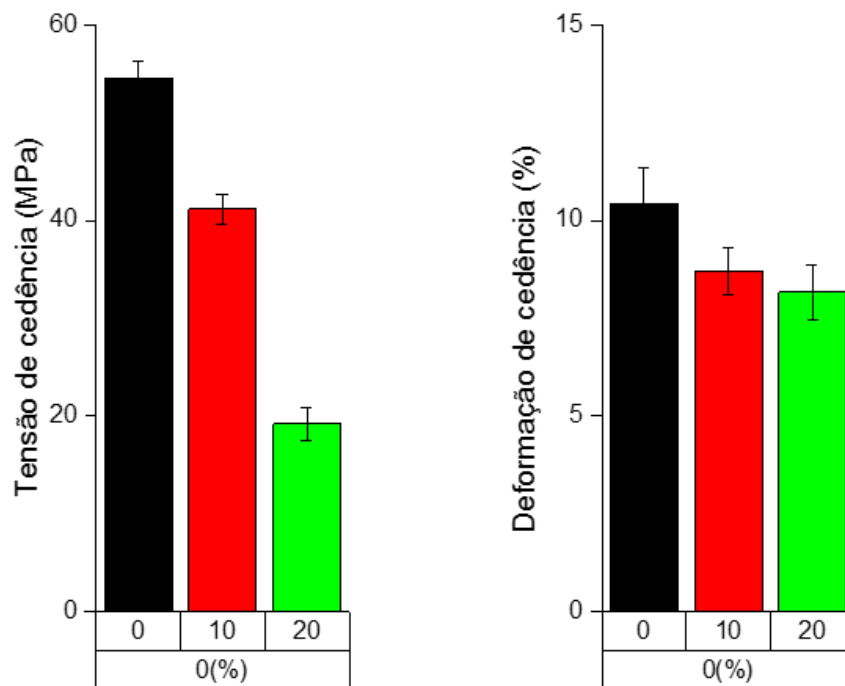


Figura 27 - Tensão e deformação de cedência (0%)

Mais uma vez os resultados vão de encontro ao esperado, pois segundo a literatura [47] é dito que quando se aumenta a quantidade de plasticizador, a tensão de cedência diminui.

A figura seguinte mostra os resultados obtidos para o módulo de elasticidade.

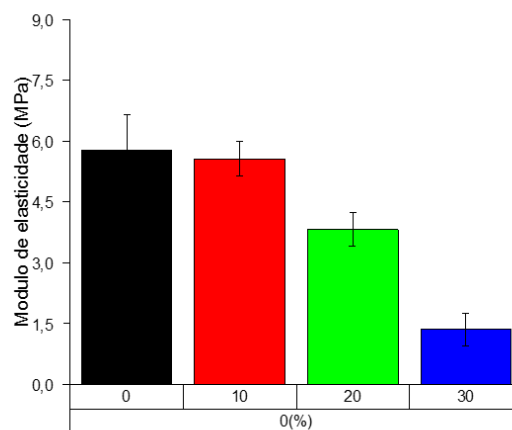


Figura 28 - Módulo de elasticidade à tração (0%)

Como se pode verificar através da Figura 28, o módulo de elasticidade à tração do compósito diminui à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador. Isto vai de encontro ao esperado, pois nesta condição o compósito ainda não tem qualquer tipo de carga, e como se sabe, o plasticizador serve



para tornar o polímero mais flexível, portanto esperava-se que em C0 o módulo de elasticidade diminuísse à medida que este era aumentado.

Numa análise geral, conclui-se que o compósito, à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador torna-se mais flexível (módulo de elasticidade diminui), mas que cede com menos tensão aplicada e a deformação que sofre antes de ceder também diminui, isto é, a tensão e deformação, a partir do qual o polímero passa do regime elástico para o plástico (em que deixa de recuperar a sua forma), diminui de caso para caso.

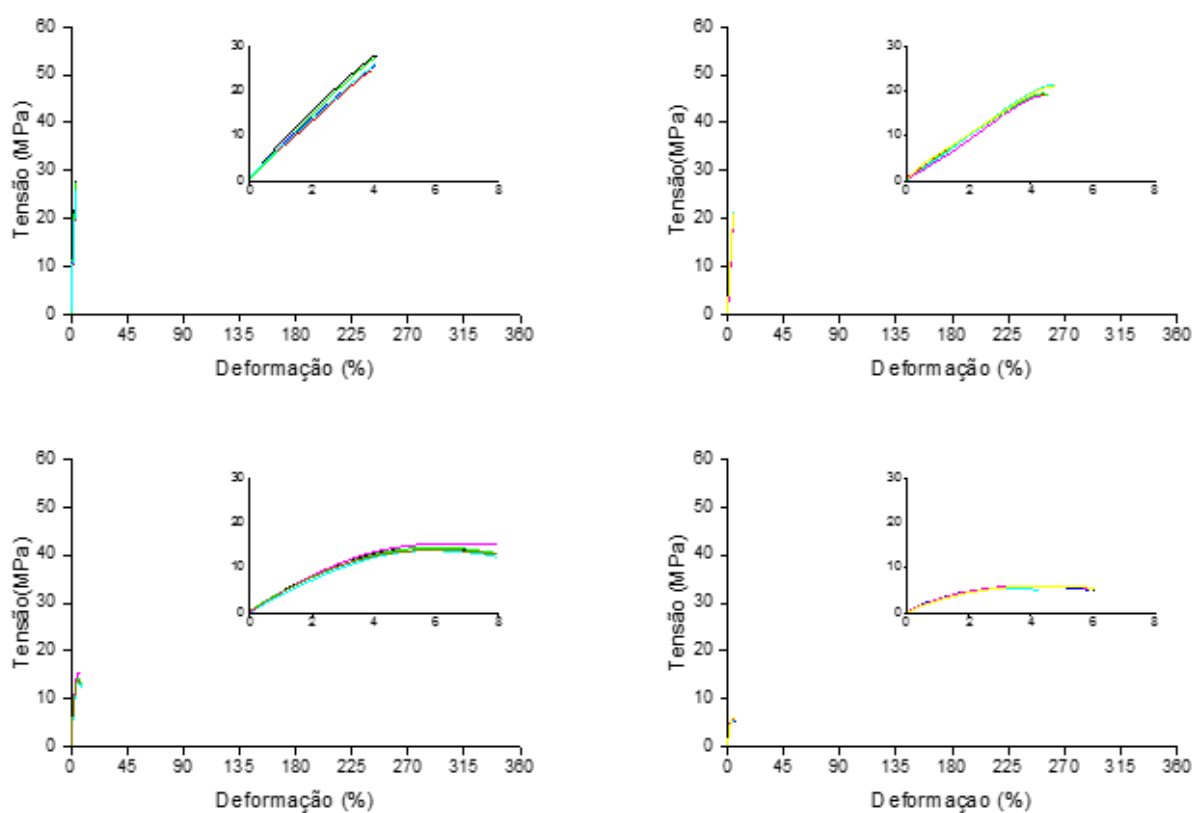


Figura 29 - Gráficos tração (25%)

Pode-se notar na Figura 29 que as amostras C25P0, C25P10 apresentaram comportamento frágil, ou seja, logo que foi iniciada a deformação, ocorreu rutura do corpo de prova sem uma deformação considerável. Porém, apresentaram elevado módulo e elevada resistência à tração.

Verificou-se também que não existe tensão de cedência em nenhuma das condições.



Quanto à tensão de rotura, esta vai diminuindo à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador no compósito, isto quer dizer que o material se vai tornando mais fraco, quebra mais facilmente, ou quando se aplica uma menor tensão, o que vai de encontro ao esperado, pois como se pode encontrar na literatura [46] o plasticizador diminui a resistência à tração (a razão já foi explicada anteriormente, quando analisados os ensaios de impacto).

O gráfico relativo ao comportamento da tensão de rotura apresenta-se de seguida, de forma a facilitar a compreensão da análise já aqui feita.

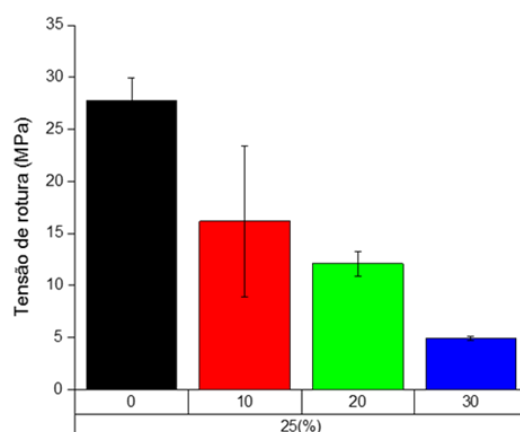


Figura 30 - Tensão de rotura (25%)

De seguida, apresenta-se o gráfico relativo à deformação de rotura da condição C25.

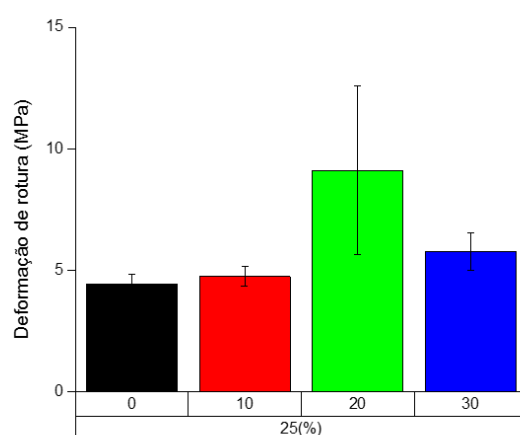


Figura 31 - Deformação de rotura (25%)

A deformação de rotura, Figura 31, apresenta um comportamento não uniforme, isto é aumenta de P0 para P10, de P10 para P20, mas de P20 para P30 diminui para um valor superior a P0 e P10.



A Figura 32 diz respeito ao módulo de elasticidade para C25.

A figura seguinte mostra os resultados obtidos para a condição C25 relativamente aos valores do módulo de elasticidade.

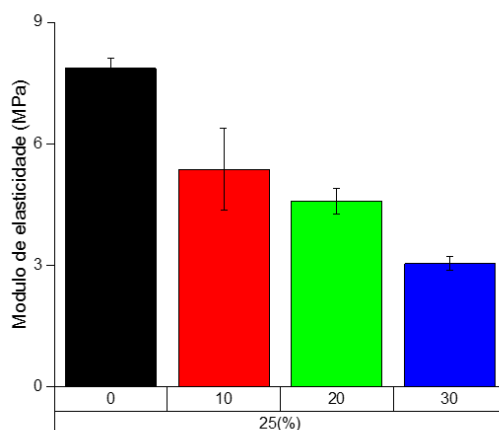


Figura 32 - Módulo de elasticidade á tração (25%)

Mais uma vez, verifica-se que o aumento da quantidade de plasticizador no compósito, diminui o valor do módulo de elasticidade tal como era esperado, sendo que o efeito do plasticizador se mostrou mais efetivo entre P0 e P10.

Verifica-se, então, que neste caso, a percentagem de RC não interfere no efeito do plasticizante e deixa que atue da forma que se esperava.

De seguida, apresentam-se os gráficos relativos a C50.

Através da análise da Figura 33, verifica-se que a tensão de rotura vai diminuindo de caso para caso e, ao mesmo tempo, um ligeiro aumento na deformação de rotura, exceto de P20 para P30, em que se verifica um aumento de cerca de 12 vezes.

Estes resultados (C50P30) não correspondem à realidade, pois como se pode ver no anexo IV, em que mostra os provetes desta condição depois de analisados, se realmente eles tivessem sofrido uma deformação de mais ou menos 50 %, isto seria possível ver a olho nu, através do comprimento final dos provetes (ou de uma eventual formação de pescoço nestes) e tal não se verificou.

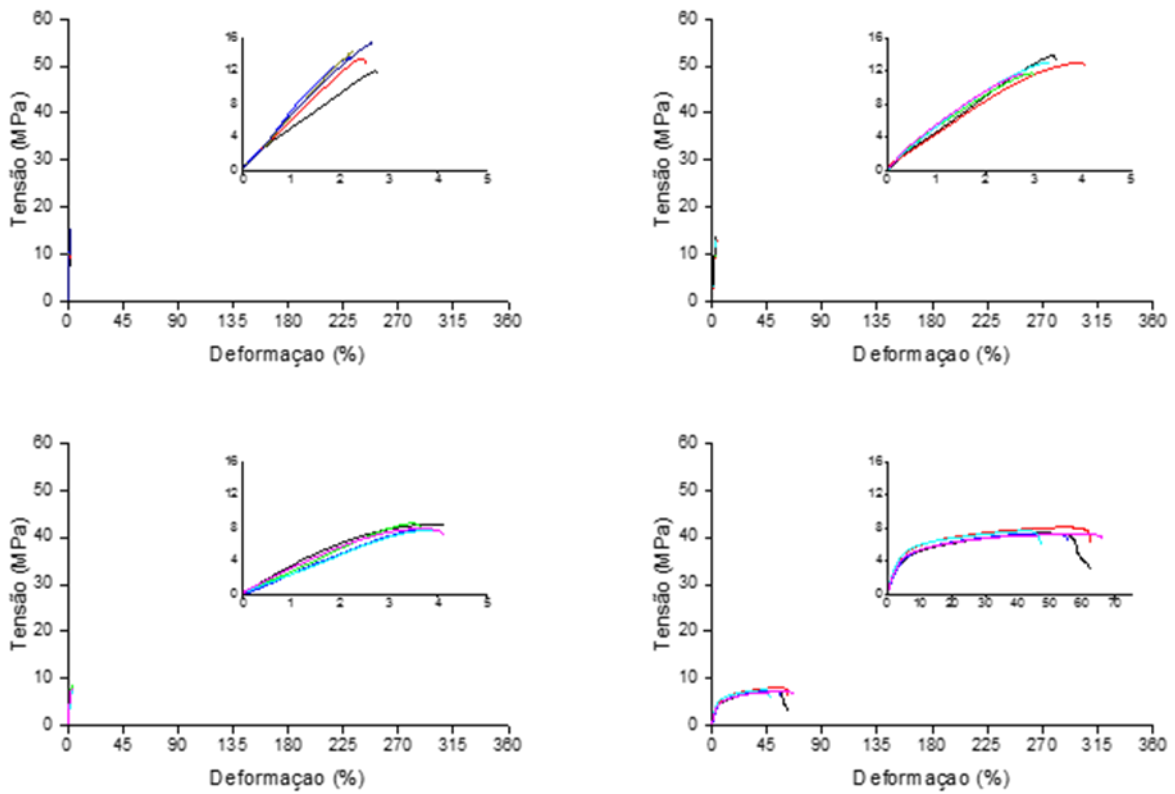


Figura 33 - Gráficos tração (50%)

A Figura 34 mostra os resultados obtidos para a tensão e deformação de rotura aqui analisados.

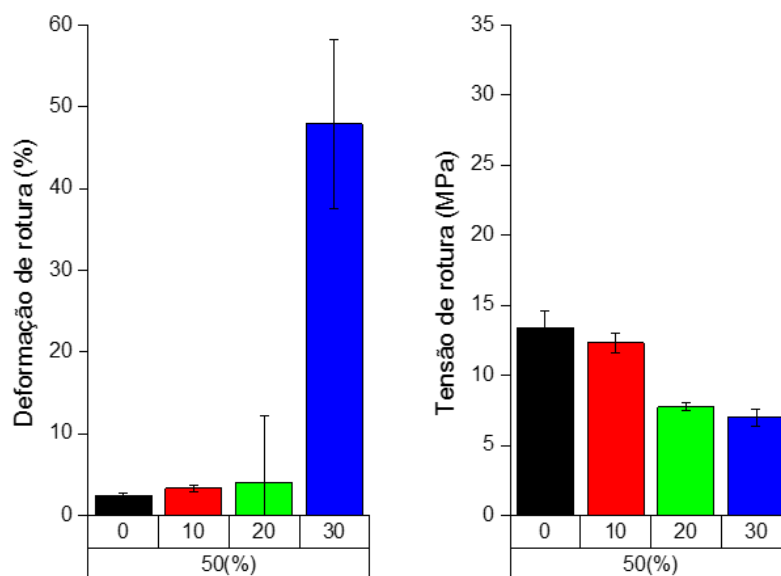


Figura 34 - Deformação e tensão de rotura (50%)



A figura seguinte mostra os resultados obtidos para o módulo de elasticidade nesta condição.

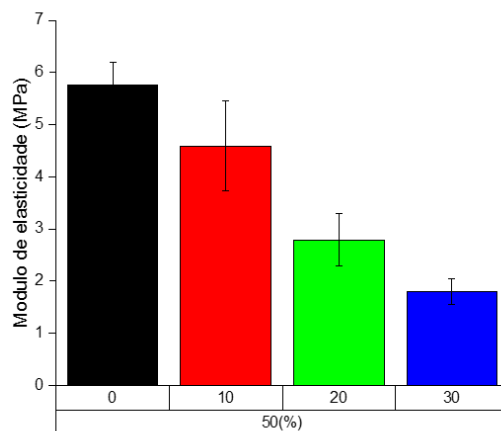


Figura 35 - Módulo de elasticidade á tração (50%)

Verificou-se que o módulo de elasticidade, mais uma vez, foi de encontro ao esperado, e que mostrou que o plasticizador fez o efeito pretendido, isto é, tornou o polímero mais flexível à medida que a mistura incluía mais quantidade deste.

5.2. EFEITO DOS RC

Para se evitar repetição de imagens (mas com ordem diferente), os gráficos obtidos nos ensaios de tração para análise do efeito da percentagem de RC, encontram-se no anexo V

A figura seguinte mostra o efeito da percentagem de RC na tensão de rotura do compósito para as condições P0, P10 e P20.

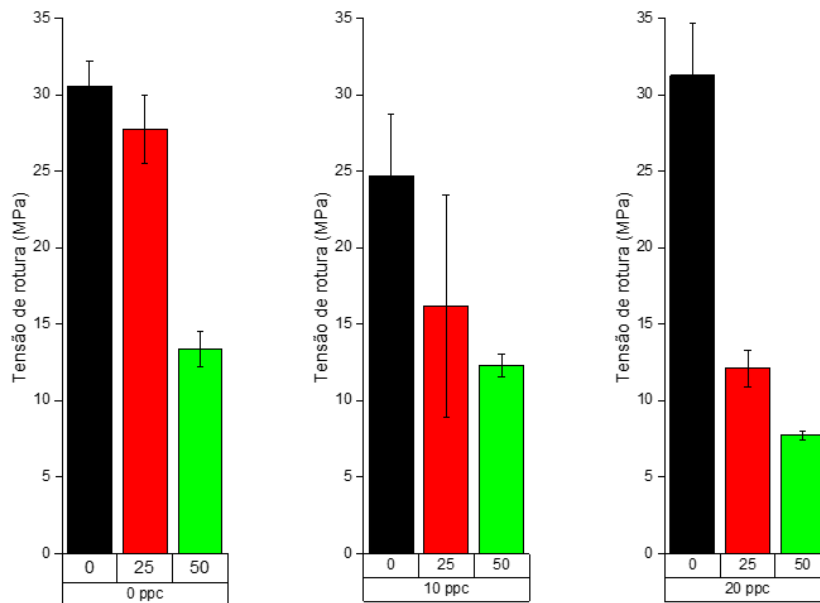


Figura 36 - Tensão de rotura (0;10 e 20 ppc)

Como se pode ver, nestas condições, o aumento da percentagem de RC diminuiu a tensão de rotura do compósito, sendo que conforme se aumenta a quantidade de plasticizador, a diferença de valores entre C0 e C25 aumenta também. Com isto, verifica-se que o efeito da percentagem de RC entre estas duas condições é mais efetivo à medida que se aumenta a quantidade de plasticizador.

De uma forma geral, verifica-se que a inclusão dos RC na matriz do PVC tornam o material mais fraco quando sofre esforços de tração, pois a tensão que é necessária aplicar para que ocorra a rotura, é menor à medida que se aumenta a percentagem de RC, independentemente da quantidade de plasticizador que se está a utilizar.

A figura seguinte mostra os resultados obtidos para P30.

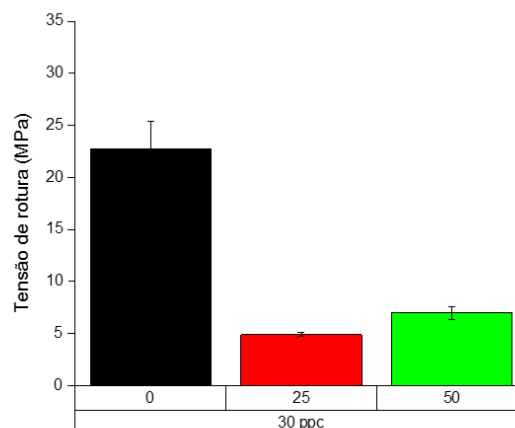


Figura 37 - Tensão de rotura (30ppc)



Pressupõe-se que para P30 aconteceria o mesmo que nos restantes casos, mas tal como já foi explicado anteriormente, para C50P30, os resultados não correspondem à realidade, daí que não se pode tirar qualquer tipo de conclusão para este caso, apenas que entre C0 e C25 se verifica uma diminuição da tensão de rotura que o material suporta, tal como já aconteceu nos outros casos.

A figura seguinte mostra os resultados obtidos na análise da deformação de rotura sofrida pelo material nas condições P0, P10 e P20.

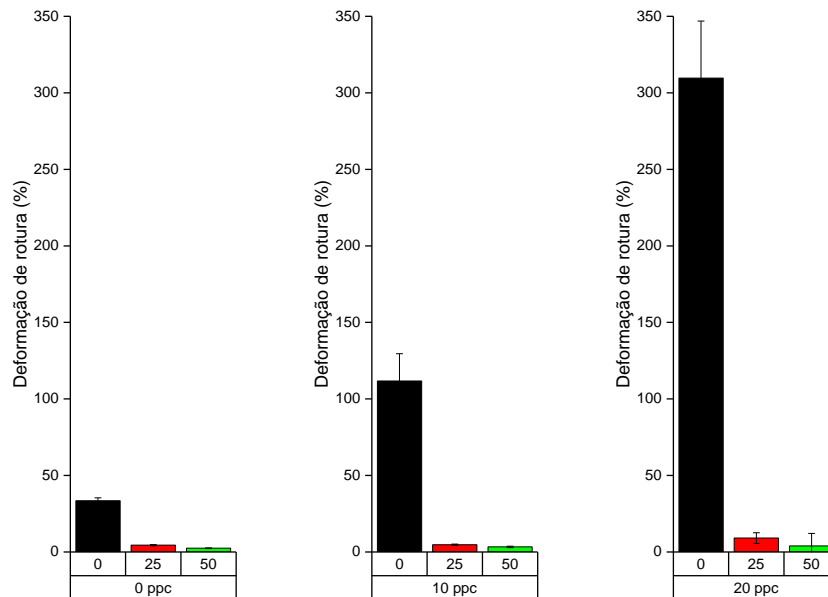


Figura 38 - Deformação de rotura (0; 10 e 20 ppc)

Verifica-se uma diminuição da deformação máxima que o compósito sofreu antes de quebrar à medida que a percentagem de RC aumenta.

Entre C0 e C25 o efeito dos RC na deformação de rotura mais efetivo que entre C25 e C50, isto é, a diferença de valores entre C0 e C25 é muito maior que entre C25 e C50. Com isto, pode-se concluir que o aumento da percentagem de RC reduz o efeito do plasticizador.

Estes resultados, segundo N.Rocha *et al*/estão provavelmente relacionados com o baixo grau de adesão entre a carga e a matriz de PVC, o que leva a um material frágil, com baixos valores de tensão e deformação de rotura e cedência [17].

A figura seguinte mostra os resultados obtidos para P3, que como já foi explicado anteriormente, não foi considerado válido para análise.

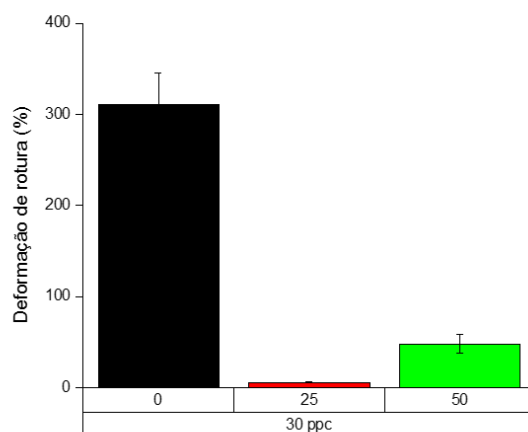


Figura 39 - Deformação de rotura (30 ppc)

O efeito da percentagem de RC no módulo de elasticidade à tração (Figura 40), mostrou que, de uma forma geral, quando se aumenta a percentagem de RC até 25 %, este aumento vai provocar um aumento da rigidez do compósito, isto é, um aumento do seu módulo de elasticidade (exceto em P10 em que se verificou uma ligeira diminuição deste, mas com um desvio padrão que ultrapassa os valores de C0, o que significa que uma parte das amostras, embora em minoria, apresentou resultados de encontro ao que aconteceu nos restantes casos).

Quando se aumenta de 25% para 50% verifica-se uma diminuição do módulo, isto é, um aumento da flexibilidade para todos os casos.

Quando se analisa apenas os valores de C0 e C50, verifica-se que em P0 o seu valor é o mesmo, em P10 e P20 é inferior e em P30, tal como já foi justificado anteriormente, apresenta valores que não representam a realidade.

Estes resultados podem explicar-se pelo facto dos RC tornarem o polímero mais rígido, daí o aumento do módulo quando se analisa o seu valor entre C0 e C25. No entanto, ao aumentar a quantidade de RC de 25% para 50%, verifica-se que esta apresenta valores semelhantes, ou inferiores a C0 e, como tal, inferiores a C25. Uma explicação para tal acontecer, relaciona-se com o facto de ao aumentar a percentagem de RC, a quantidade de polímero que a envolve diminui e, como tal, vai provocar uma diminuição da adesão entre o polímero e os RC, que tem como consequência a diminuição do módulo de elasticidade.

Com isto, conclui-se que, quando se aumenta a percentagem de RC até 25%, aumenta-se a rigidez do compósito, mas se aumentar até 50%, já se consegue compósitos mais flexíveis.

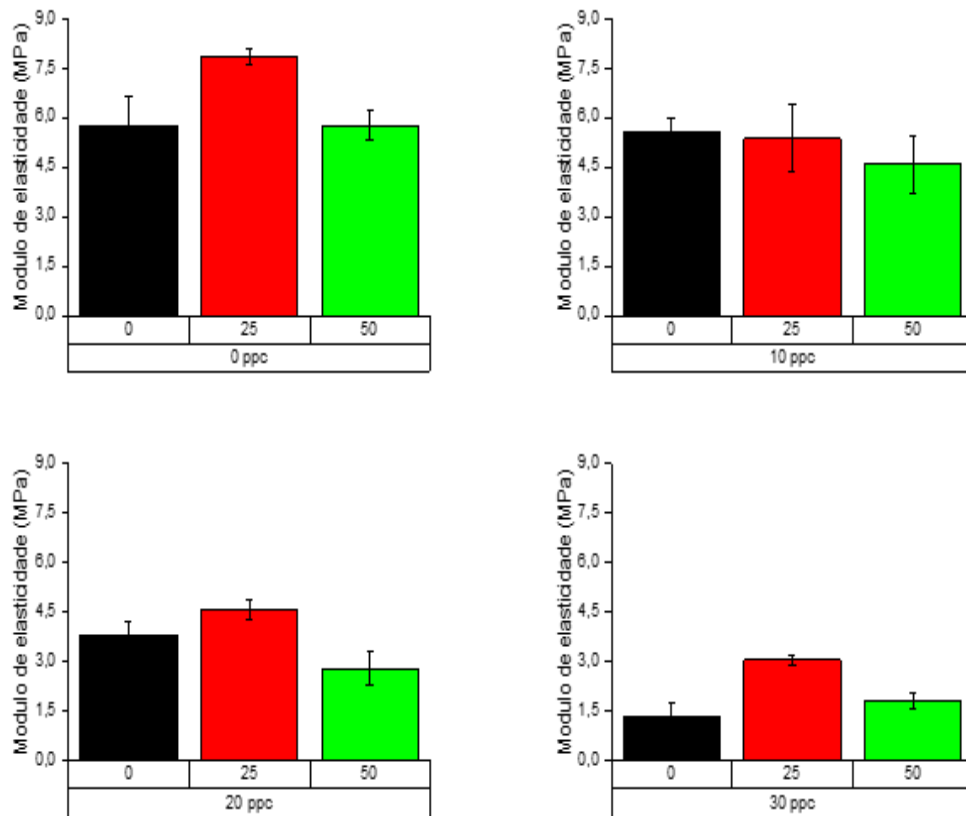


Figura 40 - Módulo de elasticidade (0;10;20 e 30 phr)

CAPÍTULO V - CONCLUSÃO



O presente trabalho teve como objetivo a produção de compósitos por moldação por compressão com PVC e resíduos de café, caracterizando o efeito da percentagem de RC e das diferentes quantidades de plastificador utilizadas na produção do composto de PVC.

Concluiu-se que os resíduos de café e o plastificador interferem no efeito que o outro vai ter no polímero e que a percentagem máxima de resíduos de café que se pode incorporar usando este método de mistura e de processamento é de 50%.

Através da análise da lupa, concluiu-se que a introdução dos resíduos de café favoreceram a formação de aglomerados que, utilizando 25%, diminuíam com o aumento do plastificador, mas que com 50%, o plastificador não teve qualquer efeito neste campo.

Pode-se também concluir, que o aumento da percentagem de RC aumentou também a quantidade de aglomerados, independentemente da quantidade de plastificador utilizada.

Verificou-se que a incorporação do plastificador provocou uma diminuição na densidade e que esta foi diminuindo também à medida que se aumentava a quantidade deste no composto/compósito.

Verificou-se o mesmo tipo de efeito com a introdução dos RC.

No que diz respeito ao módulo de elasticidade à flexão, concluiu-se, então, que embora o comportamento entre as diferentes concentrações, à medida que se aumenta a quantidade de plastificador, não seja uniforme, no que toca às diferenças de valores entre um aumento e outro, o aumento desta (a quantidade de plastificador), diminuiu o módulo de elasticidade do compósito, proporcionando-lhe assim uma maior flexibilidade.

Quanto à tensão máxima suportada à flexão, concluiu-se que a adição de plastificador o torna também mais fraco, isto é, a resistência à flexão diminui à medida que se aumenta a quantidade de plastificador, e esse efeito vai sendo menos notório à medida que se aumenta a percentagem de RC.

Analisando o efeito do plastificador, na deformação máxima que o polímero sofre quando está sob esforços de flexão, verificou-se que, independentemente da quantidade de percentagem de RC que se usou, a deformação máxima de flexão aumentou à medida que se aumentou a quantidade de plastificador.

Relativamente ao efeito do plastificador nos ensaios de impacto, os resultados não foram claros para as condições C0 e C25, apenas em C50 se obtiveram os resultados esperados, sendo que nesta condição se concluiu que o aumento da quantidade de plastificador aumenta também a resistência ao impacto.



Concluiu-se também ao analisar os dados relativos aos ensaios de tração, que o aumento do plasticizador diminui a tensão e deformação de cedência, chegando mesmo a eliminá-la, aumenta a deformação máxima que o compósito pode sofrer e diminuiu-o.

Quando ao efeito da percentagem de RC, nos ensaios de flexão, verificou-se que esta surtiu diferentes efeitos para as diferentes quantidades de plasticizador utilizadas. Verificou-se, então, que para P0, o aumento da percentagem de RC provocou uma diminuição do módulo de elasticidade, para P10, a introdução da percentagem de RC provocou um aumento, no entanto, quando se aumentou a quantidade de 25% para 50% já ocorreu uma diminuição, continuando com valores superiores a COP10, para P20 e P30. O aumento da percentagem de RC provocou um aumento no módulo de elasticidade do compósito.

Quanto à tensão e deformação máximas a flexão que o polímero suporta, verificou-se que para P0, P10 e P20, o aumento da percentagem de RC provocou um aumento destas, sendo que, no que diz respeito à deformação, a tendência manteve-se para P30.

Quanto aos ensaios de impacto, concluiu-se que a introdução de resíduos de café na matriz do PVC diminui, de uma forma geral, a sua resistência ao impacto, mas que o aumento da percentagem de RC provoca o efeito contrário à sua introdução.

Através dos ensaios de tração concluiu-se que a introdução da percentagem de RC e o seu aumento provocaram uma diminuição da tensão e deformação de rotura do polímero. Quanto ao módulo de elasticidade, concluiu-se que a introdução dos resíduos de café provocou um aumento neste, mas quando se aumentou de C25 para C50 o seu valor diminuiu, tornando-se inferior a C0.

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Produzir estes compósitos através da moldação por injeção/extrusão.
- Produzir estes compósitos com agentes de acoplamento de forma a melhorar a adesão entre o PVC e os RC.
- Estudar a permeabilidade a gases com a finalidade de analisar as propriedades de barreira dos compósitos desenvolvidos.
- Estudar a degradação, permeabilização de água e aos UV;
- Produzir estes compósitos com outras quantidades de plasticizador para clarificar alguns dos resultados aqui obtidos.



BIBLIOGRAFIA



- [1] Mussatto S.I., Ercília, M.S., Machado, S.M. and Teixeira J.A. (2011). Review Paper: Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food Bioprocess and Technology* 4, 661-672
- [2] Mussatto, S. I., Dragone, G., & Roberto, I. C. (2006). Brewer's spent grain: generation, characteristics and potential applications. *Journal of Cereal Science*, 43, 1 – 14.
- [3] Summers, J. W.. *Encyclopedia of Chemical Technology - Vinyl Polymers (PVC) Poly(vinyl chloride)*. 4^a Ed. 16 September. Donato, 1972).
- [4] Donato, M.. *O Mundo do Plástico*. Editado por Goyana S. A., 1972.
- [5] Canevarolo Jr.; Sebastião V., *Ciência dos Polímeros*. 2^a Ed. São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2006.
- [6] Daniels, H. Paul, A Brief Overview of Theories of PVC Plasticization and Methods Used to Evaluate PVC-Plasticizer Interaction. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2009, vol. 15, pp. 219-223.
- [7] Endo, K., *Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)*. *Progress in Polymer Science*, 2002, vol. 27, pp. 2021-2054.
- [8] Burgess, R. H., *Manufacture and Process of PVC*. 1st Edition, Applied Science Publishers LTD, 1982.
- [9] Smith, E. M., *The Biography of Dr Waldo Lonsbury Semon – Inventor of Plasticized Polyvinyl Chloride*. Geon Company, 1993.
- [10] Rodolfo Jr., A. Nunes, L. R. & Ormanji, W. - “Tecnologia do PVC”. 2 ed. Pró Editores Associados, São Paulo , 2006.
- [11] Demir, H.; Sipahioğlu, M.; Balckose , D.; Ulku, S.. Effect of additives on flexible PVC foam formation. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 195, p.144 – 153, 2008.
- [12] Heudorf, U. et al. Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 15, October (2007).
- [13] Rabelo, M. S. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2000.
- [14] Madaleno, Emerson; Rosa, Derval dos S. ; Zawadzki, Sonia F.; Pedrozo, Tiago H.; Ramos, Luiz P, “Estudo do uso de plastificadores de fontes renovável em composições de PVC,” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, n° 4, pp. 263-270, 2009.
- [15] Nass, L. I. & Heiberger, C. A. - (Ed.). “*Encyclopedia of PVC: Conversion and Fabrication Processes*”. 2 ed. Marcel Dekker, New York (1998).



- [16] Sears, J. K. & Darby, J. R.. The technology of Plasticizers. Wiley-Interscience, 1982, pp. 37-77.
- [17] Wickson, E. J. - "Handbook of polyvinyl Chloride Formulating". 2nd ed. John Wiley & Sons, New York (1993).
- [18] Fujioka, K., & Shibamoto, T. (2008). Chlorogenic acid and caffeine contents in various commercial brewed coffees. *Food Chemistry*, 106, 217 – 221.
- [19] ICO International Coffee Organization (2010). Available at: <http://www.ico.org/>. Acedido 05 Março 2015
- [20] Organização Internacional do Café "Perspectivas do consumo mundial de Café". 19º Seminário Internacional de Café de Santos, 2012.
- [21] Cardoso, B. T. "Caracterização Química e Estudo da Secagem da Borra de Café Espresso". Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processo. Universidade Tiradentes, Aracaju, 2013.
- [22] Prata, A.D. "Compósitos de resíduos de café em soluções aquosas de polímeros", Tese de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho: Guimarães, 2014.
- [23] Gonçalves, M.S. (2005). Gestão de resíduos orgânicos. Sociedade Portuguesa de Inovação, Porto.
- [24] Arruda, R.D.P. (2006). Estudo das Potencialidades das borras de café para valorização agrícola. Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.
- [25] Ramalakshmi, K., Rao, J. M., Takano-Ishikawa, Y., & Goto, M. (2009). Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chemistry*, 115, 79 – 85.
- [26] Mussatto, S. I., Carneiro, L. M., Silva, J. P. A., Roberto, I. C., & Teixeira, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee ground. *Carbohydr. Polym.* 83, 368-374.
- [27] Freitas, S.P., Monteiro, P.L. & Lago, R.C.A. (2000). Extração do óleo da borra de café solúvel com etanol comercial. In: I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, pp 740 – 743, 26 – 29 September 2000, Poços de Caldas/MG, Brazil (Book of expanded abstracts).
- [28] Kondamudi, N., Mohapatra, S. K, & Misra, M. (2008). Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 11757 – 11760.
- [29] Agrelli, J.A.M- "Curso de aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros. Módulo 1. Introdução a materiais poliméricos " São Carlos, Nucleo de reologia e processamento de polimerios (2000).
- [30] A. M. F. Ventura, "Os Compósitos e a sua aplicação na reabilitação de Estruturas metálicas," *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 21, nº 3/4, pp. 10-19, 2009.



- [31] Willett, J. L. J Appl Polym Sci 1994, 54, 1685.
- [32] Wickes, Charles E., Summers, James W., Daniels, Charles A. (Eds.), PVC Handbook. Edition Hanser Gardner Publications, Inc., 2005.
- [33] A. Rodolfo. Jr. e M. J. Vanderley. “Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações,” Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 1, pp. 1-11, 2006.
- [34] G. Saini, V. Choudhary, R. Bhardwaj e A. K. Narula, “Study on PVC Composites Containing Eugenia jambolana Wood Flour,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 107, pp. 2171-2179, 2008.
- [35] N. Rocha, A. Kazlauciusas, M. Gil, P. Gonçalves e J. Guthrie, “Poly(vinyl chloride)–wood flour press mould composites: The influence of raw materials on performance properties,” Elsevier, Vols. 1/2 Composites - Part A 40, pp. 653-661, 2009.
- [36] Martines, M.A, “Fibras de Sisal: Mercerização, Acetilação e aplicação em compósitos de borracha de pneu triturado”, Tese de D. Sa. Instituto de Química, Universidade Estadual Campinas, Campinas 2011.
- [37] Arbelaiz A, Fernandez B, Vale A, Mondragon I (2006) I Carbohydr Polym 64:224.
- [38] Bourmaud A, Baley C (2007) Polym Degrad Stab 92:1034.
- [39] B.S. Baek, J.W. Park, B.-H. Lee e H.-J. Kim, “Development and Application of Green Composites: Using Coffee Ground and Bamboo Flour,” J Polym Environ, vol. 21, pp. 702-709, 2013.
- [40] [Online]. Available: “<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAFqEAL/4-ensaio-flexao>,” [Online]. [Acedido em 15 Março 2015]. [Acedido em 15 Março 2015].
- [41] [Online]. Available: <http://image.slidesharecdn.com/aula7-ensaiosmecnicoseend-ensaiodeimpacto-120905133042-phpapp02/95/aula-7-ensaios-mecnicos-e-end-ensaio-de-impacto-17-728.jpg?cb=1346853070>. [Acedido em 16 Março 2015]
- [42] US Patent 6,111,004.
- [43] Reis, Kelen Cristina, Pereira, Lucinéia, Melo, Isabel Cristina Nogueira Alves, Marconcini, José Manoel, Trugilho, Paulo Fernando, & Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. (2015). Particles of Coffee Wastes as Reinforcement in Polyhydroxybutyrate (PHB) Based Composites. Materials Research, 18 (3), 546-552.
- [44] S.L. Rosen. Fundamental Principles of Polymeric Materials, Wiley (1993)
- [46] [Online]. Available: http://www.tapcoinc.com/content/product_data/Tapco_Catalog_09_p88-94.pdf. [Acedido em 2015 Setembro 15] [44] Wypych G. Handbook of plasticizers. Ontario, Canada: ChemTec; 2004



[47] Matuana L M; Park C B; Balatinecz J J, J. Vinyl Additive Technol., 3, No.4, Dec.1997,p.265-73.

ANEXOS



ANEXO I – FICHA TÉCNICA DO MATERIAL



Grupo Shin-Etsu

Ficha Técnica

HOMOPOLÍMERO DE PVC SUSPENSÃO

VICIR S1200

Descrição

VICIR S1200 é um homopolímero de cloreto de vinilo de elevado peso molecular, obtido pelo processo de polimerização em suspensão. É uma resina muito porosa, com rápida absorção de plastificante, média densidade aparente, boa estabilidade térmica e teor de olhos de peixe extremamente reduzido.

Valores típicos

Propriedade	Valor*	Unidade	Método de ensaio
Valor K	70	-	ISO 1628-2
Densidade aparente	0,480	g/cm ³	ISO 60
Granulometria			ISO 13320-1
> 250µm	≤ 5	%	
< 63µm	≤ 4	%	
Matérias voláteis	≤ 0,3	%	ISO 1269
Absorção de plastificante	36	%	ISO 4608
Cloreto de vinilo residual	< 1	ppm	ISO 24538

* Os valores indicados foram obtidos a partir de amostras representativas deste grade. Estes valores são típicos e apenas devem ser considerados como orientação, não podendo ser usados como especificação.

Aplicações

VICIR S1200 é indicada para o fabrico de produtos transparentes ou opacos, flexíveis ou semi-rígidos, como filmes para embalagem, chapas, tubos extrudidos, de produtos produzidos por calandragem e moldação por injeção, revestimentos e isolamentos de cabos eléctricos. Particularmente recomendada para produtos que requeiram boa cor inicial e transparência, com boas propriedades mecânicas e dieléctricas.

Armazenagem

A resina deve ser armazenada em meio seco, a uma temperatura moderada (máxima 30 °C) e evitando a sua exposição directa à luz ultra-violeta.

Expedição

A resina pode ser fornecida em sacos de papel de 25 kg ou a granel, em camião cisterna ou contentor (*big-bag*) com ca. de 750 ou de 1000 kg.

Segurança

É recomendada a leitura das precauções de segurança constantes da "Ficha de Dados de Segurança - VICIR S-PVC", disponível aos clientes da CIRES.

Cires - Grupo Shin-Etsu
P.O. Box 20 - Samouqueiro - Avanca
P-3864-752 Estarreja
Portugal
Tel: +351 234 811 200
Fax: +351 234 811 204
E-mail: cires@cires.pt
Home: www.cires.pt

Ficha Técnica
S1200 - Português
Data de Revisão - Janeiro 2015

As informações e dados constantes deste documento são divulgados de boa fé, são correctos e completos no estado actual do nosso conhecimento, mas sem qualquer garantia das recomendações e sugestões fornecidas, uma vez que as possibilidades e condições de aplicação dos produtos VICIR são variadas e não estão sob controlo da CIRES. As indicações de aplicações das resinas VICIR devem respeitar eventuais patentes bem como a regulamentação e legislação aplicável. Informações e dados específicos podem ser obtidos através da Assistência Técnica da CIRES. A informação deste documento pode ser modificada a qualquer momento, sem aviso prévio, substituindo outras versões publicadas. A versão disponibilizada no site da CIRES - www.cires.pt - deve ser considerada a edição em vigor, anulando e substituindo outras versões publicadas.



ANEXO II – EXEMPLOS DE PLACAS COM DEFEITO

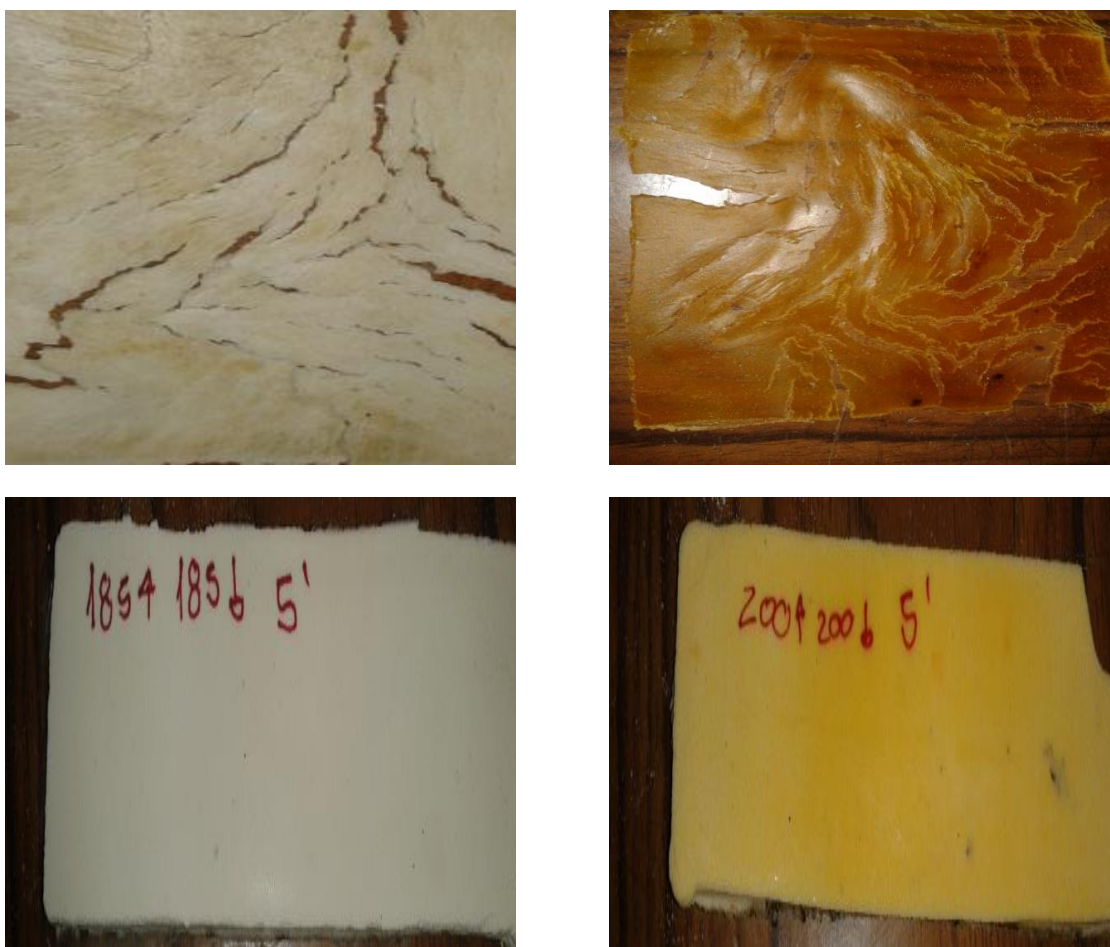


Figura 41 - Placas PVC degradado obtidas ao estabelecer as condições de processamento



ANEXO III - CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO

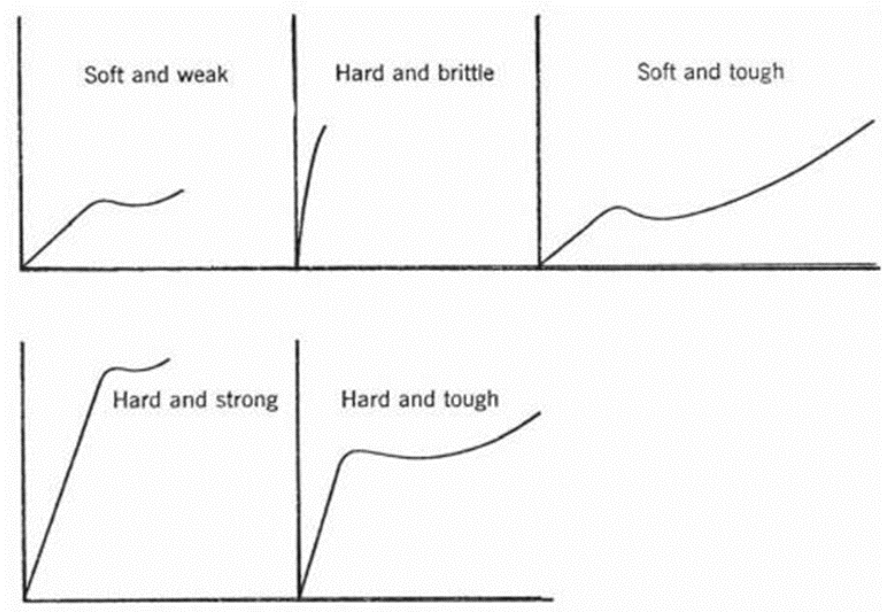


Figura 42 - Classificação dos materiais através dos graficos de ensaios de tração



ANEXO IV – PROVETES DO ENSAIO DE TRAÇÃO CONDIÇÃO C50P30



Figura 43 - Provetes dos ensaios de tração condição C50P30



ANEXO V – GRÁFICOS OBTIDOS NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO – EFEITO DOS RC

0 ppc

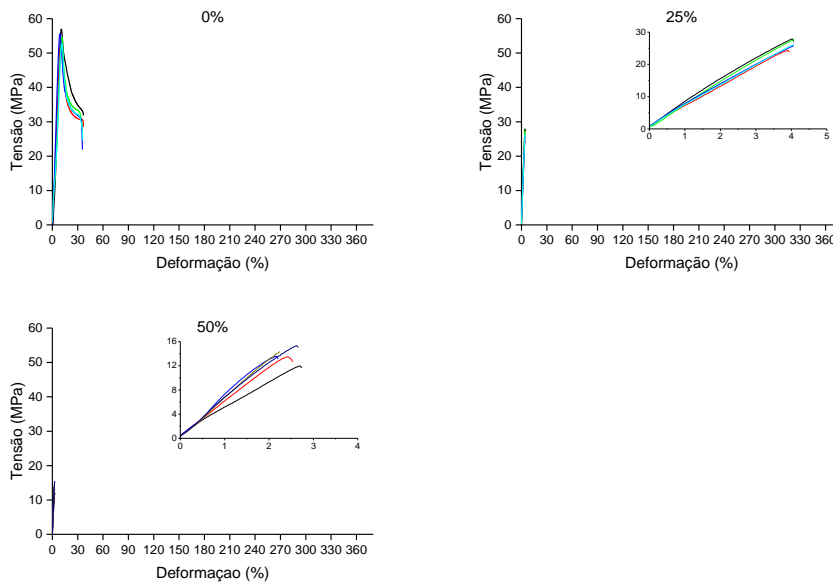


Figura 44 - Gráficos tração (0 ppc)

10 ppc

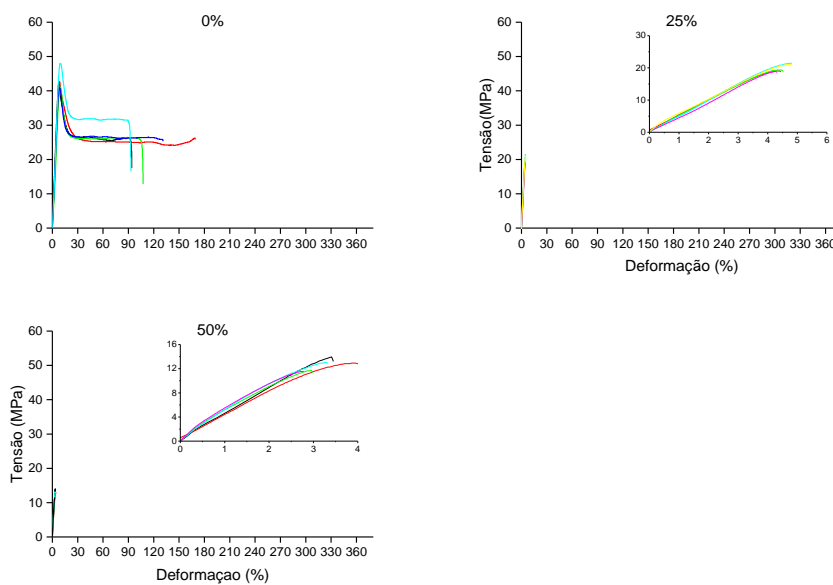


Figura 45 - Gráficos tração (10 ppc)



20 ppc

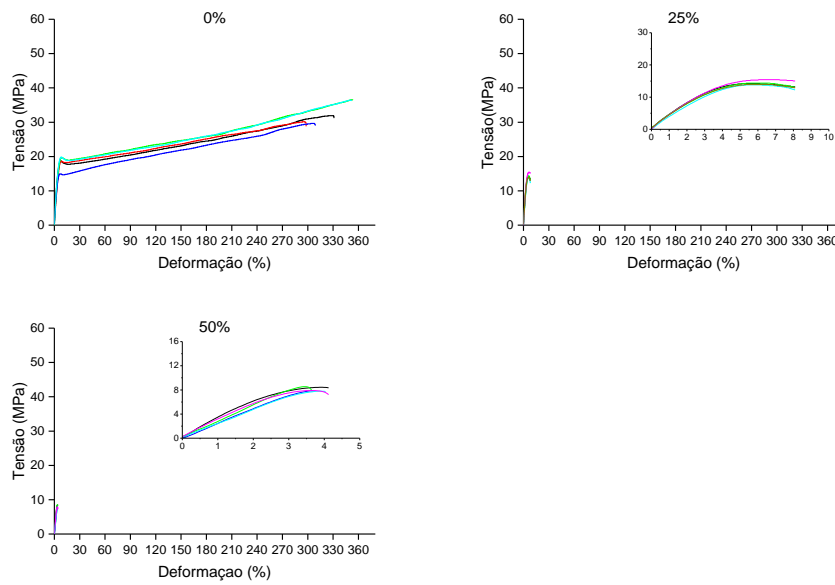


Figura 46 - Gráficos tração (20 ppc)

30ppc

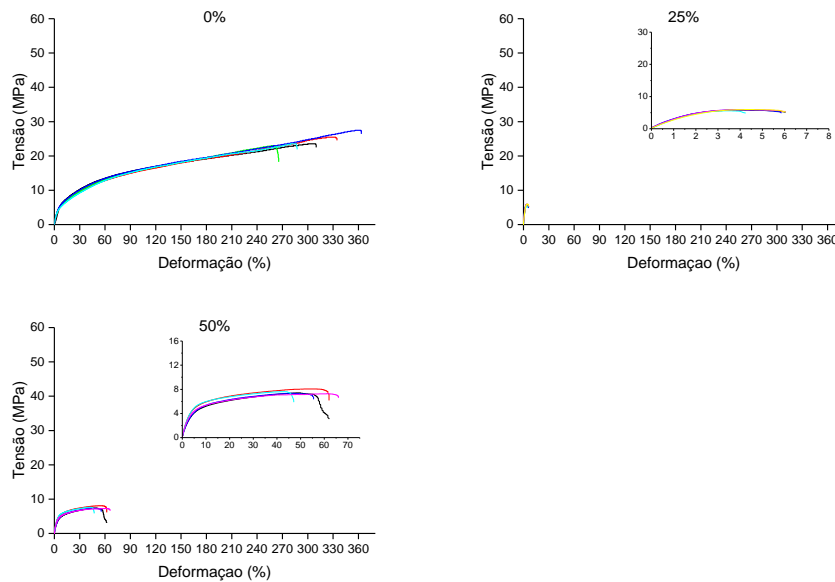


Figura 47 - Gráficos tração (30 ppc)

