



MILENE TAVARES FERREIRA

**BIOCHAR COMO REFORÇO EM POLIPROPILENO
RECICLADO**

LAVRAS - MG

2023

MILENE TAVARES FERREIRA

BIOCHAR COMO REFORÇO EM POLIPROPILENO RECICLADO

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

**LAVRAS - MG
2023**

MILENE TAVARES FERREIRA

**BIOCHAR COMO REFORÇO EM POLIPROPILENO RECICLADO:
REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS PARA FABRICAÇÃO DE COMPÓSITOS**

**BIOCHAR AS REINFORCEMENT IN RECYCLED POLYPROPYLENE: REUSE OF
WASTE TO MANUFACTURE COMPOSITES**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Curso de Engenharia de Materiais, para a
obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em

Dr. Rafael Farinassi Mendes UFLA

Dr. Tiago José Pires de Oliveira UFLA

Dr. Queilla Santos Viana UFLA

Prof. Dr. Rafael Farinassi Mendes

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos meus pais e irmãos, que me apoiaram nos momentos mais difíceis e compreenderam minha ausência enquanto me dediquei à realização deste trabalho.

Também gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, enriquecendo meu processo de aprendizado de maneiras inestimáveis.

Um agradecimento especial vai para meu orientador, Rafael Farinassi, cujas correções e ensinamentos foram fundamentais para meu aprimoramento profissional. Sua orientação permitiu que eu apresentasse um desempenho ainda melhor no meu processo de formação.

Não posso deixar de mencionar a EMBRAPA e Juliana Farinassi por sua colaboração valiosa e por fornecerem análises cruciais para a elaboração deste trabalho científico. Além disso, meu agradecimento ao PIBITI/CNPQ e FAPEMIG pelo incentivo à pesquisa, que permitiu que eu pudesse me dedicar a este projeto com mais tranquilidade e recursos.

RESUMO

O polipropileno (PP) reciclado e a casca de café são resíduos que contribuem negativamente com o meio ambiente, tendo em vista a sua produção e descarte no Brasil. O PP é um dos polímeros mais fabricados no País, contudo, o PP reciclado não possui as mesmas propriedades do material inicial, pois, a cada ciclo de reciclagem, o material sofre com perdas de propriedades, o que faz com que ele seja comumente descartado, gerando toneladas de resíduos ao meio ambiente. No caso da casca de café, a quantidade de resíduos gerados no beneficiamento dos grãos é equivalente à quantidade de café produzido, o que é particularmente problemático para o Brasil, que tem uma posição de destaque na economia mundial do setor cafeeiro. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da utilização de biochar, obtido da casca de café, sobre as propriedades de compósitos poliméricos produzidos com matriz de PP reciclado. Os tratamentos se diferenciaram pela porcentagem de biochar presente na matriz de PP (0, 20 e 30%) e pela temperatura de reação para produção de biochar (450 e 500°C). Para investigar as propriedades finais foi realizado termogravimetria (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raio X (DRX), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaio de densidade e ensaios mecânicos de flexão e tração das amostras. Como resultado obteve-se melhora nas propriedades térmicas dos compósitos em relação a temperatura de degradação e quantidade de cinzas, a amostra que teve destaque nesse requisito foi a amostra que continha 30% em peso de biochar tratado a 450°C. As temperaturas de cristalização se mantiveram semelhante ao do PP reciclado, porém o DSC apresentou redução nos valores de entalpia de fusão e cristalização para todos os compósitos. A fração cristalina das amostras detectadas pelo DRX apresentaram queda para todos os compósitos devido a estrutura amorfa do biochar. Através do FTIR foi detectado que todos os espectros sofreram redução com a adição de biochar, sendo mais evidente tal padrão nas amostras com maior temperatura de pirólise, o que comprovou a diminuição na quantidade de grupos de superfície, além disso, não houve nenhuma nova reação química com a adição de biochar a matriz. O ângulo de contato comprova os resultados de FTIR evidenciando que não houve ligações OH entre os materiais. As propriedades mecânicas dos materiais foram reduzidas com o acréscimo de biochar devido à falta de adesão ao PP, ou seja, não houve boa ligação interfacial entre o reforço e a matriz. Por fim, conclui-se que, a adição de biochar ao PP deve ser realizada quando é desejado o aumento das propriedades térmicas do material.

Palavras-chave: Materiais poliméricos, Casca de café, Materiais modificados termicamente, Resíduos, Compósitos poliméricos.

ABSTRACT

Recycled polypropylene (PP) and coffee husks are residues that contribute negatively to the environment, considering their production and disposal in Brazil. PP is one of the most manufactured polymers in the country, however, recycled PP does not have the same properties as the initial material, since, with each recycling cycle, the material suffers from loss of properties, which causes it to be commonly discarded, generating tons of waste to the environment. In the case of coffee husks, the amount of waste generated in processing the beans is equivalent to the amount of coffee produced, which is particularly problematic for Brazil, which has a prominent position in the world economy in the coffee sector. Thus, this work aimed to evaluate the effect of using biochar, obtained from coffee husks, on the properties of polymeric composites produced with recycled PP matrix. The treatments were differentiated by the percentage of biochar present in the PP matrix (0, 20 and 30%) and by the reaction temperature for biochar production (450 and 500°C). To investigate the final properties, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), contact angle, scanning electron microscopy (SEM), density test and mechanical tests of flexion and traction of the samples. As a result, there was an improvement in the thermal properties of the composites in relation to the degradation temperature and amount of ash, the sample that stood out in this requirement was the sample that contained 30% by weight of biochar treated at 450°C. The crystallization temperatures remained similar to the recycled PP, however the DSC showed a reduction in the melting and crystallization enthalpy values for all composites. The crystalline fraction of the samples detected by XRD showed a decrease for all composites due to the amorphous structure of the biochar. Through the FTIR it was detected that all spectra suffered reduction with the addition of biochar, being more evident this pattern in the samples with higher pyrolysis temperature, which proved the decrease in the amount of surface groups, in addition, there was no new reaction chemistry with the addition of biochar to the matrix. The contact angle proves the FTIR results showing that there were no OH bonds between the materials. The mechanical properties of the materials were reduced with the addition of biochar due to the lack of adhesion to the PP, that is, there was no good interfacial bond between the reinforcement and the matrix. Finally, it is concluded that the addition of biochar to PP should be performed when it is desired to increase the thermal properties of the material.

Keywords: Polymeric materials, Coffee husks, thermally modified materials, Waste, Polymeric composites.

SUMÁRIO

CAPITULO 1 - BIOCHAR COMO REFORÇO EM POLIPROPILENO RECICLADO	1
1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 Compósitos Poliméricos	11
2.2 Polipropileno.....	13
2.3 Resíduos Poliméricos.....	15
2.4 Resíduos lignocelulósicos – Casca de café.....	16
2.5 Biochar.....	19
2.6 Compósitos poliméricos com reforço de biochar.	22
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
4. REFERÊNCIAS	27
CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E BIOCHAR DE CASCA DE CAFÉ.	33
1. INTRODUÇÃO	34
2. MATERIAL E MÉTODOS	36
2.1 Produção do biochar	36
2.2 Produção dos compósitos.....	37
2.3 Caracterização dos materiais e compósitos	38
2.3.1 Análises térmicas	38
2.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR	39
2.3.3 Difração de Raio X - DRX	39
2.3.4 Ângulo de contato	39
2.3.5 Ensaio mecânicos e físicos	40
2.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	41
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 Propriedades térmicas – TGA/DSC	41
3.2 FTIR.....	46
3.3 DRX	48
3.4 Ângulo de contato	51
3.5 MEV.....	53
3.6 Ensaio físicos e mecânicos	55
3.6.1 Densidade	55
3.6.2 Resistência à Flexão	56

3.6.3 Resistência à Tração	60
4. CONCLUSÃO.....	62
5. REFERÊNCIAS	63

1.INTRODUÇÃO

Desde o século XIX o Brasil é conhecido pela sua história com o café, sendo considerado na atualidade o maior produtor e exportador mundial de café, além de ser também o maior consumidor da bebida, o que leva o Brasil a uma importante posição na economia mundial do setor cafeeiro. A estimativa da produção de café para o ano de 2023 é de 54.944 mil sacas beneficiadas no Brasil, aumento de 7% em relação ao ano de 2022 (Companhia Nacional de Abastecimento - (CONAB), 2023). Desta produção podemos citar dois tipos mais populares de café, o *Coffea Arabica* e *Coffea Canephora*, sendo produzidos cerca de 17.508 mil sacas beneficiadas do *Coffea Arabica*, conhecido também como Conilon, e 37.435 sacas beneficiadas do *Coffea Canephora*, popularmente conhecido como robusta (CONAB, 2023).

Tendo em vista a produção de café brasileira é possível estimar a quantidade de resíduos que são gerados, sendo o maior deles a casca de café. A quantidade de casca de café que é gerada no beneficiamento dos grãos representa 50% da quantidade de café que é produzido (BAQUETA et al., 2017), ou seja, se no ano de 2022 houve a produção de 50.920 mil sacas beneficiadas de café (CONAB,2023) , conclui-se que, foram gerados aproximadamente 25.460 mil sacas de resíduos.

Inúmeras pesquisas têm sido realizadas em relação ao reaproveitamento da casca de café, como por exemplo, adição de cinzas de casca de café como substituto de feldspato na indústria de matérias cerâmicas a base de argila (ACCHAR et al., 2013), utilização da casca de café na produção de painéis aglomerados (REINHARDT; BEKALO, 2010), produção de energia (DAL BÓ et al., 2019), cinza da casca de café como ativador alcalino com escória de alto-forno (LIMA et al., 2023), estabilização do solo (MUNIRWAN et al., 2022) ,entre outras. Essas pesquisas mostram como esse resíduo tem potencial para ser explorado economicamente. Uma das formas de reaproveitar o resíduo gerado pela produção do café é a utilização desse material como biomassa para produção de biochar.

Devido às questões econômicas e de poluição ambiental em todo o mundo houve uma grande demanda de materiais sustentáveis que fossem produzidos de forma renovável para substituir derivados do petróleo. Dentre esses materiais alternativos pode-se destacar o biochar, que é composto por grande teor de carbono e obtido por meio de conversão térmica de resíduos sólidos de biomassa (DAS et al., 2016). Segundo Antonangelo et al. (2019) as propriedades do biochar irão depender de fatores físico-químicos influenciados pela matéria prima, pirólise, temperatura em que é feita a pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência. Alguns fatores como quantidade de carbono, cinzas, área superficial e volume de poro aumentam em altas

temperaturas, enquanto que as relações H / C , O / C e $(O + N) / C$ diminuem em altas temperatura de pirólise (ELNOUR et al., 2019).

As propriedades do biochar, obtidas em função das suas variáveis de produção, irão influenciar em suas funcionalidades, mas em geral esse produto tem inúmeras aplicações, entre elas a utilização como reforço para melhoria de propriedades em outros materiais (VIVEKANANDHAN, 2020); utilização na agricultura como corretivo para melhoria de carbono do solo (ROMBEL et al., 2022); utilização como uma fonte de carbono barata e ecologicamente correta em muitos campos, como catálise, célula de combustível de carbono e armazenamento de energia (ZHANG et al., 2019); entre outros.

Outro produto de grande importância na economia brasileira são os polímeros. No ano de 2021 o país atingiu a marca de 7,1 milhões toneladas de produção no ano (Associação Brasileira da Indústria do Plástico - (ABIPLAST), 2021). Observa-se na atualidade a maior quantidade da produção dos polímeros polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), cloreto de polivinila (PVC), poliuretanos (PUR) e tereftalato de polietileno (PET) (LENS-PECHAKOVA, 2021). Grande parte desses polímeros são feitos a partir de derivados do petróleo, ou seja, são polímeros sintéticos, e o descarte incorreto desse tipo de polímero leva a sérios problemas ambientais tendo em vista que o tempo de decomposição desses materiais é extremamente lento (JEON et al., 2021).

O polipropileno é um polímero sintético e está entre um dos polímeros mais produzidos no Brasil, podendo ser encontrado em diversos ramos da indústria (DOSTÁLOVÁ et al., 2017). Após processado uma vez, esse polímero irá perder muito valor no mercado, tornando-o economicamente menos atrativo (ROSLI; AHMAD, 2021). Comumente, esse polímero não é reaproveitado pelas empresas, ou seja, reciclado, com isso há a geração de toneladas de resíduos desperdiçados que impactam negativamente o meio ambiente e sua fauna. A partir disso, materiais compósitos se tornam uma excelente alternativa para aproveitar este resíduo reciclado e o tornar um material com propriedades similares ou ainda melhores do que o original, de modo que seja possível usar polímeros reciclados como matriz e reforços naturais para uma melhoria na estrutura desses materiais.

Há estudos sobre influência de diferentes métodos de processamento e obtenção de biochar (ELNOUR et al., 2019), esclarecendo como suas propriedades influenciam no seu papel como reforço em matrizes poliméricas, no entanto, não há estudos que utilizem matriz polimérica reciclada pós consumo e evidenciem seu comportamento perante a adição de biochar de casca de café como reforço. Dessa maneira, este trabalho visa a obtenção de materiais mais sustentáveis ao produzir compósitos poliméricos a base de PP reciclado e biochar produzido a

partir de casca de café, resíduos que são abundantes no Brasil, de forma que seja possível favorecer o meio ambiente ao aproveitar os resíduos gerados e os transformá-los em novos materiais. Assim, esse estudo tem como objetivo avaliar as interações do biochar como um reforço carbonáceo no polímero PP reciclado para obtenção de um compósito polimérico com propriedades tecnológicas avançadas, de forma que possa impactar diretamente no meio ambiente e na sustentabilidade financeira.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Compósitos Poliméricos

Um polímero pode ser definido como moléculas que possuem múltipla repetição de átomos e que estão ligadas umas às outras por ligação covalente, de maneira que suas propriedades possam ser mantidas com a adição ou remoção de uma ou mais unidades constitucionais, sendo o monômero a matéria-prima para a produção de um polímero (LOPES et al., 2014). A adição de cargas à essa matriz polimérica produz os compósitos poliméricos que são a junção de dois ou mais materiais, a nível macroscópico, com o intuito de formar um novo produto com propriedades superiores em relação a estes materiais quando estavam sozinhos, ou que pelo menos algumas propriedades de algum dos componentes possam ser melhoradas (GUO et al., 2021).

Existem duas fases presentes na estrutura dos compósitos poliméricos, uma fase contínua chamada matriz, representada pelo polímero, e a fase dispersa que irá dar propriedades específicas ao compósito, chamada de reforço (GAUDÊNCIO; SOUZA, 2015). A matriz é a responsável por dar estrutura ao compósito, garantindo a coesão e orientação da carga/reforço (HSISSOU et al., 2021). Quando se é utilizado fibras ou partículas, a matriz atua como o meio em que a tensão é distribuída para as fibras ou partículas e protege as fibras de danos relacionadas a abrasão mecânica e de reações químicas do meio ambiente, geralmente, ela é responsável por definir características como o comportamento do material frente a uma elevação na temperatura, uma vez que a fibra de reforço é capaz de suportar temperaturas mais elevadas (CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Em uma matriz polimérica tem-se dois possíveis tipos de polímeros, os termoplásticos e os termofixos, os termoplásticos são capazes de suportar altas e baixas temperatura, amolecendo quando aquecidos e endurecendo quando resfriados, sendo esses dois processos reversíveis, já os termofixos são polímeros rígidos que não amolecem quando aquecidos e uma

temperatura elevada pode causar a degradação do material devido ao rompimento das ligações cruzadas que ele irá sofrer (HUANG et al., 2021).

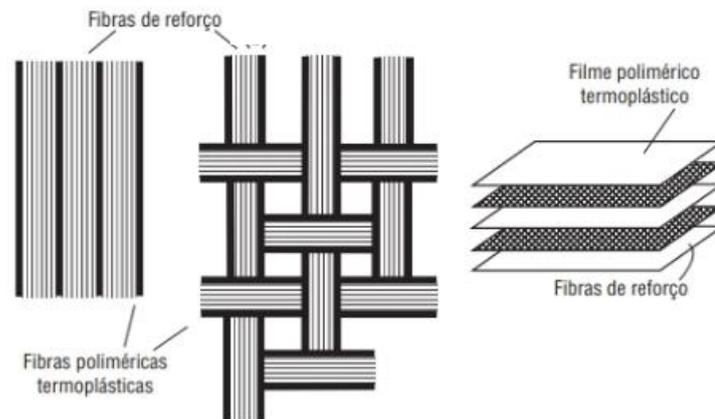
Atualmente as matrizes termoplásticas se destacam por possibilitar a reciclagem do compósito, além de proporcionar ao produto uma maior tenacidade a fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos. Dessa forma, o fato dessas matrizes possuírem cura reversível faz com que o compósito final tenha mais alternativas de destino após o seu uso, como reciclagem seguida de uma nova aplicação para o produto e regeneração de regiões defeituosas por meio de aquecimento (LEVY NETO; PARDINI, 2016).

A fase dispersa de compósitos poliméricos é considerada um material de enchimento, quando reduz custos, ou reforço, quando aumenta propriedades mecânicas, sendo essa fase constituída por fibras, partículas ou laminados, o tipo de reforço/enchimento irá depender das características desejadas para o material. Em geral, essa fase é mais forte e rígida quando comparada a matriz, sendo ela a responsável por suportar a carga aplicada ao material (RAJAK et al., 2019).

Várias fibras sintéticas são exploradas e usadas como reforço em matérias compósitos, entretanto, por se tratarem de fontes não renováveis e pelo custo de fabricação dessas fibras houve uma maior demanda por produtos que fossem renováveis e equivalentes para criação de materiais compósitos (VIVEKANANDHAN, 2020). Desse modo, reforços naturais de fibras e/ou partículas tem ganhado cada vez mais atenção de pesquisadores, entre as vantagens obtidas pelo uso de fibras naturais se destacam baixa densidade, produtos recicláveis, baixo custo, bom isolamento térmico e acústico, recursos renováveis, estímulo de empregos na zona rural, entre outros (MENDES et al., 2021). No entanto, reforços obtidos a partir de biomassa possuem estabilidade térmica limitada, o que restringe o potencial comercial de seus compósitos, dessa maneira, modificações químicas são feitas com o intuito de aumentar a estabilidade térmica da biomassa, como a pirólise por exemplo, tornando essas fibras uma ótima opção para serem utilizadas como reforço em materiais compósitos (VIVEKANANDHAN, 2020).

O processamento de materiais compósitos de matrizes poliméricas termoplásticas pode ser feito de diversas formas, no geral tal processamento se baseia no procedimento de extrusão e/ou injeção, tendo uma composição definida do reforço/matriz. O polímero é fundido de forma que os reforços consigam ser impregnados a ele, posteriormente ele é resfriado para que seja definida a geometria final do produto (LEVY NETO; PARDINI, 2016). A Figura 1 a seguir ilustra a incorporação de reforços a matriz.

Figura 1 – Incorporação de reforços a matriz.



Fonte: Levy Neto e Pardini (2016).

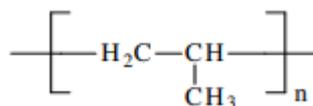
2.2 Polipropileno

Em relação a matriz polimérica, neste trabalho será discutido sobre o polímero polipropileno (PP). A história desse polímero teve início em 1954, na atualidade é um dos polímeros mais produzidos no país pois possui bom custo benefício e tem inúmeras aplicabilidades, podendo ser utilizado na fabricação de embalagens de alimentos (NGUYEN et al., 2021), copos plásticos (LOPES et al., 2019), brinquedos (FRISO et al., 2015), tampas de garrafas PET (OLIVEIRA et al., 2021), entre outros. Dentre as características gerais do PP tem-se que este polímero é derivado do petróleo, pertencente à classe das poliolefinas e surgiu a partir do craqueamento da Nafta. É uma resina termoplástica cristalina obtida por meio de reações de polimerização do monômero propeno, a criação deste polímero é feita a partir do uso de catalisadores utilizando o sistema metalocênico ou Ziegler-Natta (MIGUEL et al., 2010). Por se tratar de um polímero derivado do petróleo, ele não possui boa degradação, o que o torna um problema em relação ao meio ambiente quando seu descarte é feito incorretamente. Entretanto, o fato dele ser um polímero termoplástico o possibilita de ser reciclado, tendo em vista que ao ser aquecido pode se fundir e ser moldado novamente.

Esse polímero é formado por três átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio (C_3H_6). A Figura 2 representa como é a estrutura molecular do mero do polipropileno. Na estrutura do PP há a presença de um carbono assimétrico, segundo Dumont et al. (2016) por variações na forma dos catalisadores utilizados, esse carbono ocasiona um encadeamento polimérico de três possíveis configurações: a isotática, a sindiotática ou a atática. As posições destes grupos influenciam diretamente nas propriedades do polímero, dentre essas configurações, no PP isotático todos os grupos metila dos monômeros estão no mesmo lado em

que a cadeia principal está, esse tipo de PP é o que possui maior aplicação no mercado. No PP sindiotático, a forma em que os grupos metila estão dispostos é alternada, logo, esse tipo de configuração tem temperatura de síntese de 78°C, o que resulta em uma baixa empregabilidade comercial. No polipropileno atático, há grupos laterais distribuídos aleatoriamente, resultando em uma forma amorfa e de baixa resistência.

Figura 2 – Estrutura do mero do polipropileno.



Fonte: Do autor (2023).

Segundo De Cássia e Santos (2015) as propriedades do polipropileno, de maneira geral, englobam fácil processabilidade, baixo custo e baixa densidade, outras propriedades irão depender de alguns fatores como: grau de isotaticidade, cristalinidade, massa molar e tipo de polipropileno. Em relação ao tipo do PP, pode ser dividido em 3 grupos: homopolímero, copolímero heterofásico e copolímero randômico. Os mesmos autores afirmam que o homopolímero é “produzido somente com propileno, possui Tg de -10 °C e Tm entre 160 a 165 °C”, além disso, é considerado um material mais rígido, cristalino, com boa resistência química, elétrica e mecânica. O copolímero heterofásico possui duas fases, na primeira ocorre a formação do homopolímero e na segunda ocorre a copolimerização do eteno com propeno, por possuir mais eteno esse copolímero possui uma fase elastomérica e essa parte emborrachada gera maior absorção de energia no impacto, de forma que há uma melhora quando comparado ao homopolímero (KOOSHA et al., 2011). Por fim, o copolímero randômico é obtido com a adição de eteno ao propeno, ele tem a mesma Tg do homopolímero PP, e uma menor Tm e solubilidade que o PP homopolímero, além do que, ele é mais resistente ao impacto do que o homopolímero (DE CÁSSIA; SANTOS, 2015).

As propriedades térmicas e mecânicas irão depender das condições de cristalização do polímero. Em geral, a cristalinidade irá depender da isotaticidade, ou seja, melhores condições de cristalinidade são obtidas quando temos maior isotaticidade, o que gera uma alteração na temperatura de fusão, uma alteração nessas temperaturas influencia diretamente nas propriedades mecânicas desse material, um aumento da cristalinidade gera maior resistência ao escoamento, além de um aumento de fluência e dureza (YULIANG et al., 2002).

Como visto anteriormente, há alguns tipos de polipropileno, neste trabalho foi estudado o PP de uso comercial utilizado para fabricação de tampas de garrafas, sendo este o copolímero

heterofásico e o Polipropileno (PP) isotático que é a configuração que proporciona maior aplicabilidade comercial. Após o reprocessamento desse polímero muitas dessas propriedades são perdidas ou reduzidas, o que dificulta o uso deste resíduo de forma comercial, pois, ao reciclar esse material há mudanças significativas em sua estrutura, de forma que, a cada ciclo de reciclagem eles sofrem uma maior perda de propriedades (MOHAMMED et al., 2022).

Segundo Baniyadi et al., (2017), cristalinidade, orientação, tamanho dos cristalitos e alinhamento das cadeias amorfas são alterações que podem acontecer na morfologia dos polímeros pós-processos como recozimento térmico e estiramento, sendo essas mudanças capazes de afetarem diretamente nas propriedades do material. Dessa forma, ocorre o descarte desse polímero após consumo por parte dos consumidores e comumente o mesmo não é aproveitado pelas empresas, o que gera um severo impacto ambiental.

2.3 Resíduos Poliméricos

A busca por produtos que sejam ecologicamente corretos tem se tornado cada vez maior entre os consumidores da sociedade contemporânea, de forma que investir em uma economia verde e sustentável passou a ter um papel importante no planejamento estratégico de algumas organizações. Dessa maneira, o aumento da consciência ambiental na sociedade tem levado a um crescente interesse no desenvolvimento de alternativas para substituir materiais não renováveis, sobretudo produtos à base de petróleo (HUANG et al., 2021). O uso excessivo desses itens gerou um grande problema ambiental devido a quantidade de materiais sintéticos, principalmente materiais poliméricos (ZIA et al., 2021), que são descartados no meio ambiente (JIANG et al., 2020.), acarretando em poluição dos solos (LIWARLSKA, 2021), gases tóxicos à atmosfera (DAS et al., 2015) e poluição marinha (MANFRA et al., 2021).

Materiais sintéticos, em destaque o polímero polipropileno, não se decompõem com facilidade na natureza (HUANG et al., 2021), esse material tem uma enorme dificuldade para se decompor devido a sua estabilidade estrutural, de maneira que sua deterioração natural leva um grande período de tempo (JEON et al., 2021). Como visto anteriormente, a produção desse polímero tem um forte destaque no Brasil e infelizmente uma quantidade considerável desses resíduos são diretamente descartados na natureza. Hahladakis et al. (2020) evidenciam esse descarte excessivo em razão de uma má administração na fase de consumo e gestão na fase produtiva.

O Polipropileno está entre os polímeros mais consumidos do Brasil, 17% em volume dentro da produção total do país, dentro dessa produção total apenas 20,3% dos polímeros são reciclados de forma correta (ABIPLAST, 2021). Esse número tão baixo se deve a grande perda

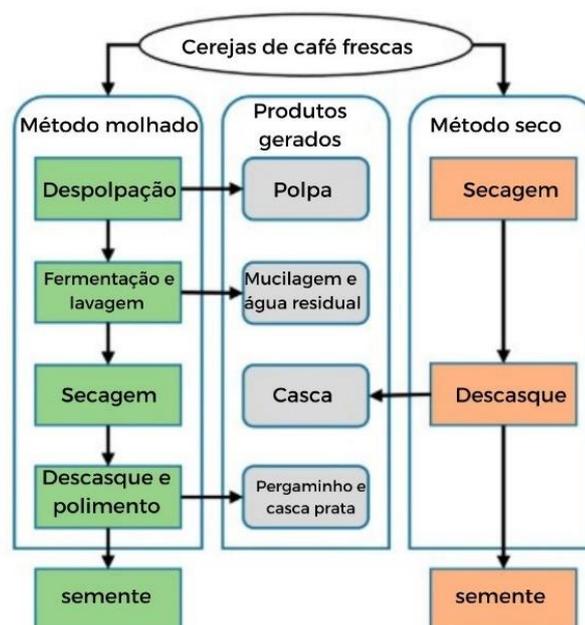
de propriedades que o polímero sofre após cada ciclo de reciclagem, de forma que seu uso comercial se torna menos atrativo (GIJSMAN ; FIORIO, 2023). Além da perda de propriedades, outro fator que torna a reciclagem menos atrativa para as empresas, em específico para empresas que utilizam o PP como embalagem de alimento, é que esse material absorve fragrâncias quando entra em contato com determinadas substâncias, desse modo, o material reciclado pode apresentar características odoríferas que o impossibilitam de ser utilizado quando em contato direto com alimentos, fazendo com que a empresa tenha um gasto extra em relação a outros materiais devido ao tratamento estipulado por autoridades sanitárias (PAIVA et al., 2021).

A partir da discussão acima torna-se evidente que medidas devem ser tomadas em relação a geração desses resíduos, uma das formas sustentáveis de solucionar parcialmente esse problema ambiental é a reutilização do mesmo. Assim, uma manufatura sustentável pode ser um dos pilares para uma geração mais sustentável, de forma que esses materiais possam ser reaproveitados e que a qualidade do meio ambiente possa ser melhorada.

2.4 Resíduos lignocelulósicos – Casca de café

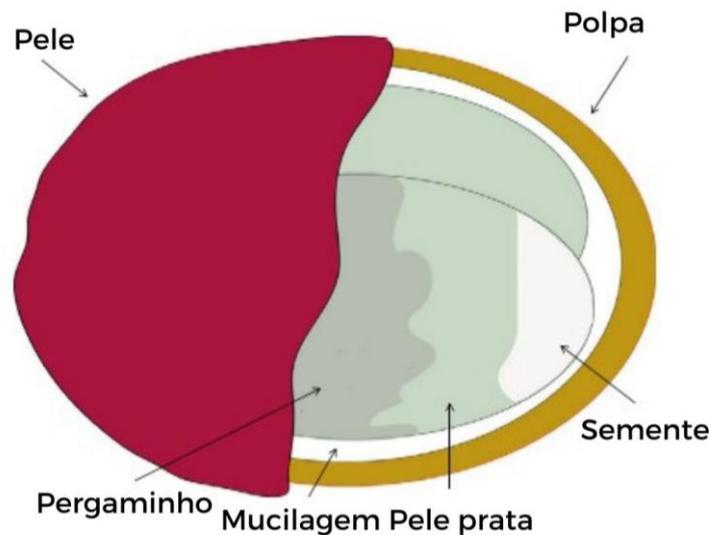
A produção industrial do café se baseia em dois métodos de processamento para remoção da casca, o método seco ou úmido, no método seco é obtido a casca do café como subproduto, enquanto no método úmido é gerado também polpa, pergaminho e mucilagem e água residuais (CHALA et al., 2018). As Figuras 3 a 5 exemplificam os métodos de processamento, os produtos gerados, e a estrutura do grão de café.

Figura 3 – Métodos de processamento e produtos resultantes.



Fonte: Chala et al., (2018).

Figura 4 – Esquema das partes de um grão de café.



Fonte: Esquivel e Jimenez (2012).

Figura 5 – Subprodutos do café.



Fonte: Murthy e Naidu(2012).

Pesquisas mostram que no processamento do método úmido a quantidade total de água necessária para este fim varia entre oito a vinte mil litros por tonelada de café (KULANDAIVELU; BHAT, 2012), impactando diretamente no consumo de água do país e tornando-o um método menos atrativo. No Brasil, as cerejas de café são processadas principalmente usando o método seco, o que gera anualmente toneladas de casca de café dispostas no meio ambiente (FAN, 2003). Shemekite et al. (2014) relatam que, a casca do café contém mais de 9% de compostos fenólicos e que a liberação direta desse resíduo no meio ambiente pode inibir o crescimento das raízes das plantas e aumentar as emissões de gases de efeito estufa por decomposição anaeróbica. Polidoro et al. (2018) explicam estes problemas ambientais gerados em decorrência do alto teor de cafeína, polifenóis e taninos presentes na composição da casca do café. Vale ressaltar que a quantidade de componentes e índices da casca

do café podem variar de acordo com alguns fatores, como a espécie de café, a origem geográfica das cerejas e o método de processamento escolhido. Hoseini et al. (2021) evidenciam esse fato mostrando que diferentes valores são obtidos em revisões da literatura sobre a composição química da casca de café, a Tabela 1 demonstra os resultados que foram encontrados nessa pesquisa.

Tabela 1 – Composição e propriedades físico-químicas da casca de café

Elementos ($mg\ kg^{-1}$)	Casca de café
Conteúdo total de elementos inorgânicos	5000- 30 000
N	1720-1830
P	80
K	20 600
Ca	2210
Mg	790
Fe	260
Cu	20
Mn	60
Zn	10
B	91.4
S	1100
Se	0.19
Na	40

Fonte: Hoseini et al. (2021).

Além disso, em relação a sua composição como resíduo lignocelulósico, a casca de café conta em sua estrutura com 24,5% de celulose, 29,7% de hemiceluloses, 23,7% de lignina e 6,2% de cinzas (MURTHY; NAIDU, 2012). No entanto, como citado anteriormente, tais porcentagens podem sofrer variações em função da matéria analisada, Sabogal et al. (2022) relatam porcentagens de 44,81% para celulose, 23,65 % hemicelulose , 28,54% de lignina e 1,8% de cinzas.

Devido à alta produção de café no Brasil é possível perceber a importância do aproveitamento deste resíduo, entretanto há uma certa dificuldade em encontrar meios que sejam sustentáveis e econômicos para os produtores de café. Algumas pesquisas mostram que o uso direto desses subprodutos para ração animal não foi possível devido aos fatores antifisiológicos e antinutricionais (como taninos e cafeína) que este resíduo apresenta em sua composição (ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Fan (2003) já propôs o uso deste resíduo para

fins como silagem, compostagem aeróbia, produção de biogás, produção de etanol, vinagre, proteína unicelular, enzimas, biopesticidas e probióticos, no entanto, esses meios não obtiveram retorno pois em escala industrial não são economicamente viáveis, limitando o uso do resíduo.

Atualmente, esse material não tem valor comercial, apesar de haver algumas alternativas de uso para este resíduo, nem sempre elas são aplicadas, o que leva ao descarte deste item, se tornando um resíduo industrial. Portanto, é de grande importância contrapor para a alta produção cafeeira projetada nos próximos anos uma destinação adequada para os resíduos resultantes, de maneira que seja possível sistemas de produção e consumo mais sustentáveis. Uma forma de aproveitar todo esse material é trata-lo termicamente, ou seja, usá-lo como biomassa para produção de biochar, produto com maior valor econômico e com inúmeras aplicações.

2.5 Biochar

O biochar é um material extremamente rico em carbono que é gerado através de um processo de biomassa carbonizada. O termo biomassa trata-se de uma importante fonte de energia gerada por meio de várias atividades humanas, dentre as biomassas podemos ter resíduos provenientes da madeira, de culturas agrícolas, processamento de alimentos, entre outras (PATTANAYAK et al., 2021). O processo de transformação da biomassa em biochar se baseia em uma decomposição térmica, que pode ser realizada via pirólise, um dos processos mais utilizados para este fim (YOGALAKSHMI et al., 2022). A pirólise trata-se de uma conversão termoquímica de biomassa, ela se baseia em aquecer o resíduo, no caso deste trabalho a casca de café, a uma temperatura extremamente alta (400 a 800°C) sob baixa atmosfera de oxigênio, de modo que o produto não entre em combustão e consiga atingir uma alta taxa de carbonização, gerando 3 produtos resultantes, sendo eles: biochar, bio-óleo e biogás (FIGUEIREDO, 2011).

Dentre os produtos gerados pela pirólise, o bio-óleo e o biogás exigem mais processos de purificação antes de seu uso (ABOU et al., 2021). O bio-óleo pode ser usado para produção de energia e produtos químicos (OMAR et al., (2021). O biogás já possui menor interesse econômico em relação ao bio-óleo, tendo em vista que o custo do projeto pode se tornar inviável devido o tratamento que esse gás precisa passar para tratar as impurezas presente em sua composição (FIGUEIREDO, 2011), entretanto, o biogás pode ser utilizado para produzir gás de síntese e tem potencial para ser utilizado como combustível (AZETA et al., 2021). Já o biochar, tem inúmeras aplicações, ao compará-lo a outros materiais carbonáceos é possível perceber que ele se torna muito atrativo pois é mais econômico e é considerado ecologicamente

correto, ele se destaca principalmente por melhorias ambientais, como por exemplo, recuperação de solos agindo como adsorvente (NOVAK et al., 2019), redução da contaminação ambiental por halogênios orgânicos (CUI et al., 2019), sequestro de carbono nos solos (QAMBRANIA et al., 2017), combustíveis sólidos (CABALLERO et al., 2020), produção de biocompósito (SRINIVASAN et al., 2015), entre outras.

Embora o biochar tenha inúmeras aplicações é necessário selecionar os procedimentos corretos para garantir propriedades desejadas. A escolha da biomassa, temperatura de pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência são fatores que influenciam as características físico-químicas do material final e conseqüentemente suas propriedades (ANTONANGELO et al., 2019).

A biomassa pode influenciar nas propriedades químicas do material final, tendo em vista que a matéria prima influencia na quantidade de carbono e nutrientes disponíveis no biochar, entretanto, a temperatura usada na pirólise e as técnicas utilizadas para a produção do material podem alterar essas características (IPPOLITO et al., 2020). Isso acontece devido aos compostos orgânicos que a biomassa é constituída (celulose, hemicelulose e lignina), pois, cada um deles se comportam de modo diferente durante o tratamento térmico, influenciando até mesmo no rendimento do produto final. Biomassas com maiores concentrações de lignina geram um maior rendimento de massa e biochar, enquanto que maiores concentrações de hemicelulose e celulose contribuem com um maior rendimento de gases condensáveis. A explicação para esses rendimentos se deve a decomposição desses componentes, a degradação térmica da hemicelulose e da celulose acontecem em temperaturas na faixas de 220-315°C e 280-400°C, respectivamente, enquanto que a decomposição da lignina começa em torno de 200°C e pode acabar de se decompor até temperaturas mais altas como 900°C, dependendo do tempo de residência (WEBER; QUICKER, 2018). Dessa forma, um dos principais fatores que afetam o biochar final em relação a biomassa são os teores de celulose e lignina, além desses dois fatores, temos um outro fator muito importante também, que é a umidade. As biomassas que possuem baixo teor de umidade são mais adequadas para produção de biochar, pois elevados teores de umidade requerem uma maior quantidade de energia para a remoção da umidade, dificultando o aumento da temperatura do material (TRIPATHI et al., 2016).

A partir da discussão acima e de outros estudos sobre os parâmetros que influenciam o produto final do biochar, é possível perceber que a partir da temperatura aspectos importantes são determinados, como por exemplo, a medida que a temperatura de pirólise aumenta é possível prever uma maior quantidade de Carbono (C), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) em sua composição, além de um aumento no teor de cinzas, pH, área de superfície específica e

uma diminuição do teor de Nitrogênio (N), Hidrogênio (H) e Oxigênio (O) (IPPOLITO et al., 2020). Além disso, a temperatura também pode influenciar no rendimento de massa, temperaturas na faixa de 500–800 ° C tem um rendimento máximo em torno de 30% (WEBER; QUICKER, 2018).

A taxa de aquecimento e o tempo de residência da pirólise influenciam no rendimento dos produtos também, quando selecionado o tipo de pirólise que será utilizada deve-se analisar qual o produto é interessante ter um maior rendimento. Taxas de aquecimento mais altas influenciam em uma diminuição no rendimento de biochar, pois ela está atrelada a uma fragmentação da biomassa, limitando a formação de biochar. No que se diz a respeito do tempo de residência, frequentemente, ele é dominado por outros fatores como temperatura e taxa de aquecimento, o que faz com que se torne complicado definir um papel direto sobre as diferenças dele na produção de biochar, mas, geralmente, tempos de residência mais longos possibilitam que os constituintes da biomassa reajam entre si, enquanto que tempos menores não possibilita isso, logo o rendimento de biochar é reduzido, além do rendimento, o tempo de residência também influência nos poros do biochar, maiores tempos de residência proporcionam um aumento no tamanho dos poros do biochar (TRIPATHI et al., 2016).

No que se refere ao tipo de pirólise podemos classificá-la em a pirólise lenta e rápida, as pirólises lentas são associadas a um longo tempo de residência e beneficiam a formação de carvão, resultante de um maior tempo para conversão. Nesse tipo de pirólise a biomassa é pirolisada em temperaturas na faixa de 400-500°C. Em contrapartida, pirólises rápidas e um menor tempo de residência levam a uma fragmentação mais rápida da biomassa e favorecem a produção de bio-óleo (YOGALAKSHMI et al., 2022). Ippolito et al. (2020) descrevem que pirólises rápidas também favorecem a quantidade de Enxofre (S), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) em relação a pirólise lenta, porém, apesar desse favorecimento, eles relatam que o tipo de pirólise tem pouca intervenção sobre o total de macroelementos do produto final, sendo este fator mais atrelado a temperatura de pirólise e a biomassa.

Há diversos estudos sobre a utilização do biochar e sua composição, entretanto, há poucas pesquisas relacionadas à utilização desse material como reforço em materiais poliméricos para melhoria das propriedades. Atualmente, a utilização do biochar como um componente de reforço em compósitos poliméricos tem recebido uma maior atenção devido a melhora no desempenho que este material pode trazer ao compósito final, de forma que, quando selecionado corretamente é possível direcionar as propriedades desejadas no compósito final.

2.6 Compósitos poliméricos com reforço de biochar.

A demanda por materiais renováveis aumenta cada vez mais devido à crescente preocupação ambiental (ISLAM; SHAHJALAL, 2021). Com isso, o estudo de compósitos feitos a partir de materiais sustentáveis tem ganhado mais atenção nos últimos tempos. A vasta diversidade de biomassa e de polímeros é um aspecto interessante que impulsiona esses estudos. Além disso, a escolha da biomassa proporciona possibilidades diferentes em melhorias nas propriedades estruturais, morfológicas e funcionais do compósito final.

Há alguns estudos sobre o uso de biochar como reforço em materiais poliméricos, mediante a análises dos resultados dessas pesquisas foi possível verificar que o polipropileno (PP) se mostra uma ótima opção de matriz para a produção de compósitos utilizando o biochar como reforço. Ikram et al. (2016) avaliaram os resultados obtidos pela adição de biochar em compósitos poliméricos, em sua pesquisa as amostras foram fabricadas por extrusão e moldagem por injeção e elas foram testadas em relação as propriedades mecânicas e térmicas. A biomassa utilizada neste estudo foi de madeira de pinheiro e a temperatura de pirólise foi de 500° C seguida por ativação de temperatura em 900° C, as amostras usadas foram de PP e polipropileno anidrido maleico (MAPP). Oito formulações foram fabricadas variando a porcentagem de biochar (24-36%), madeira (0-30%), PP (42-64%) e MAPP (0-4%). Alguns fatores como, agente de acoplamento, índice de fluxo de fusão do polímero, tamanho de partícula de biochar ativado e presença/ausência de madeira foram selecionados para fabricação das amostras. Os resultados do teste de tração indicam que as amostras que possuíam MAPP em sua composição possuem maior resistência a tração em comparação as amostras que não possuíam MAPP em suas formulações. Dentre as amostras com MAPP, as amostras que tinham uma porcentagem de 30% de madeira em sua composição obtiveram valores mais elevados em relação a resistência a tração do material, valores explicados pela ligação interfacial entre o PP e a madeira, e mecânica entre o biochar e o PP. Os autores relatam que, devido à falta de grupos de hidroxila era provável que o biochar não reagiria quimicamente o suficiente com o polímero, entretanto, como o biochar produzido em altas temperaturas pode apresentar vários poros em sua superfície, quando ele é adicionado como reforço ocorre uma interação entre o biochar poroso e o polímero de forma que o polímero infiltra nesses poros e cria uma forte ligação física/mecânica, potencializando o desempenho mecânico do compósito final. Os resultados dessa pesquisa mostram que a utilização de um agente de acoplamento, neste caso o MAPP, se torna um fator importante para melhoria das propriedades de tração e flexão, além disso, as amostras que contém madeira possuem um valor mais alto para as propriedades de flexão. Em relação as propriedades térmicas houve uma significativa melhora com a utilização do biochar,

a análise de DSC evidenciaram que o biochar e madeira influenciaram no crescimento do cristal, atuando como agentes de nucleação, além do mais, uma maior quantidade de energia foi necessária para fusão das amostras em comparação com o PP puro devido a estabilidade térmica do biochar. O teste de TGA mostra que houve uma diminuição de quase 50% no pico de liberação de calor em relação ao PP puro e que a presença de madeira nas amostras levou a uma temperatura mais baixa para decomposição do material.

Das et al. (2016) avaliaram em sua pesquisa as propriedades mecânicas, químicas, térmicas, morfológicas e ao fogo de biocompósitos de madeira e polipropileno com reforço de biochar, os autores usaram seis diferentes tipos de biochar para esse estudo obtidos a partir de 3 biomassas diferentes variando as condições de pirólise, utilizando um nível de 24% de carga em massa. As biomassas selecionadas para essa pesquisa foram resíduos de madeira de pinus de aterros sanitários, lodo de esgoto e cama de frango, sendo a primeira biomassa utilizada para fabricação de 4 tipos de biochars. Os dois primeiros biochar foram feitos a partir da biomassas de madeira de pinus e foram tratados termicamente a uma temperatura de 350 e 900°C respectivamente, mantidos por 60 minutos em retenção, o segundo conjunto de biochar a base de madeira de pinus foi tratada com as temperaturas de 420 e 470 °C com um tempo de retenção de 10 minutos, o biochar feito a partir de lodo de esgoto foi tratado com 680 °C e 10 minutos de retenção, e por último, a cama de frango foi tratada a 450 °C com tempo de residência de 20 minutos. Alguns testes foram realizados para analisar esses materiais, dentre eles foi realizado FTIR, cristalografia de raios-x (DRX), calorimetria de varredura diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), ensaios de tração, flexão, e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de FTIR exaltou que os biochar tratados a 900 e 350, tratamento feito para biomassa de madeira de pinus, careciam de grupos funcionais de superfície. O DRX mostrou que os biochars possuíam estrutura amorfa, sendo o de lodo de esgoto o que mais apresentou fases cristalinas, evidenciando que tal aumento da cristalinidade é devido a quantidade de mineral orgânico presente na matéria prima. Com as imagens obtidas com o uso do MEV detectou-se a infiltração de polipropileno nos poros do biochar e uma boa dispersão dele em geral na maioria dos compósitos. Outro fator importante observado na pesquisa foi que conteúdos de carbono, minerais e área de superfície do biochar foram atrelados a melhores propriedades mecânicas como tração e módulos nos compósitos. Além disso, compósitos de biochar com alto teor de minerais à base de CaCO_3 apresentaram uma menor taxa de liberação de calor em comparação aos outros compósitos, sendo este compósito o de biochar de cama de frango. Os autores também relatam que adição de biochar não alterou a estrutura cristalina do polipropileno e que as partículas de biochar e madeira elevaram a temperatura de cristalização

do PP nos compósitos devido a agentes nucleantes. De modo geral, a adição de biochar aos compósitos aumentou o módulo de tração dos materiais, em exceção para o tratamento de 420 e 470 °C de madeira de pinus que apresentaram resultados similares ao material de Controle para resistência a tração, este resultado foi atrelado à área de superfície muito baixa e ausência de mineral inorgânico nestes biochar, apesar do aumento de modo geral nas propriedades mecânicas foi visto que o biochar diminuiu o alongamento percentual de ruptura dos compósitos e os valores de flexão, de forma que a dispersão não uniforme e os pequenos tamanhos de partícula resultaram em valores menores dos compósitos, com exceção para os resultados de flexão da biomassa de Cama de frango que apresentou um valor maior, a quantidade de CaCo₃ atuou como reforço adicional e promoveu a resistência necessária para deformação do PP, o que elevou tal valor.

Um outro estudo com resultados interessantes é a de Giorcelli et al. (2019), nesta pesquisa o biochar derivado da árvore Maple pirolisado em duas diferentes temperaturas (600 e 1000 °C) e com diferentes porcentagens (1%, 2%, 4% e 20%) foi usado como enchimento para preparar compósitos de resina Epóxi. Todas as amostras foram testadas mecanicamente e a partir disso os autores conseguiram definir a melhor porcentagem de biochar para determinado composto e evidenciaram que há quantidade de biochar utilizado tem influência nos resultados finais do material. A morfologia dos dois tipos de biochar foram estudadas antes dos ensaios mecânicos, pelas análises foi possível concluir que as duas morfologias se assemelhavam muito. Através da curva de tensão x deformação constata-se que os materiais com menores porcentagens (1%) não tiveram alterações em relação a fragilidade da matriz enquanto que os materiais com maiores porcentagens (2-4%) obtiveram resultados em que o comportamento da resina se transformou de quebradiço para dúctil e teores maiores (20%) tiveram um comportamento de semi-frágil. Em relação a resistência a tração final, os melhores resultados foram obtidos para porcentagens de 1% de biochar, tendo um aumento de 63%. O aumento da rigidez (módulo de Young) também teve um aumento significativo para as porcentagens de 1%, aumentando 63% e 50% para o biochar tratado a 600 °C e biochar tratado a 1000 °C, respectivamente, em todos os casos de adição de biochar obteve-se um aumento no módulo de Young. Os valores de resiliência também obtiveram uma melhora para concentrações de 1%, tendo destaque para o biochar de 1000°C, o mesmo apresentou um valor de 100% de aumento, ao passo que o biochar de 600 °C apresentou um aumento de 23%, outras porcentagens de biochar não afetaram consideravelmente os valores de resiliência. Por fim, na resistência a tração os resultados obtidos mostraram que concentrações de 2% foram as que tiveram um maior aumento em relação as outras, a adição de 1% também teve um aumento, no entanto

menor que do em comparação a de 2%, concentrações maiores que 2% tiveram um menor valor devido a mudança de comportamento do material de frágil para semi frágil. Dessa forma, os autores concluíram que um impacto máximo nas propriedades ocorre para amostras que continham 1% em peso de biochar, enquanto que a variação da concentração de 3-4% de biochar não foram muito eficazes. Além disso, os materiais que tiveram adicionados a porcentagem de 2% em peso de biochar tiveram um destaque em relação ao comportamento do material, fazendo com que ele se transforma-se de frágil para dúctil, sendo a melhor opção por apresentar uma melhoria em quase todos os testes mecânicos realizados.

Uma pesquisa que avaliou a adição de biochar como reforço em polipropileno foi a de Alghyama et al. (2021), neste estudo as amostras de biochar foram preparadas a partir de resíduos de tamareiras usando diferentes temperaturas, de 300 a 700 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min e tempo de residência de 4 h para fabricar compósitos de PP e biochar, contendo de 5 a 20% de reforço em peso de biochar, por meio da técnica de processamento por fusão, a matriz polimérica utilizada foi a de homopolímero isotático de polipropileno. Foram realizadas diversas análises dos compósitos e os resultados obtidos através da técnica DSC demonstraram que a adição de biochar à matriz do PP provocou uma alteração na temperatura de cristalização, o que indica uma melhoria geral no processo de cristalização. Adicionalmente, foi constatado que a taxa de nucleação dos compósitos aumentou significativamente com a presença do biochar, ou seja, as partículas de biochar serviram como agentes de nucleação. O mesmo trabalho evidencia a partir dos resultados de TGA que o uso de biochar como reforço à matriz PP aumenta a estabilidade térmica e atrasa o início da decomposição e da degradação dos compósitos testados. Os resultados dos ensaios mecânicos dessa pesquisa apresentaram maiores valores para o módulo de elasticidade dos compósitos à medida que a temperatura de pirólise aumentava. As superfícies fraturadas dos compósitos preparados com biochar obtidos em temperaturas mais altas apresentavam uma adesão interfacial relativamente melhor entre a carga e matriz em comparação aos compósitos preparados com biochar em temperaturas mais baixas, ou seja, os compósitos obtidos com biochar em temperaturas mais altas tinham menor efeito de arrancamento devido as interações de interface atreladas a uma grande área de superfície e a estrutura porosa do biochar.

Por fim, analisando os resultados dessas pesquisas é possível perceber o potencial que o biochar apresenta como reforço em materiais compósitos. Apesar de haver pesquisas sobre a utilização desse produto como reforço em materiais compósitos, não há pesquisas que mostrem a influência dele em materiais reciclados e a utilização de casca de café para este fim. Portanto,

este trabalho visa estudar o potencial do biochar de casca de café como reforço em materiais compósitos utilizando polímeros reciclados como matriz.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho evidencia o impacto que resíduos causam ao meio ambiente quando descartados incorretamente e também mostra maneiras de aproveitá-los. Através dessa pesquisa foi possível perceber que a quantidade de resíduos gerados no país está em uma situação preocupante. A pirólise é uma tecnologia que pode ser usada para transformar resíduos orgânicos em produtos úteis, como o biochar, em paralelo a essa tecnologia, os compósitos se tornam uma excelente alternativa para o reaproveitamento de materiais. Dessa forma, esse estudo evidência que o uso do biochar como reforço em materiais compósitos se torna uma excelente opção comercial, uma vez que há abundância de recursos disponíveis e uma grande variabilidade de biomassas para tal utilização, o mesmo ocorre para a utilização de polipropileno como matriz, tendo em vista a grande demanda que tal produto tem na economia atual.

Como não há estudos na literatura que retratem o comportamento da matriz de polipropileno reciclada pós consumo perante a incorporação de biochar de casca de café como reforço, ou das propriedades do biochar produzido a partir da casca de café, esse estudo se torna primordial nesta área. Assim, fica claro a importância dessa pesquisa, pois, ao compreender o comportamento do polipropileno reciclado frente a adição de biochar, é possível identificar os fatores que contribuem para alcançar as propriedades desejadas, o que irá refletir na possibilidade de otimização de processos e retorno desses resíduos ao comércio.

Com isso, pode-se afirmar que esta pesquisa apresenta uma abordagem sustentável tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Os produtos utilizados foram reaproveitados e estudados com o objetivo de restaurá-los para o mercado, o que demonstra uma preocupação com a utilização consciente dos recursos naturais e financeiros. Dessa forma, é possível concluir que o estudo da utilização de materiais modificados termicamente para reforçar matrizes poliméricas recicladas é uma área de pesquisa promissora, capaz de trazer benefícios significativos. Essa pesquisa pode contribuir para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas e menor impacto ambiental, além de incentivar práticas sustentáveis na indústria e no mercado em geral.

4. REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. (2021). Perfil 2021: As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil. *Associação Brasileira Da Indústria Do Plástico*, 6. www.abiplast.org.br
- Abou Rjeily, M., Gennequin, C., Pron, H., Abi-Aad, E., & Randrianalisoa, J. H. (2021). Pyrolysis-catalytic upgrading of bio-oil and pyrolysis-catalytic steam reforming of biogas: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 4, pp. 2825–2872). <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01190-2>
- Acchar, W., Dultra, E. J. V., & Segadães, A. M. (2013). Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science*, 75–76, 141–147. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2013.03.009>
- Alberto Lopes, J., Tsochatzis, E. D., Robouch, P., & Hoekstra, E. (2019). Influence of pre-heating of food contact polypropylene cups on its physical structure and on the migration of additives. *Food Packaging and Shelf Life*, 20(March), 100305. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100305>
- Alghyamah, A. A., Yagoub Elnour, A., Shaikh, H., Haider, S., Manjaly Poulouse, A., Al-Zahrani, S. M., Almasry, W. A., & Young Park, S. (2021). Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability. *Journal of King Saud University - Science*, 33(4), 101409. <https://doi.org/10.1016/J.JKSUS.2021.101409>
- Azeta, O., Ayeni, A. O., Agboola, O., & Elehinafe, F. B. (2021). A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. *Scientific African*, 13, e00909. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00909>
- Baniasadi, M., Xu, Z., Moreno, S., Daryadel, S., Cai, J., Naraghi, M., & Minary-Jolandan, M. (2017). Effect of thermomechanical post-processing on chain orientation and crystallinity of electrospun P(VDF-TrFE) nanofibers. *Polymer*, 118, 223–235. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.079>
- Baqueta, M. R., Do Prado Silva, J. T., Moya Moreira, T. F., Canesin, E. A., Gonçalves, O. H., Dos Santos, A. R., Coqueiro, A., Demczuk Jr, B., & Leimann, F. V. (2017). Extração e caracterização de compostos do resíduo vegetal casca de café. *Brazilian Journal of Food Research*, 8(2), 68. <https://doi.org/10.3895/rebrapa.v8n2.6887>
- Castilla-Caballero, D., Barraza-Burgos, J., Gunasekaran, S., Roa-Espinosa, A., Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., Hernández-Ramírez, A., & Vázquez-Rodríguez, S. (2020). Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis. *Data in Brief*, 28, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104855>
- Chala, B., Oechsner, H., Latif, S., & Müller, J. (2018). Biogas potential of coffee processing waste in Ethiopia. *Sustainability (Switzerland)*, 10(8), 1–14. <https://doi.org/10.3390/su10082678>
- Companhia Nacional de Abastecimento - (CONAB). (2023). Acompanhamento da Safra Brasileira - CAFÉ. *Observatório Agrícola*, 2(4), 1–60.
- Cui, L., Yin, C., Chen, T., Quan, G., Ippolito, J. A., Liu, B., Yan, J., Ding, C., Hussain, Q., & Umer, M. (2019). Remediation of organic halogen- contaminated wetland soils using biochar. *Science of The Total Environment*, 696, 134087. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134087>
- Dal-Bó, V., Lira, T., Arrieche, L., & Bacelos, M. (2019). Process synthesis for coffee husks to energy using hierarchical approaches. *Renewable Energy*, 142, 195–206. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.04.089>

- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of The Total Environment*, 512–513, 326–336. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.01.063>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2016a). Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties. *Waste Management*, 49, 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2016b). Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties. *Waste Management*, 49, 560–570. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2015.12.007>
- Dostálová, D., Kafka, V., Vokoun, D. *et al.* Propriedades termomecânicas de compósitos leves à base de polipropileno modelados em mesoescala. *J. of Materi Eng and Perform* 26 , 5166–5172 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2967-1>
- Dumont, M., Bruna, D. A., & Souza, L. V. (2016). *Compósito de matriz de polipropileno reforçado com nanotubo de carbono na indústria automobilística.*
- Elnour, A. Y., Alghyamah, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., & Al-Wabel, M. I. (2019). Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(6), 7–9. <https://doi.org/10.3390/app9061149>
- Esquivel, P., & Jiménez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46(2), 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>
- Fan, Leifa *et al.* 2003. “CULTIVATION OF PLEUROTUS MUSHROOMS ON BRAZILIAN COFFEE HUSK AND EFFECTS OF CAFFEINE AND TANNIC ACID.”
- Figueiredo, R. A. (2011). *Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura.* 126.
- Friso, V. R., Silva, J. C. R. P., Landim, P. C., & Paschoarelli, L. C. (2015). Ergonomic Analysis of Visual and Tactile Information of Materials Used in the Manufacture of Toys. *Procedia Manufacturing*, 3(Ahfe), 6161–6168. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.908>
- Gaudêncio, G. S., & Souza, W. B. de. (2015). *Engenharia dos Polímeros - Tipos de Aditivos, Propriedades e Aplicações* (Érica (ed.); 1 ed.). <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788536520483>
- Gijsman, P., & Fiorio, R. (2023). Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polypropylene (PP) and the implications for its recyclability. *Polymer Degradation and Stability*, 208(January), 110260. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110260>
- Giorcelli, M., Khan, A., Pugno, N. M., Rosso, C., & Tagliaferro, A. (2019). Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties. *Biomass and Bioenergy*, 120(November 2018), 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.036>
- Guo, Z., Poot, A. A., & Grijpma, D. W. (2021). Advanced polymer-based composites and structures for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 149, 110388. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2021.110388>
- Hahladakis, J. N., Iacovidou, E., & Gerassimidou, S. (2020). Plastic waste in a circular economy. *Plastic Waste and Recycling*, 481–512. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00019-0>
- Hoseini, M., Cocco, S., Casucci, C., Cardelli, V., & Corti, G. (2021). Coffee by-products derived resources. A review. *Biomass and Bioenergy*, 148(August 2020), 106009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106009>
- Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer

- composite materials: A comprehensive review. *Composite Structures*, 262, 113640. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2021.113640>
- Huang, K. T., Chueh, C. C., & Chen, W. C. (2021). Recent advance in renewable materials and green processes for optoelectronic applications. *Materials Today Sustainability*, 11–12, 100057. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100057>
- Huang, S., Fu, Q., Yan, L., & Kasal, B. (2021). Characterization of interfacial properties between fibre and polymer matrix in composite materials – A critical review. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 1441–1484. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.076>
- Ikram, S., Das, O., & Bhattacharyya, D. (2016). A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.010>
- Ippolito, J. A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J. M., Fuertes-Mendizabal, T., Cayuela, M. L., Sigua, G., Novak, J., Spokas, K., & Borchard, N. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2(4), 421–438. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00067-x>
- Islam, M. J., & Shahjalal, M. (2021). Effect of polypropylene plastic on concrete properties as a partial replacement of stone and brick aggregate. *Case Studies in Construction Materials*, 15(July), e00627. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00627>
- Jeon, J. M., Park, S. J., Choi, T. R., Park, J. H., Yang, Y. H., & Yoon, J. J. (2021). Biodegradation of polyethylene and polypropylene by *Lysinibacillus* species JY0216 isolated from soil grove. *Polymer Degradation and Stability*, 191, 109662. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109662>
- Jiang, B., Kauffman, A. E., Li, L., Mcfee, W., Cai, B., Weinstein, J., Lead, J. R., Chatterjee, S., Scott, G. I., & Xiao, S. (n.d.). *Health impacts of environmental contamination of micro-and nanoplastics: a review*. <https://doi.org/10.1186/s12199-020-00870-9>
- João Arthur Antonangelo, Hailin Zhang, X. S. & A. K. (2019). Physicochemical properties and morphology of biochars as affected by feedstock sources and pyrolysis temperatures. *Biochar 1*, 325–336. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00028-z>
- K N, Yogalakshmi, Poornima Devi T, Sivashanmugam P, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Sunita Varjani, S. AdishKumar, Gopalakrishnan Kumar, and Rajesh Banu J. 2022. “Lignocellulosic Biomass-Based Pyrolysis: A Comprehensive Review.” *Chemosphere* 286(P2):131824. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131824.
- Koosha, M., Ebrahimi, N., Jahani, Y., & Sajjadi, S. A. S. (2011). Degradation kinetics of electron beam irradiated poly(propylene-co-ethylene) heterophasic copolymer. *Radiation Physics and Chemistry*, 80(7), 810–816. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2011.03.013>
- Kulandaivelu, V., & Bhat, R. (2012). Changes in the physico-chemical and biological quality attributes of soil following amendment with untreated coffee processing wastewater. *European Journal of Soil Biology*, 50, 39–43. <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2011.11.011>
- Lens-Pechakova, L. S. (2021). Recent studies on enzyme-catalysed recycling and biodegradation of synthetic polymers. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4(3), 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.005>
- Levy Neto, Flávio; Pardini, L. C. (2016). *Compósitos estruturais: Ciência e Tecnologia* (2016. Editora Blucher (ed.)).
- Lima, F. S., Gomes, T. C. F., & Moraes, J. C. B. (2023). Effect of coffee husk ash as alkaline activator in one-part alkali-activated binder. *Construction and Building Materials*,

- 362(November 2022), 129799. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129799>
- Liwarska-Bizukojc, E. (2021). Effect of (bio)plastics on soil environment: A review. *Science of the Total Environment*, 795, 148889. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148889>
- Lopes, E. de C. D. N. F. R. S. (2014). *Polímeros - Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades* (Editora Saraiva (ed.); □□□□□□).
- Manfra, L., Marengo, V., Libralato, G., Costantini, M., De Falco, F., & Cocca, M. (2021). Biodegradable polymers: A real opportunity to solve marine plastic pollution? *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125763. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.125763>
- Mendes, J. F., Castro, L. S., Corrêa, A. C., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., & Mendes, R. F. (2021). Effects of short fibers and processing additives on HDPE composites properties reinforced with Pinus and Eucalyptus fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(15), 1–15. <https://doi.org/10.1002/app.50178>
- Miguel, J. P., Pachekoski, W. M., & Dantas, J. (2010). *Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco , Carbonato de Cálcio e Talco*. 69.
- Mohammed, M., Rahman, R., Mohammed, A. M., Betar, B. O., Osman, A. F., Adam, T., Dahham, O. S., & Gopinath, S. C. B. (2022). Improving hydrophobicity and compatibility between kenaf fiber and polymer composite by surface treatment with inorganic nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11), 104233. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104233>
- Munirwan, R. P., Mohd Taib, A., Taha, M. R., Abd Rahman, N., & Munirwansyah, M. (2022). Utilization of coffee husk ash for soil stabilization: A systematic review. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 128, 103252.
- Murthy, P. S., & Madhava Naidu, M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>
- Naveed Ahmed Qambrania, Md. Mukhlesur Rahmana ,Seunggun Won, Soomin Shim, C. R. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review - ScienceDirect. *Volume 79*, 255–273. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117306937>
- Nguyen, H.-L., Tran, T. H., Hao, L. T., Jeon, H., Koo, J. M., Shin, G., Hwang, D. S., Hwang, S. Y., Park, J., & Oh, D. X. (2021). Biorenewable, transparent, and oxygen/moisture barrier nanocellulose/nanochitin-based coating on polypropylene for food packaging applications. *Carbohydrate Polymers*, 271, 118421. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118421>
- Novak, J. M., Ippolito, J. A., Watts, D. W., Sigua, G. C., Ducey, T. F., & Johnson, M. G. (2019). Biochar compost blends facilitate switchgrass growth in mine soils by reducing Cd and Zn bioavailability. *Biochar*, 1(1), 97–114. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00004-7>
- Oliveira, P. R., May, M., Kilchert, S., Ávila de Oliveira, L., Panzera, T. H., Placet, V., Scarpa, F., & Hiermaier, S. (2021). Eco-friendly panels made of autoclaved flax composites and upcycled bottle caps core: experimental and numerical analysis. *Composites Part C: Open Access*, 4(November 2020), 100114. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100114>
- Omar, S., Yang, Y., & Wang, J. (2021). *A review on catalytic & non-catalytic bio-oil upgrading in supercritical fluids*. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1933-x>
- Paiva, R., Wrona, M., Nerín, C., Bertochi Veroneze, I., Gavril, G. L., & Andrea Cruz, S. (2021). Importance of profile of volatile and off-odors compounds from different recycled polypropylene used for food applications. *Food Chemistry*, 350, 129250. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.129250>

- Pattanayak, S., Hauchhum, L., Loha, C., Sailo, L., & Mishra, L. (2021). Experimental investigation on pyrolysis kinetics, reaction mechanisms and thermodynamic parameters of biomass and tar in N₂ atmosphere. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 48, 101632. <https://doi.org/10.1016/J.SETA.2021.101632>
- Polidoro, A. dos S., Scapin, E., Lazzari, E., Silva, A. N., dos Santos, A. L., Caramão, E. B., & Jacques, R. A. (2018). Valorization of coffee silverskin industrial waste by pyrolysis: From optimization of bio-oil production to chemical characterization by GC × GC/qMS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129(December 2017), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.005>
- Rajak, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R., & Pruncu, C. I. (2019). Recent progress of reinforcement materials: A comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6354–6374. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>
- Reinhardt, Samson Ayele Bekalo, H.-W. (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. *Mater Struct* 43, 1049–1060. <https://doi.org/10.1617/s11527-009-9565-0>
- Rombel, A., Krasucka, P., & Oleszczuk, P. (2022). Sustainable biochar-based soil fertilizers and amendments as a new trend in biochar research. *Science of the Total Environment*, 816, 151588. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151588>
- Rosli, NA, Ahmad, I. (2021). Propriedades Mecânicas de Plásticos Reciclados. Em: Parameswaranpillai, J., Mavinkere Rangappa, S., Gulihonnehalli Rajkumar, A., Siengchin, S. (eds) Desenvolvimentos recentes em reciclagem de plástico. *Ciência e Tecnologia de Compósitos*. Springer, Singapura. https://doi.org/10.1007/978-981-16-3627-1_11
- Sabogal-Otálora, A. M., Palomo-Hernández, L. F., & Piñeros-Castro, Y. (2022). Sugar production from husk coffee using combined pretreatments. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108966. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108966>
- Santos, E. de C. D. N. L. J. dos. (2015). *Termoplásticos - Estruturas, Propriedades e Aplicações* (Editora Saraiva (ed.); 1. ed).
- Shemekite, F., Gómez-Brandón, M., Franke-Whittle, I. H., Praehauser, B., Insam, H., & Assefa, F. (2014). Coffee husk composting: An investigation of the process using molecular and non-molecular tools. *Waste Management*, 34(3), 642–652. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.010>
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., Smernik, R., Das, O., Farid, M., & Gao, W. (2015). A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. In *Science of the Total Environment* (Vols. 512–513, pp. 495–505). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.068>
- Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Vivekanandhan, S. (2020). Biochar as Sustainable Reinforcement for Polymer Composites. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* (Issue i). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11290-1>
- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.12.054>
- WILLIAN D. CALLISTER, J., & DAVID G. RETHWISCH. (2018). Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. In *Ciência e engenharia de materiais* (p. 1014).
- Zhang, Q., Khan, M. U., Lin, X., Cai, H., & Lei, H. (2019). Temperature varied biochar as a

reinforcing filler for high-density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 175(July), 107151. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107151>

Zia, K. M., Akram, N., Tabasum, S., Noreen, A., & Akbar, M. U. (2021). Economic and environmental concerns of bio-based polymers processing. *Processing Technology for Bio-Based Polymers*, 239–254. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85772-7.00009-4>

CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E BIOCHAR DE CASCA DE CAFÉ.

RESUMO

Embora tenha havido alguns estudos sobre a utilização do polipropileno (PP) na síntese de compósitos, há poucos estudos sobre a sua combinação com biochar. Além disso, não existem estudos que explorem a utilização de biochar produzido a partir da casca de café em conjunto com PP reciclado para a produção de compósitos. Considerando que esses materiais são facilmente encontrados no mercado e apresentam baixo custo, essa linha de pesquisa apresenta grande potencial para futuras aplicações. Dessa maneira, essa pesquisa teve como objetivo investigar o efeito da utilização de biochar como material de reforço em compósitos produzidos com PP reciclado. Para isso, foram produzidos compósitos utilizando PP de tampas de garrafa PET, reforçados com biochar de casca de café produzidos em diferentes níveis de temperaturas (450 e 500°C) e concentrações (0, 20 e 30%). A mistura dos materiais foi realizada pelo processo de extrusão, posteriormente os pellets obtidos foram prensados para obtenção das amostras. Os compósitos foram caracterizados pelas técnicas de termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), ângulo de contato, transformada de Fourier (FTIR), difração de raios x (DRX), ensaio físico (densidade), ensaios mecânicos (flexão e tração) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), afim de avaliar se houve melhoras nas propriedades do polipropileno reciclado com a adição de biochar e evidenciar quais características do biochar foram responsáveis por isso. Os resultados gerais desta pesquisa mostraram que a adição de biochar ao PP levou a um aumento da estabilidade térmica dos compósitos. Entretanto, observou-se que essa adição não gerou novos grupos químicos na matriz polimérica e reduziu a fração cristalina em todas as amostras devido à estrutura amorfa do biochar. Além disso, adição de biochar levou a uma redução na densidade dos compósitos, bem como na entalpia de fusão e cristalização. Como consequência, houve uma redução nas propriedades mecânicas dos compósitos, com exceção do módulo elástico, que não apresentou diferença estatisticamente significativa. A análise de tenacidade foi a única que apresentou diferença estatística entre as amostras, havendo redução à medida que se adicionava biochar à matriz e aumentava sua temperatura de pirólise. O MEV confirmou que as partículas de biochar não aderiram adequadamente ao PP reciclado devido à falta de ligações químicas e físicas entre esses materiais.

Palavras chave: Sustentabilidade, Resíduos lignocelulósicos, Reforço, Reciclagem, Processamento.

1. INTRODUÇÃO

Tem-se buscado formas para desenvolver projetos e produtos que sejam mais sustentáveis, pois com o aumento da população e o crescente número de empresas ao redor do mundo, a geração de resíduos é um fator preocupante ao que se tange a sustentabilidade ambiental. Filho et al. (2012) afirmam que a recuperação ou a reutilização desses resíduos podem auxiliar em diversas questões, como por exemplo questões relacionadas ao impacto desses resíduos no meio ambiente, além de possibilitar que os produtos tenham novamente um valor econômico.

Para que haja uma economia circular, o polímero precisa ser reciclado várias vezes, entretanto, esse reprocessamento causa severa consequência nas propriedades físicas e mecânicas do material, como cisão da cadeia polimérica, devido ao estresse térmico e mecânico, oxidação, contaminação e alterações na composição dos aditivos (BUNJES et al., 2022), isso ocorre pois o material é exposto a múltiplos processos de extrusão, sujeitando-se a altas forças de cisalhamento e altas temperaturas em uma atmosfera limitada em oxigênio (MOHAMMED et al., 2022), conseqüentemente, a perda de propriedades no polímero reflete no descarte desses materiais.

O polímero Polipropileno (PP) está entre uma das resinas mais utilizadas, devido a gama de aplicações que ele proporciona, pois apresenta propriedades vantajosas para produção, tais como tenacidade, tensão e resistência a flexão (GIJSMAN;FIORIO, 2023), em razão deste fato, o polipropileno apresenta a maior parte nas frações de resíduos municipais (SAIKRISHNAN et al., 2020).

O modelo *take-make-use*- apresenta um conceito de economia linear e prediz que o ciclo de vida do Polipropileno inclui apenas uma etapa de processamento e uma de uso, antes de ser descartado, todavia, há uma necessidade social e industrial de reciclar esses polímeros por meio de processos que possibilitem que a vida útil do material seja prolongada. Esta necessidade em paralelo com a economia circular faz com que haja uma redução de poluição plástica. No entanto, apesar desses materiais passarem por diversos ciclos para reuso, é criada certa sensibilidade dos reciclados em comparação a resina virgem, de forma que haja um limite de reprocessamento para que o material mantenha as características ditas adequadas para uso comercial (GIJSMAN; FIORIO, 2023), ou seja, isso faz com que a geração de resíduos seja apenas postergada, mas não evitada.

Filho et al. (2012) relatam em sua pesquisa que há uma valorização da junção de materiais alternativos incorporados com resíduos. Junção que possibilita a criação um novo

produto com qualidade e potencial para reduzir os impactos ambientais, de forma que o material utilizado como reforço ou enchimento é adicionado a outro material, dito como matriz, para melhora de suas propriedades. Dessa maneira, a utilização de polipropileno reciclado como matriz tem potencial para a produção de materiais compósitos, possuindo um baixo custo e alta disponibilidade no mercado.

Fica evidente que o desenvolvimento de materiais inovadores e renováveis deve ser pensado, de forma que diferentes matérias-primas possam se adaptar ao processo, obtendo um produto final que consiga satisfazer as demandas do mercado e reduzir os impactos ambientais. Dessa forma, a utilização de biomassa como reforço é uma excelente alternativa para tal demanda, pois proporciona diferentes fontes para obtenção. O biochar é um material rico em carbono obtido a partir do tratamento térmico de biomassa (DAS et al., 2016), dependendo da aplicação, sua utilização pode trazer mais benefícios do que as fibras naturais, tendo em vista que suas propriedades podem ser adaptadas para melhor compatibilidade com a matriz polimérica (FU et al. 2008). Dessa forma, tal material se encaixa perfeitamente no paradigma retratado.

Ao se tratar de polímeros termoplásticos, o biochar apresenta grande vantagem em comparação a outros materiais de reforço, isso acontece pois o tratamento térmico deste material possibilita que o polímero se torne mais estável termicamente, além disso, biochar apresenta uma baixa densidade, tem baixo custo e proporciona sustentabilidade a longo prazo, tendo em vista que a sua utilização reduz a quantidade de resíduos dispostos no meio ambiente (MOHAMMED et al., 2022). O uso de biochar como reforço na fabricação de compósitos poliméricos já foi avaliado com alguns tipos de biomassas, como choupo (ZHANG et al., 2019), resíduo de tamareira (POULOSE et al., 2018) e árvore de bordo (GIORCELLI et al., 2019), evidenciando que a sua capacidade como reforço em compósitos está diretamente relacionada com as propriedades estruturais apresentadas por ele.

A casca de café é encontrada com abundância no Brasil, o que deslumbra a possibilidade de transforma-la em biochar para utiliza-lo como reforço em material compósito. No ano de 2023 a produção de café prevista é de 3.296,64 toneladas (Companhia Nacional de Abastecimento - (CONAB), 2023), sabe-se que no beneficiamento dos grãos é gerado aproximadamente 50% de resíduos (BAQUETA et al., 2017), sendo o maior deles a casca de café. Dessa forma, estima-se a partir desse valor que serão geradas aproximadamente 1.648,32 toneladas de resíduos para o ano de 2023. Tais valores evidenciam a necessidade de estudar formas de reaproveitar este resíduo.

O processamento do biochar tem forte influência em suas características finais, de forma que as propriedades do biochar são dependentes da biomassa utilizada (DAS et al., 2022), da temperatura de pirólise (BALMUK et al. 2023), do tempo de residência (SHANMUGAN et al., 2022) e da velocidade utilizada na pirólise (ANDRZEJEWSKI et al., 2022), ou seja, esses parâmetros refletem como as propriedades desses materiais são dependentes da evolução estrutural durante seu processo de produção, fazendo necessário o estudo de suas propriedades para avaliar o seu efeito em uma matriz polimérica.

Apesar de haver estudos sobre a utilização de Polipropileno para síntese de compósitos (DUMONT et al., 2016, KIM et al., 2021, MAHESH et al., 2021), há poucos estudos desse material com biochar (ELNOUR et al. 2019, ALGHYMAH et al. 2021). Além disso, não há estudos com biochar produzido a partir da casca de café em junção com PP reciclado para a formulação de um compósito. Dessa forma, como esses materiais possuem um baixo custo e alta disponibilidade no mercado, essa pesquisa se torna promissora para futuras aplicações, já que a utilização apropriada desses materiais pode resultar em redução de descarte de resíduos e valorizar a economia Brasileira. Portanto, essa pesquisa teve como objetivo investigar o efeito da utilização de biochar, obtido em diferentes temperaturas de pirolise, como material de reforço em compósitos produzidos com polipropileno reciclado

2. MATERIAL E MÉTODOS

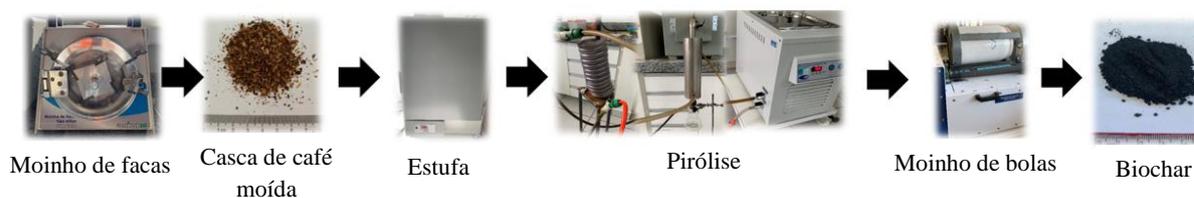
Para a produção dos compósitos foi utilizado biochar de casca de café e polipropileno reciclado. A casca de café foi coletada em uma fazenda em Santo Antônio do Amparo, Estado de Minas Gerais, Brasil e o polímero foi comprado em um projeto social do Parque São Francisco de coleta de tampinhas de garrafa PET da cidade de Lavras, Estado de Minas Gerais, Brasil.

2.1 Produção do biochar

A casca de café foi processada no moinho de facas (Willey, SL-31), com peneira de abertura de 30 mesh e posteriormente seca em estufa (Lucadema) em uma temperatura de 103°C por 24 horas antes da pirólise. Após o processamento do resíduo realizou-se a pirólise para produção do biochar. Os biochars foram produzidos em temperaturas finais de pirólise de 450 e 500°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de residência de 60 minutos. Após realizada a pirolise foi utilizado o moinho de bolas horizontal (CFW300) para uniformizar o tamanho do biochar, o moinho continha 20 esferas de Alumina (Al₂O₃) pequenas (14.18 mm), 56 esferas médias (20.16 mm) e 32 esferas grandes (26.23 mm), o tempo de moagem foi de 30

minutos e a velocidade de 500 rpm, a peneira utilizada para classificação do material foi de 10 mesh. A Figura 1 mostra o processo realizado e os equipamentos utilizados.

Figura 1 – Fluxograma da obtenção de biochar.



Fonte: Do autor (2023).

2.2 Produção dos compósitos

A fabricação dos compósitos se baseou no processo de extrusão. As amostras foram misturadas por fusão por uma extrusora de parafuso duplo co-rotativa ($L / D = 40$, SJSJL-20, Nz Philpolymer Ltd, São Paulo, Brasil). A proporção de biochar e polipropileno utilizados para a fabricação dos compósitos se encontra na Tabela 1. Sendo o Controle referente a amostra contendo apenas PP reciclado, T450_20 e T500_20 compósitos com 20% de reforço de biochar tratado a 450 e 500°C, respectivamente, enquanto que as amostras T450_30 e T500_30 são referentes aos compósitos com 30% de biochar tratado a 450 e 500°C, respectivamente.

Tabela 1 – Proporção de biochar utilizados para extrusão.

Material	Polipropileno (g)	Biochar 450 °C	Biochar 500 °C
Controle	1100 g	0	0
T450_20	880 g	220 g (20%)	0
T500_20	880 g	0	220g (20%)
T450_30	770 g	330g (30%)	0
T500_30	770 g	0	330 g (30%)

A velocidade de rotação da extrusora foi de 100 rpm e o perfil de temperatura (do alimentador para a matriz) do processo foi de 165, 170, 170, 180, 180, 190 e 190°C na entrada e nas seis zonas, respectivamente. Posteriormente a essa atividade, as amostras foram processadas por um picador de maneira que fossem gerados pellets, sendo estes secos por 3 horas em uma temperatura de 45°C em estufa, com o intuito de retirar a umidade do material. A Figura 2 apresenta o processo de fabricação dos compósitos, mostrando desde os equipamentos utilizados até os corpos de provas obtidos.

Figura 2 – Processo de produção dos compósitos.



Fonte: Do autor (2023).

Os corpos de prova foram produzidos mediante ciclo de prensagem, para este procedimento foi utilizado uma prensa com controle de temperatura e pressão. A Figura 2 também representa o processo descrito para obtenção dos corpos de prova, de forma que esta produção teve início a partir do preenchimento do molde de aço vazado com os pellets extrudados, após o preenchimento, o molde foi colocado no equipamento entre duas películas de poliéster e duas placas metálicas. As películas foram utilizadas com o intuito de evitar o contato entre a placa metálica e o material prevenindo que este gruda-se no molde, além disso, as placas foram usadas para manter os corpos de prova com uma espessura regular. Após o molde ser totalmente preenchido, o conjunto foi levado ao equipamento, que já se encontrava pré-aquecido a uma temperatura de 180°C, e submetido as cargas de 1 tonelada por 3 minutos, 1,5 toneladas por 1,5 minutos, e 2 toneladas por 2 minutos, houve um intervalo de dez segundos entre as mudanças de cargas, os dados escolhidos para o procedimento foram referenciados a partir do trabalho de Korol et al. (2015). Por fim, retirou-se o conjunto da prensa e encerrou-se o ciclo de prensagem. Após resfriado, os corpos de prova foram retirados do molde de aço.

2.3 Caracterização dos materiais e compósitos

2.3.1 Análises térmicas

Conhecer a estabilidade térmica de um produto que contém polímero é de grande importância para compreender as propriedades de processamento desse material e consequentemente entender como esse material pode ser trabalhado e em quais fins ele pode ser aplicado. Os perfis de degradação térmica das amostras foram obtidos pelo equipamento TGA Q500 (TA Instruments, Estados Unidos), utilizando uma temperatura de 25 a 600 °C a 10 °C min⁻¹, em atmosfera de oxigênio, a panela de alumínio foi preenchida com

aproximadamente 6 mg da amostra composta.

A análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada usando um calorímetro de varredura diferencial (TA Instrument Q100, Estados Unidos) com dois ciclos de aquecimento de 30 a 200°C a uma taxa de 10° C.min⁻¹ e um ciclo de resfriamento intermediário variando de 200 a 30° C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. Para eliminar o histórico térmico dessas amostras foi necessário realizar o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento foi utilizado para analisar as transições de fase exotérmica e endotérmica dos materiais. A atmosfera de nitrogênio foi mantida constante a uma vazão de amostra de 50 cm³/min.

2.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

Para entender as reações químicas e interações que ocorrem nos compósitos como resultado da adição de diferentes porcentagens e tratamentos de biochar, foi realizado a técnica de FTIR. As medições foram obtidas usando um espectrofotômetro Vertex 70 (Bruker, Alemanha). Os espectros foram registrados de 4000 a 500 cm⁻¹ a uma taxa de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹, usando um módulo de refletância total atenuada (ATR).

2.3.3 Difração de Raio X - DRX

O efeito da adição de biochar sobre a cristalinidade dos compósitos foi analisado por meio de padrões de difração obtidos em um difratômetro de raios X XRD-6000 (Shimadzu, Kyoto, Japão). As medições foram realizadas de 5 a 40° (2θ) a 1°.min⁻¹. O índice de cristalinidade (IC) foi determinado com base nas áreas sob os picos cristalinos e amorfos deconvoluídos em Gauss, após a correção da linha de base, conforme os estudos de Ganapathy et al. (2019) e Silva et al. (2019). A fração cristalina (X_c) de todos os materiais foram calculadas através da seguinte equação:

$$X_c(\%) = \frac{\text{área cristalina}}{\text{área total}} 100 \quad (\text{Equação 1})$$

2.3.4 Ângulo de contato

As determinações do ângulo de contato foram realizadas com 5 réplicas, conforme ASTM D5725-10 (2010). O ângulo de contato foi determinado no equipamento CAM 101 Optical Medidor de ângulo de contato (KSV Instruments - Vastra Gotaland County, Suécia) equipado com uma câmera digital CCD KSV-5000, para realizar a análise utilizou a aplicação de água a superfície do material.

2.3.5 Ensaio mecânicos e físicos

As propriedades de tração e flexão dos compósitos foram medidas utilizando a máquina de ensaio universal Instron (São Paulo, Brasil), equipada com célula de carga 10 kN. O espaçamento entre apoios da máquina, sobre os quais foram posicionados os corpos de prova, assim como a velocidade de ensaio, foram aqueles estabelecidos pelas normas ASTM D-3039-17 (ASTM, 2017), para o ensaio de flexão, e ASTM D638-22 (ASTM, 2022) para o ensaio de tração. Para determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR) e módulo elástico (MOE), referente ao ensaio de flexão, foi utilizado a velocidade de ensaio de 35 mm/min, enquanto que para o limite resistência tração (LRT) e módulo elástico (MOE), referente ao ensaio de tração, utilizou-se 50mm/min para velocidade de ensaio.

Para a avaliação da resistência à tração e flexão dos compósitos foi utilizado 7 corpos de prova para cada tratamento, a partir dos resultados obtidos pelo ensaio foram plotados gráficos Força x Deslocamento para cada um dos corpos de prova ensaiados. No ensaio de flexão foi empregado para determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR) e módulo elástico (MOE) as seguintes equações:

$$MOR (MPa) = \frac{3 F_{m\acute{a}x} L}{2 b h^2} \quad (\text{Equação 2})$$

$$MOE (MPa) = \frac{\Delta F L^3}{4 b h^3 \Delta d} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que F_{max} é a carga máxima suportada pelo corpo de prova; L é o vão; b é a largura do corpo; h é a espessura do corpo de prova; ΔF é a diferença entre duas cargas na região elástica, em que, por convenção, é utilizado a região em 20 e 40% da F_{max} para efetuar o cálculo, e Δd é a diferença de deslocamento referente a essas duas cargas.

Para o ensaio de tração, foi utilizada as seguintes fórmulas para o cálculo do limite a resistência a tração e módulo elástico:

$$LRT (MPa) = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_{tr}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$MOE (MPa) = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \epsilon} = \frac{[(F_{40} - F_{20}) \div A]}{[(L_{40} - L_{20}) \div L_0]} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que F_{max} é referente a carga máxima suportada pelo corpo de prova e A_{tr} é referente a área transversal do corpo de prova, para LRT. Para o MOE, $\Delta \sigma$ é referente a tensão e $\Delta \epsilon$ a deformação, sendo utilizado por convenção as regiões de 20 e 40% da curva força x deslocamento.

Para obtenção dos valores de tenacidade foi gerado o gráfico Tensão x Deformação e calculado a área da curva de cada amostra.

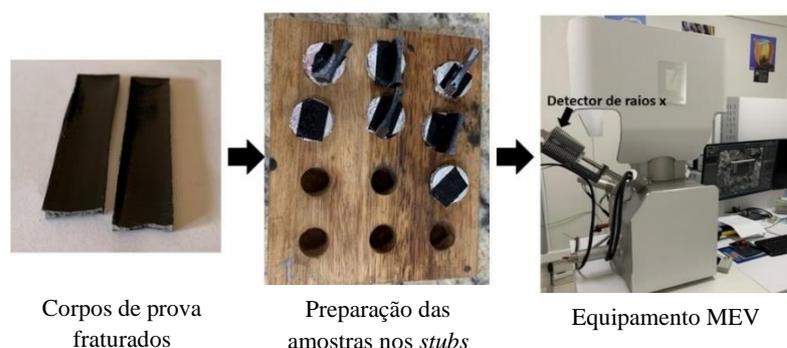
A densidade foi determinada conforme norma ASTM D792 – 20 (ASTM, 2020), para a determinação da densidade dos compósitos foi utilizado uma balança digital para obter a massa (m) e o volume (v) foi calculado pelas dimensões do corpo de prova, utilizando a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 5})$$

2.3.6 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

O biochar e a superfície de fratura das amostras de flexão foram avaliados através de microscopia eletrônica de Varredura (MEV), para o preparo das amostras foi escolhido a média de cada tratamento e posteriormente os tamanhos foram adequados utilizando uma tesoura, estes foram posicionados sobre porta amostras de alumínio (*stubs*) e cobertos com ouro. Após este tratamento o equipamento do MEV foi devidamente calibrado para condição de análise de elementos, o equipamento utilizado foi da Tescan (Kutná Hora, República Checa), a observação em MEV foi feita capturando em média quatorze campos por seção.

Figura 3 – Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Do autor (2023).

2.3.7 Análise estatística (Sisvar)

Para avaliar as variações obtidas em função dos tratamentos avaliados, os dados dos ensaios de ângulo de contato, ensaios mecânicos e densidade foram submetidos à análise de variância (ANAVA) e teste Scott Knott, ambos a 5% de significância e utilizando o software SISVAR 5.6 (FERREIRA, 2011).

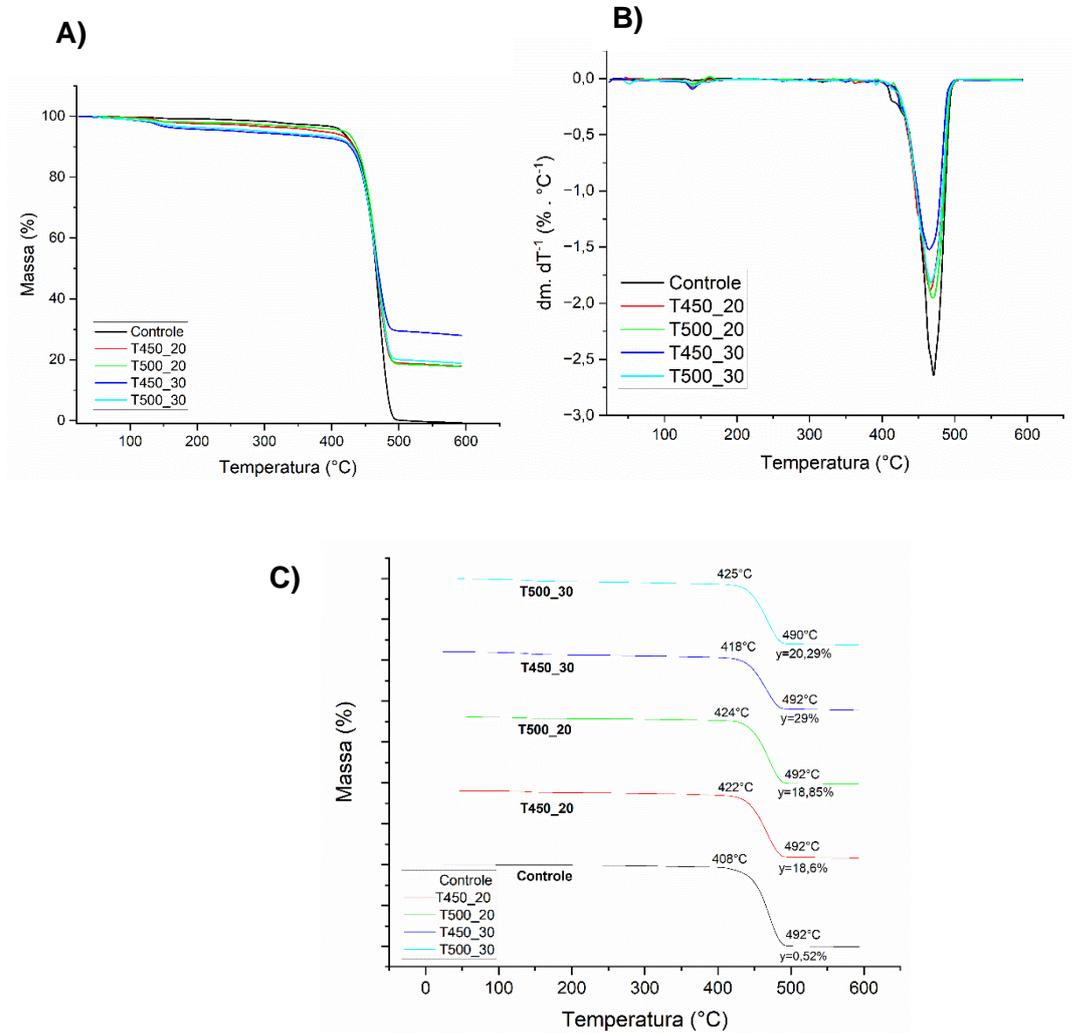
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades térmicas – TGA/DSC

A degradação térmica do polímero PP e do compósito PP/biochar com diferentes porcentagens e tratamentos de biochar é mostrada Figura 4. É possível evidenciar essa

degradação a partir da perda de massa que ocorre no material durante o aquecimento das amostras, as curvas de perda de massa (TGA) e as derivadas de perda de massa (DTG) são apresentados a seguir.

Figura 4 – Análise de TGA.



Legenda: A) Comparação das amostras de TGA (Curva da perda de peso); B) Comparação das curvas de DTGA (Derivada de perda de peso); C) Tonset e Toffset das amostras.

Fonte: Do autor (2023).

A estabilidade térmica das amostras analisadas por TGA podem ser discutidas em relação as fases das curvas apresentadas, ou seja, temperatura inicial de decomposição térmica, dita como Tonset, e temperatura final, que retrata a temperatura em que ocorre a perda de massa final, designada como Tonffset (MOTH et al., 2007). Ao fazer uma análise da amostra de Controle, percebe-se que o primeiro estágio de decomposição térmica do PP reciclado puro se inicia em torno de 100°C quando ocorre perda de água do material, um segundo estágio acontece em aproximadamente 408°C, quando se inicia a decomposição térmica do material, e

o terceiro estágio de degradação ocorre próximo de 492°C, sendo esta última a temperatura máxima de decomposição, fazendo com que o polímero atinja o valor de 0,52% de teor de cinzas e levando quase a uma degradação total do material após esta última temperatura. Em relação aos compósitos, percebe-se que houve uma pequena diferença entre as temperaturas de início de degradação em comparação com o PP puro, havendo um aumento em torno de 10 a 17°C nas amostras que continham biochar, sendo as amostras tratadas a 500°C as que apresentaram maior temperatura. Nota-se também que os compósitos tiveram menor perda de massa quando comparadas ao PP reciclado, sendo a amostra T450_30 a que menos apresentou perda de massa, mantendo 29% em peso.

A diferença apresentada nas propriedades térmicas dos compósitos deve-se à presença de biochar termicamente estável no composto (CHING et al., 2018). À medida que a temperatura de pirólise aumenta é esperado que haja uma diminuição no teor de voláteis (BARTOLI et al., 2022), conseqüentemente a quantidade de voláteis impacta no processo de degradação do material. Isso acontece pois diminui a perda de massa da amostra devido à volatilização de subprodutos, ou seja, ocasiona em difusão dificultada dos produtos de decomposição voláteis (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). No entanto, ao fazer uma análise comparativa entre as amostras que continham a mesma porcentagem de material, mas alteravam a temperatura de tratamento (T450_20 e T500_20), nota-se que a quantidade de cinzas é semelhante, o que sugere que o aumento da temperatura de pirólise não foi o suficiente para que ocorresse desvolatilização da matéria, acarretando em quantidade de cinzas similares.

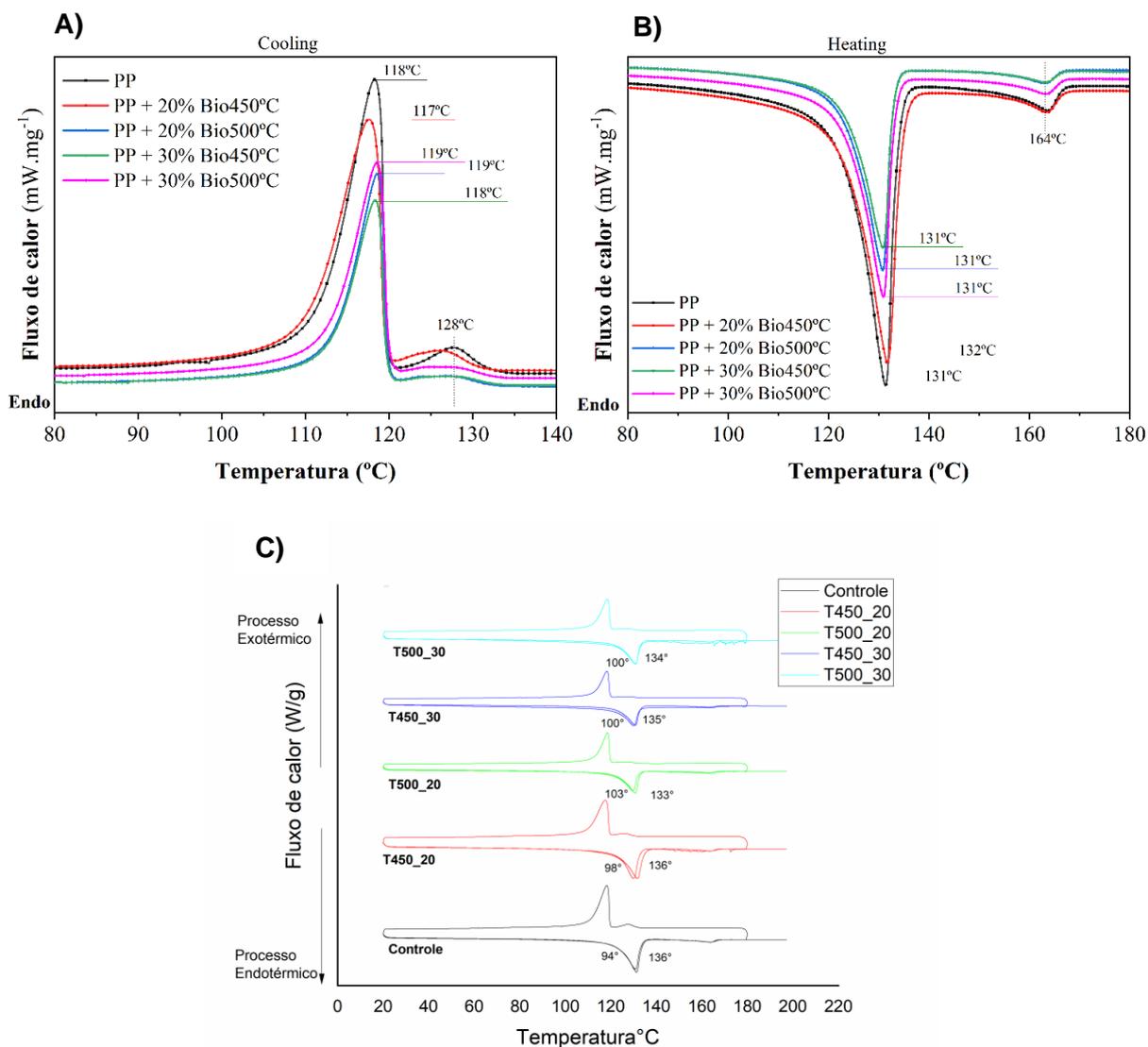
Todavia, ao aumentar a quantidade de biochar para 30% em peso (T450_30 e T500_30), percebe-se que apesar desses compósitos terem a mesma porcentagem eles não tiveram resultados similares, esse resultado denota que, apesar da temperatura de tratamento térmico do biochar ser um fator importante na análise térmica, a porcentagem de material também apresenta influência sobre a degradação do material. Dessa maneira, tal resultado pode ser explicado pela estrutura do compósito, quando se aumenta a porcentagem de peso de biochar no compósito há uma mudança na estrutura do material alterando a sua degradação, este fato pode ser confirmado pelo estudo dos autores Golebiewski e Galeski (2007), em que eles atribuem uma melhor estabilidade térmica por alguma inativação dos centros ativos na decomposição da cadeia principal por interação com o enchimento, eles também relatam outras possíveis origens para a melhoria da estabilidade térmica observada devido a pontos de reticulação da matéria entre o polímero e a partícula, ambos padrões podem ser confirmados através do FTIR e MEV, respectivamente.

Ao examinar as curvas de DTG, nota-se que a amostra T450_30 está em destaque em

relação as demais curvas, sendo essa a amostra que menos sofreu com o processo de degradação, mantendo seu peso 29% a mais do que em comparação a amostra Controle. Dessa maneira, o melhor desempenho térmico foi observado nas amostras carregadas com 30% de biochar tratado a 450 °C.

O comportamento térmico do PP reciclado puro e dos compósitos de PP/Biochar foram estudados utilizando a técnica de DSC, a Figura 5 e a Tabela 2 são referentes as transições de fases dessas amostras.

Figura 5 – Análise de DSC.



Legenda: A) Temperatura de Fusão; B) Temperatura de Cristalização; C) Tonset e Toffset.

Fonte: Do autor (2023).

Tabela 2: Parâmetros térmicos – Temperatura de degradação inicial (Tonset) e final (Toffset), Temperatura de cristalização (Tc), Temperatura de fusão (Tm), Entalpia de fusão (ΔH_m), Entalpia de cristalização (ΔH_c) de compósitos de polipropileno (PP) as influenciado por diferentes concentrações (20 e 30% m/m) de biochar (Bio450 e 500 °C)

Amostras	Tonset (°C)	Toffset (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
PP	94	136	118	131	174	163
PP+20%BIO450°C	98	136	117	132	146	144
PP+20%BIO500°C	103	133	119	131	134	155
PP+30%BIO450°C	100	135	118	131	102	111
PP+30%BIO500°C	100	134	119	131	96	94

Os resultados do DSC revelaram que o ponto de fusão, considerado o maior ponto da curva endotérmica, e as temperaturas de cristalização, consideradas o maior ponto na curva exotérmica, se mantiveram no mesmo padrão, não havendo diferença entre esses valores. Entretanto, apesar destes valores se manterem similares, nota-se uma diferença em relação a área dessas curvas, estando essas atreladas a entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c). Houve uma diminuição desses valores para os compósitos em comparação com o material da matriz, percebe-se pela análise que, à medida que a quantidade de reforço aumenta em porcentagem e em tratamento térmico, ocorre uma diminuição gradativa em ambas entalpias, isso sugere que há uma interface inadequada entre a matriz e o biochar (CHING et al., 2018).

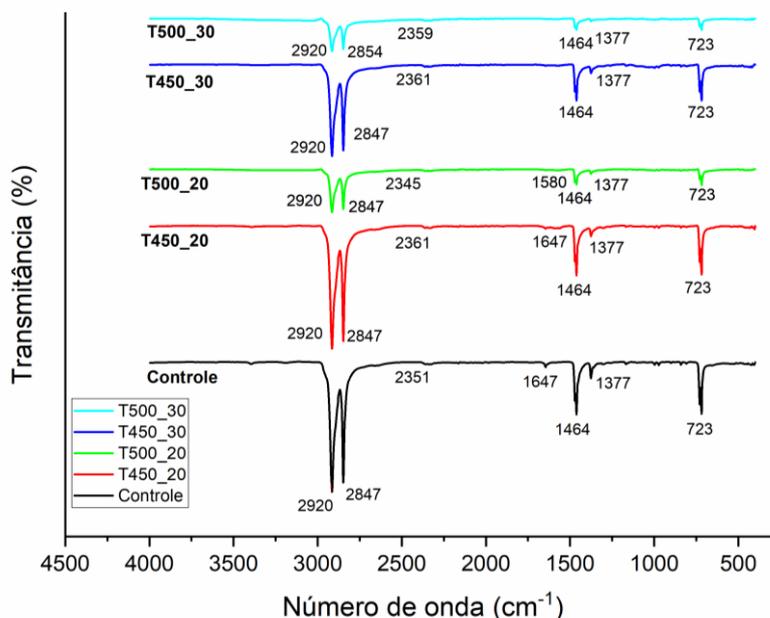
A Figura 5A mostra que a adição de biochar ao polipropileno reciclado levou a uma diminuição do segundo pico exotérmico, exceto para a amostra T450_20, esta redução nos picos pode estar relacionada a quantidade de cargas carbonáceas que estão presentes no biochar e como resultado disso maior quantidade de sítios de nucleação heterogêneos disponíveis, gerando assim uma redução da energia de ativação da nucleação e consequentemente a isso uma aceleração da cristalização (ALGHYAMAH et al., 2021b). O mesmo padrão de comportamento foi visto no ensaio de TGA, em que a amostra incorporada com biochar tratado a 450°C com porcentagem em peso (30%) apresentou melhores resultados em relação as propriedades térmicas do que a amostra com menor porcentagem em peso (20%). Sendo assim,

maior porcentagem de biochar presente neste compósito possibilitou uma maior disponibilidade de núcleos e conseqüentemente redução da energia. As temperaturas de degradação inicial e final também apresentaram diferença ao adicionar biochar ao material de controle, constata-se que, assim como nos resultados de TGA, a adição de biochar ocasionou um atraso na temperatura de decomposição, ou seja, a degradação inicial foi iniciada em temperaturas mais elevadas, sendo a amostra T500_20 a que apresentou maior temperatura em relação as demais e a T450_20 a que retratou a menor temperatura entre os compósitos, entretanto, as temperaturas de degradação final apresentaram um valor mais baixo do que a amostra de controle. Apesar de ter havido diferença entre as temperaturas de degradação, tal valor foi baixo ao considerar o efeito no produto.

3.2 FTIR

Mediante a análise de FTIR (Figura 6) foi possível identificar os grupos funcionais presentes nas estruturas químicas dos compósitos analisados.

Figura 6 – Espectros do FTIR obtidos para o polipropileno reciclado e compósitos com biochar.



Fonte: Do autor (2023).

Sabe-se que o polipropileno apresenta estrutura molecular de 3 átomos de carbono com diferentes formas de ligação, sendo $-CH_2$, $-CH-$ e $-CH_3$, esses grupos podem ser correlacionados no FTIR através dos picos de absorção que são gerados pelos espectros (LARKIN, 2018). Dessa maneira, foi utilizado as características do espectro FTIR de Larkin

(2018) como base para entendimento dos resultados.

Ao comparar os espectros, percebe-se todas amostras apresentaram os picos 2920, 1464, 1377, 723 cm^{-1} em comum, sendo estes relacionados a identidade do PP reciclado (Controle). Todas as amostras, exceto a T500_30, apresentaram o pico de 2847 cm^{-1} , na amostra de T500_30 o número de onda obtido foi de 2854 cm^{-1} . Segundo Francis et al. (2022), as bandas entre 2920 e 2847 cm^{-1} estão relacionadas com vibrações de estiramento de CH, ambas as faixas de onda possuem o CH₂ como grupo absorvente, porém em 2920 cm^{-1} acontece um alongamento assimétrico e em 2847 cm^{-1} um alongamento simétrico. Já em 2854 cm^{-1} , valor encontrado na amostra T500_20, ainda ocorre um estiramento, entretanto, as faixas próximas a esse valor são relativas ao grupo CH₃, referentes a um alongamento simétrico (CABAN, 2022). Os números de ondas próximos a faixa de 1464 e 1377 cm^{-1} correspondem a vibrações de deformação assimétricas e simétricas de CH₃ respectivamente, o pico próximo a 1464 cm^{-1} também pode ser relacionado com vibrações em tesoura CH₂ (ANOSIKE et al., 2022), além disso, esses tipos de vibrações são ocasionadas por flexões (CABAN, 2022). Os valores de número de onda abaixo de 1000 cm^{-1} também possuem uma vibração de estiramento devido a C-CH, as faixas em torno de 723 cm^{-1} correspondem a uma vibração de deformação devido a CH₂ (ANOSIKE et al., 2022). Além dessas bandas características em comum com os compósitos, o PP reciclado apresenta no FTIR bandas em torno de 1650 cm^{-1} que podem estar relacionadas a presença de aditivos ligados à superfície, como compostos de amida de ácidos graxos que são frequentemente usados como agentes de deslizamento em tampas de rosca de garrafas plásticas (GALL et al., 2021).

No geral, o padrão dos espectros se manteve semelhantes, havendo uma singela diferença entre os intervalos de 1377 a 723 cm^{-1} , mostrando que há uma pequena interação do biochar nas propriedades químicas do polipropileno. Essa diferença foi mais acentuada em relação as amostras que continham biochar tratado a 500 °C, fazendo com que os picos entre essa região fossem ainda mais reduzidos, entretanto, nenhuma ligação nova foi evidenciada, além disso, estes picos já possuíam uma intensidade muito baixa na amostra Controle. Os picos que apresentaram maior destaque em relação a mudança na intensidade das bandas foram entre 2920 e 2847 cm^{-1} , mas no geral todas os picos reduziram com a adição de biochar, as amostras tratadas a 450°C tiveram transmitância de 0,29 (T450_20) e 0,47% (T450_30) para o número de onda de 2920 cm^{-1} , ou seja, maiores picos, tendo em vista que a linha base é em 1, enquanto que as amostras tratadas a 500°C apresentaram transmitância de 0,75 (T500_20) e 0,81% (T500_30).

Srinivasan et al. (2015) retratam algumas análises de FTIR de diferentes tipos de biochar, nesta

pesquisa a biomassa desses materiais foi alterada, mantendo apenas as mesmas condições de processamento para produção de todos os biochars, como resultado eles obtiveram espectros similares para todas as amostras investigadas, todos as análises feita pelos autores apresentaram espectros característicos de grupos de hidroxila, o que não foi visto no FTIR do atual estudo, dessa forma, os espectros obtidos pelos compósitos de PP evidenciam que o polipropileno recobre esses grupos de hidroxila, tendo em vista que não foi apresentado nenhum espectro característico do grupo OH. Esse acontecimento também pode estar relacionado com a natureza hidrofóbica do polímero, que faz com que a adesão dos grupos funcionais orgânicos na superfície da partícula seja limitada (ANDRZEJEWSKI et al., 2022), fazendo com que todas as funcionalidades vistas nos compósitos sejam atribuídas ao polipropileno. Outro fator que pode ter tido influência na composição final dos compósitos foi o biochar utilizado, a pesquisa de Bartoli et al. 2022 teve como resultado que o biochar obtido com temperatura em torno de 500 °C apresentava uma redução drástica da relação H/C, independentemente da biomassa utilizada, ou seja, as características de processamento também podem ter tido influência na ausência de novos grupos no FTIR.

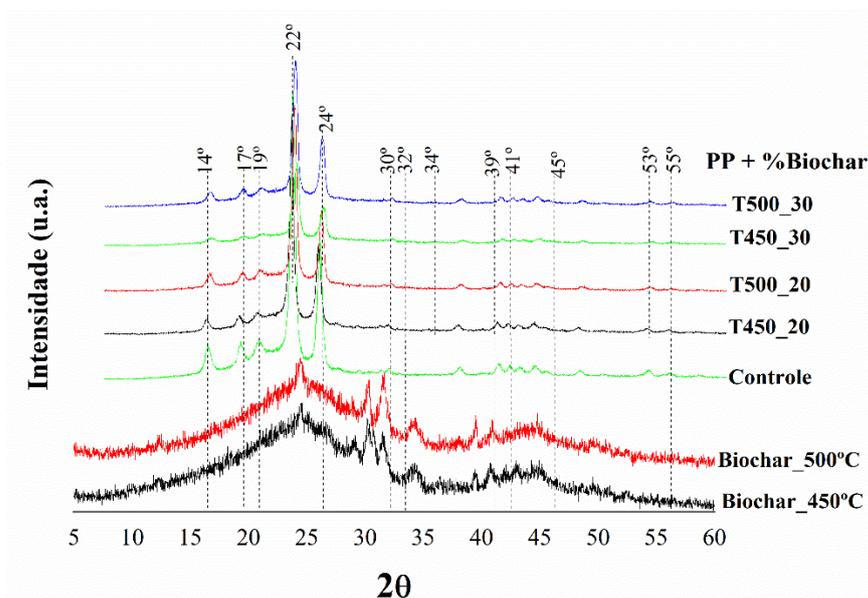
Apesar dos espectros das amostras que continham biochar apresentarem comportamento semelhante a amostra Controle, evidenciando as mesmas bandas de absorções características do polipropileno reciclado, visualiza-se pela imagem do FTIR que os tamanhos dos picos foram relativamente alterados, expressando picos menores de transmitância em comparação com o obtido na amostra de PP, este comportamento teve maior destaque para as amostras que continham biochar tratado a 500 °C, além disso, a medida que aumentava a porcentagem deste material a matriz, ocorria uma intensificação da redução dos picos dos compósitos, este fato acontece devido a interação intermolecular entre as cadeias do PP reciclado com o biochar (JAMNONGKAN et al., 2022). Embora tenha havido algumas mudanças nos espectros, não foi observado deslocamentos e aparecimentos ou desaparecimento de picos, com isso, pode-se constatar que a adição de biochar a matriz de polipropileno não resultou em nenhum novo grupo químico.

3.3 DRX

A difração de raios x identifica fases de um material cristalino através da observação dos ângulos e intensidades de difração do feixe pelos átomos presentes no cristal (GOH et al., 2020) , dessa maneira, essa análise possibilita a investigação das mudanças estruturais que ocorreram devido a adição de biochar a matriz. As mudanças na cristalização do polipropileno a partir da adição de biochar são de extrema importância na compreensão do comportamento

mecânico desses materiais, tendo em vista que a estrutura cristalina influencia suas as propriedades mecânicas (FRANCISZCZAK et al., 2019). A Figura 7 representa a análise de DRX realizada para os compósitos e seus materiais constituintes.

Figura 7 – Análise de DRX



Fonte: Do autor (2023).

As análises de DRX do biochar tratado a 450 e a 500°C se assemelham bastante, havendo uma singela diferença na intensidade de alguns bandas, paralelamente, não se nota nenhuma mudança significativa na forma do espectro em relação a estrutura do PP e a dos compósitos, ao analisar os materiais que tiveram a incorporação de biochar a sua matriz, pode-se afirmar que os bandas em torno de 14° (110), 17° (040), 18 (130), são picos característicos referentes a natureza semicristalina do PP (LEI et al., 2016), porém, assim como nos espectros obtidos do biochar, também há uma pequena alteração entre o tamanho de alguns picos, sendo estes reduzidos com a adição das partículas ao polipropileno. Os espectros obtidos no DRX podem ser relacionados com espectros obtidos na literatura.

Das et al. (2015b) retratam em seu estudo que espectros mais amplos podem ser relacionados com materiais amorfos com alguma extensão de ordem de curto alcance, ao relacionar esta informação com o espectro obtido de biochar de casca de café, percebe-se que os espectros foram mais amplos em comparação aos demais materiais. Entretanto, ainda sim apresentaram alguns picos, dentre esses picos nota-se uma ponta extensa entre os ângulos de 14 e 28°, o que pode estar atrelado ao aparecimento de uma estrutura cristalina pobre e em uma fase rica em carbono, essas características também podem ser relacionadas com a quantidade de minerais inorgânicos (cinzas), sendo que uma maior quantidade de minerais inorgânicos

nestes materiais podem prever em um aumento da estrutura cristalina. Gonzalez et al. (2021) confirmam através da técnica DRX que ao aumentar a temperatura de pirólise no tratamento térmico do biochar ocorre maior formação de cinzas, ou seja, é possível identificar maior presença de SiO_2 e CaCO_3 no biochar, sendo este fenômeno característico de ser visualizado em torno do ângulo de 30° , plano (002) (CHING et al., 2018), ao examinar os espectros obtidos no atual estudo, nota-se um leve aumento da intensidade nesse pico para o biochar tratado com maior temperatura em relação ao tratado a temperatura inferior.

A fração cristalina de cada material foi calculada para melhor comparação dos resultados do DRX (Tabela 3).

Tabela 3 – Fração Cristalina das amostras de DRX

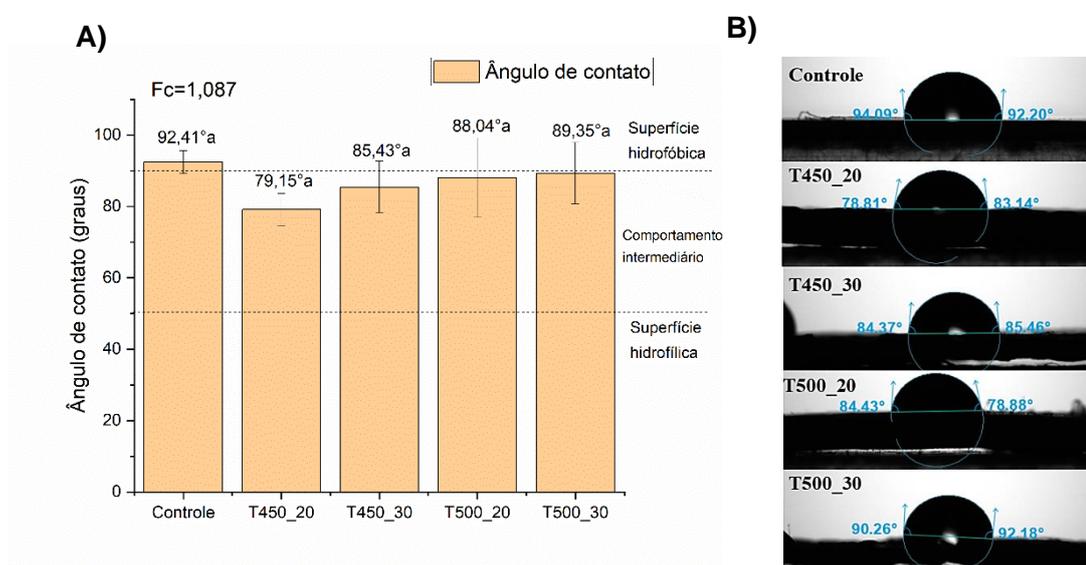
Amostra	Fração cristalina (Xc %)
Controle	45,06%
T450_20	42,86%
T500_20	44,23%
T450_30	35,63%
T500_30	38,65%
Biochar 450	26,48%
Biochar 500	34,57%

É possível perceber que a adição de biochar ao polipropileno ocasionou em uma redução geral nos picos no DRX, evidenciando que o biochar causou uma alteração na estrutura cristalina do material, o mesmo padrão foi visto por Qianb et al. (2020). O cálculo da fração cristalina comprova o que foi citado anteriormente, o biochar diminui a fração cristalina do material, sendo o biochar tratado a 450°C menos cristalino que o tratado a 500°C , consequentemente os compósitos que tiveram adição do biochar tratado a 450°C apresentaram menor fração cristalina. O aumento da temperatura de pirólise causa maior carbonização e liberação de cinzas (ELNOUR et al., 2019), estes fatores se mostraram responsáveis por maior cristalização da amostra de biochar, consequentemente o material tratado com maior temperatura proporcionou maior fração cristalina.

3.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato obtido neste ensaio retrata a afinidade do material com a água, a Figura 8 representa a média do ângulo de contato encontrado entre as superfícies das amostras estudadas e a água depositada sobre elas.

Figura 7 – Análise de Ângulo de contato



Legenda: A) Ângulo de contato obtido para o polipropileno reciclado e os compósitos com biochar obtidos em diferentes temperaturas de pirólise; B) Imagens das gotas médias de cada tratamento; * = significante ($p \leq 0,05$). Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Scott Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2023).

Percebe-se que a amostra Controle foi a que obteve maior ângulo de contato entre os materiais estudados neste trabalho, estando acima de 90° e conseqüentemente possuindo uma menor atração entre o líquido e a superfície, de modo que as gotas tendem a ficar esféricas sobre a superfície, ou seja, elas não são absorvidas (DE MEDEIROS et al., 2015). Já as amostras que continham biochar adicionado à matriz tiveram como resultado ângulos menores do que ao obtido na amostra de Controle, estando todas abaixo de 90° , encontrando-se no estado intermediário entre superfícies hidrofóbicas e hidrofílicas, entretanto, estatisticamente não houve diferença significativa entre as amostras.

Nota-se que a adição de biochar ao polipropileno reciclado induziu o material a apresentar um comportamento intermediário, ou seja, as gotas de água depositadas têm mais tendência a serem espalhadas e absorvidas pela superfície do que em comparação a amostra

controle, como o biochar é um material natural e por consequência hidrofílico, devido a características da celulose, entende-se que há mais grupos de hidroxila que propendem a interagir com moléculas de água (MOHAMMED et al., 2022), todavia, os resultados obtidos pelo ensaio de FTIR não apresentaram grupos de OH, o que sugere fraca ligação do biochar com o polipropileno reciclado, isso explica a baixa variação entre os valores de ângulo de contato dos compósitos em comparação aos obtidos no material de controle. Percebe-se pela Figura 8 que as amostras que continham biochar tratado a 500°C tiveram como resultado ângulos de contato maiores do que as tratadas a 450°C, porém também apresentaram maiores valores de desvio padrão, estando todos esses resultados próximos ao ângulo de 90°. Além disso, as amostras que continham maior porcentagem de biochar apresentaram maior ângulo de contato quando comparadas as amostras com menor porcentagem de reforço, ou seja, a adição de 20% de biochar tratado a temperatura mais baixa (450°C) influencia em menor ângulo de contato, este fato é explicado pois maiores temperaturas de pirólise reduzem as razões (O/C) e (H/C), consequentemente reduz a hidrofobicidade do material (ELNOUR et al., 2019).

Mohammed et al. (2022) analisaram em seu estudo a redução da higroscopicidade de amostras de fibras naturais, o ângulo de contato das fibras foi aumentado após o tratamento com ZnONPs, diminuindo a característica hidrofílica do material. A explicação para este resultado foi devido ao bloqueio dos grupos de hidroxila durante a hidrólise, de maneira que não havia mais sítios disponíveis para interações com a água na superfície do compósito, já que os grupos disponíveis interagiram com nanopartículas inorgânicas, eles também atribuíram os valores mais altos de ângulo de contato com o excesso de íons do grupo apolar que se encontrava na superfície do compósito devido ao tratamento com ZnONPs, dessa maneira, pode-se assemelhar este estudo a atual pesquisa, de forma que as amostras que possuíam biochar tratado a temperaturas mais altas (500°C) obtiveram comportamento similar, ou seja, nos compósitos com biochar tratado a 450°C havia menos grupos apolares na superfície do compósito em relação ao material que continha biochar tratado a 500°C.

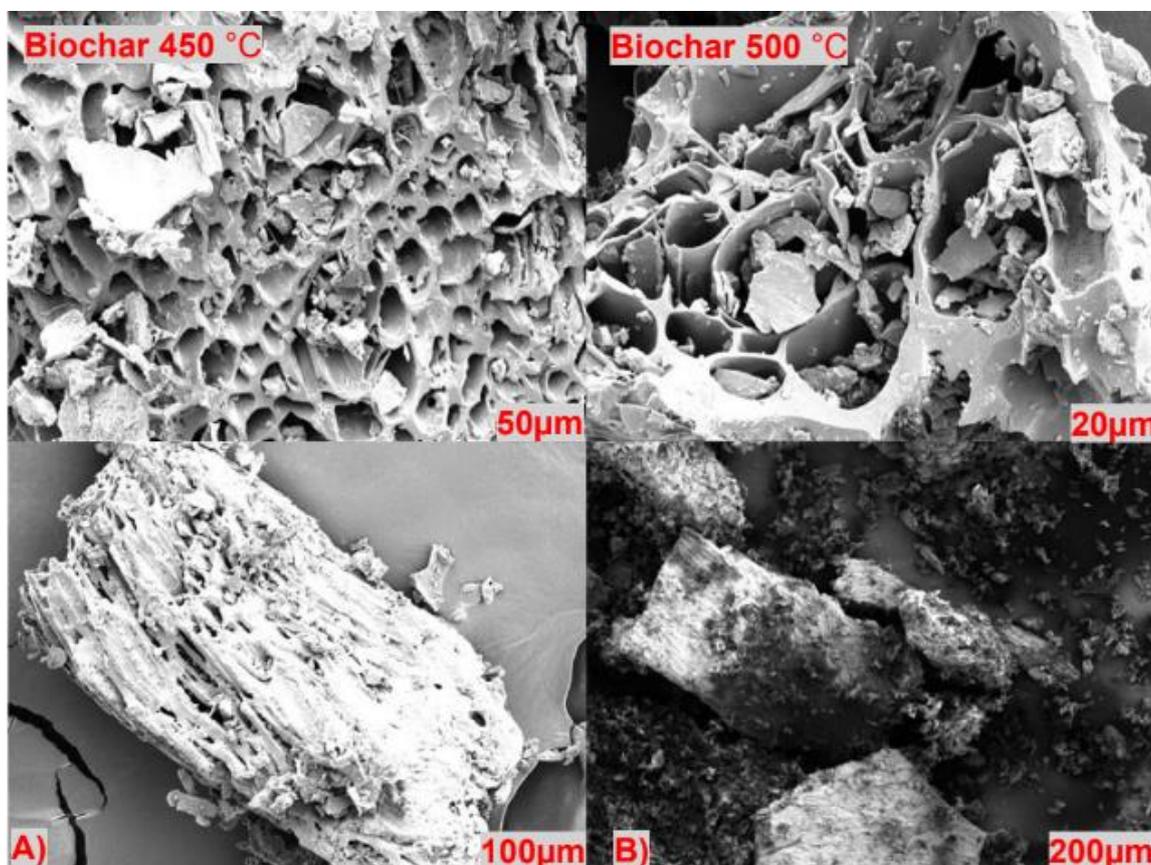
Embora haja diferença nos valores obtidos pelo ensaio de ângulo de contato, sendo tal diferença mais evidente nas amostras que continham biochar tratado com temperatura mais baixa, não houve diferença estatística entre esses valores com a adição de biochar a matriz, ou seja, o biochar não provocou alterações significativas no polímero, tal resultado pode ser atribuído a fraca ligação da interface entre as partículas de biochar, que são hidrofílicas, com o polipropileno, que é hidrofóbico (MOHAMMED et al., 2022), de forma que a adição de biochar a matriz não gerou alterações significativas na hidrofobicidade do compósito, pois não houve adesão interfacial entre o biochar o PP reciclado. O esperado para este resultado, era que, devido

à alta área superficial do biochar, o compósito teria mais poros e consequentemente mais locais de contato com a matriz, o que aumentaria a molhabilidade pela matriz, pois a partícula estaria mais inserida, entretanto, este não foi o resultado obtido pela análise de ângulo de contato, o que sugere que as características do biochar obtidas pelo processamento escolhido originaram em uma área de superfície mais baixa do que o comum para tais materiais, restringindo que a matriz polimérica penetra-se nos poros, além de evidenciar uma fraca ligação de interface.

3.5 MEV

As morfologias das superfícies fraturadas por flexão de cada amostra, juntamente com as microestruturas dos biochar tratados a diferentes temperaturas de pirólise, foram avaliadas pelo MEV. Na Figura 9 é observado a superfície porosa dos biochars tratados em diferentes temperaturas.

Figura 9 – Análise dos biochars pelo MEV.

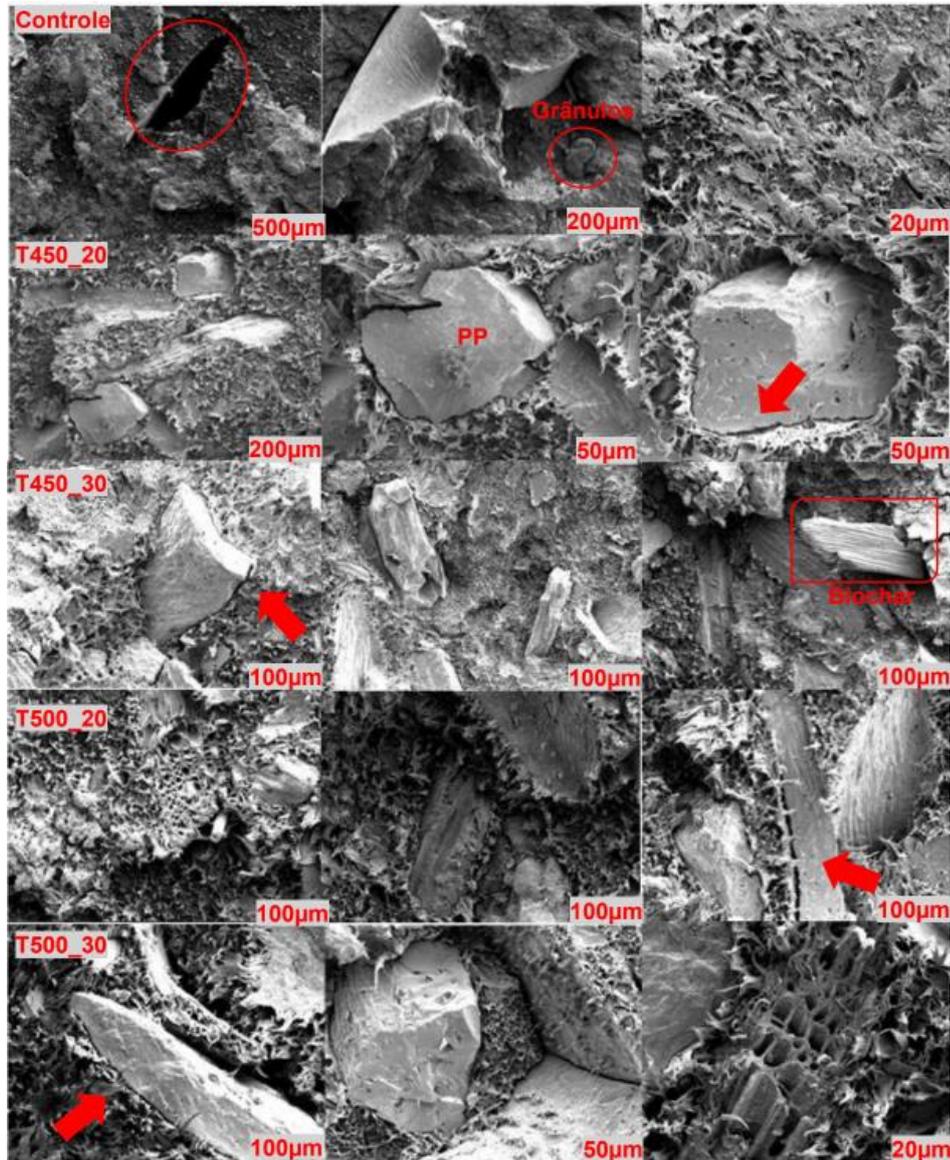


Legenda: A) MEV do biochar tratado a 450°C; B) MEV do biochar tratado a 500°C.

Fonte: Do autor (2023).

Enquanto que na Figura 10 é destacado a região fraturada após o ensaio de flexão para todas as amostras.

Figura 10 - MEV das superfícies fraturadas.



Fonte: Do autor (2023).

Nota-se pela imagem 9 que o biochar apresenta uma superfície mais rugosa, enquanto que na Figura 10 é possível perceber pela superfície do polipropileno reciclado uma estrutura mais lisa em relação as partículas de biochar. Ao analisar a imagem do MEV para as partículas de biochar, constata-se que ambos tratamentos proporcionaram grande quantidade de poros para o material. Ao examinar a superfície do material de Controle é evidenciado que os grânulos não apresentaram total fusão e por consequência acabaram gerando espaços na matriz, tal fato é ocasionado pela distribuição não uniforme da pressão durante a compactação, ambas observações foram evidenciadas com círculos na imagem.

Em relação as amostras dos compósitos, percebe-se que não houve adesão mecânica do polipropileno nos poros de biochar, de forma que não houve interação com a interface do

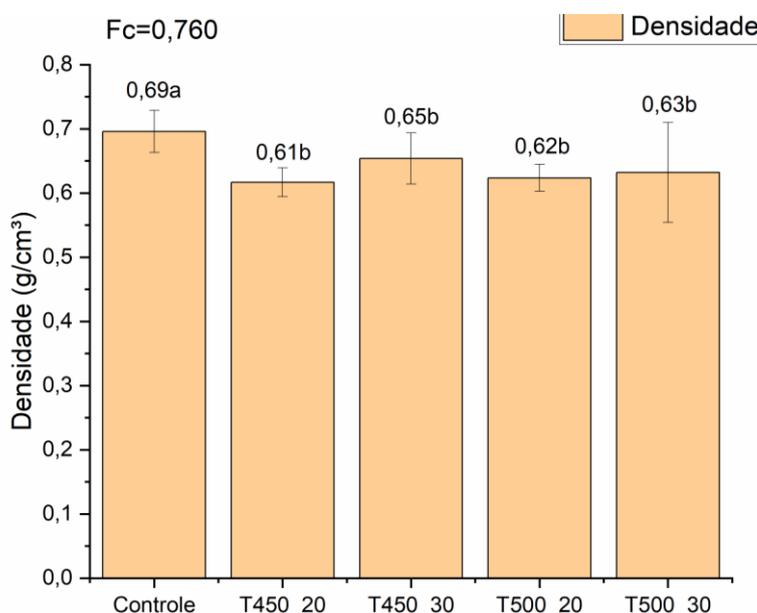
material, sendo esta observação destacada através de setas nas imagens de MEV. Nota-se que para todas as amostras de compósitos as partículas estão misturadas, mas sem haver adesão, é possível perceber que os poros estão ao redor da matriz, mas não interagem mecanicamente como o polipropileno, confirmando os resultados obtidos de FTIR, em que não houve ligações químicas entre o polipropileno e o biochar. A amostra T450_30 apresentou pontos de reticulação da partícula de biochar o que provocou aumento nas propriedades térmicas, comprovando a análise de TGA. Todas as amostras apresentaram vazios em sua microestrutura, tais vazios podem servir como ponto de propagação de trincas, ocasionando em baixa resistência mecânica (ANOSIKE et al., 2022).

3.6 Ensaio físicos e mecânicos

3.6.1 Densidade

A densidade é definida como a massa por unidade de volume de um material, portanto, se houver menos volume ocupado pela matriz polimérica sólida, a densidade do compósito será reduzida. A Figura 11 apresenta os resultados de densidade aparente médios para os compósitos produzidos.

Figura 11 – Média da densidade da amostra de Controle e dos compósitos de polipropileno com biochar



Legenda: * = significativo ($p \leq 0,05$). Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2023).

O ensaio físico de densidade apresentou diferença estatística entre as amostras de Controle com os compósitos, no entanto, os compósitos não apresentaram diferença entre si. Tais valores retratam que a adição de partículas de biochar ao polipropileno proporcionaram um produto final mais leve, o que está atrelado a baixa densidade do biochar (935 g/m^3) (SHANMUGAM et al., 2022) comparado ao do polipropileno puro, o mesmo padrão de diminuição de densidade pela adição de partículas de biochar foi visto por Cuthbertson et al. (2019). Isso significa que, quando as partículas de reforço são incorporadas na matriz polimérica, elas ocupam um volume maior do que sua própria massa, reduzindo assim a densidade geral do material compósito.

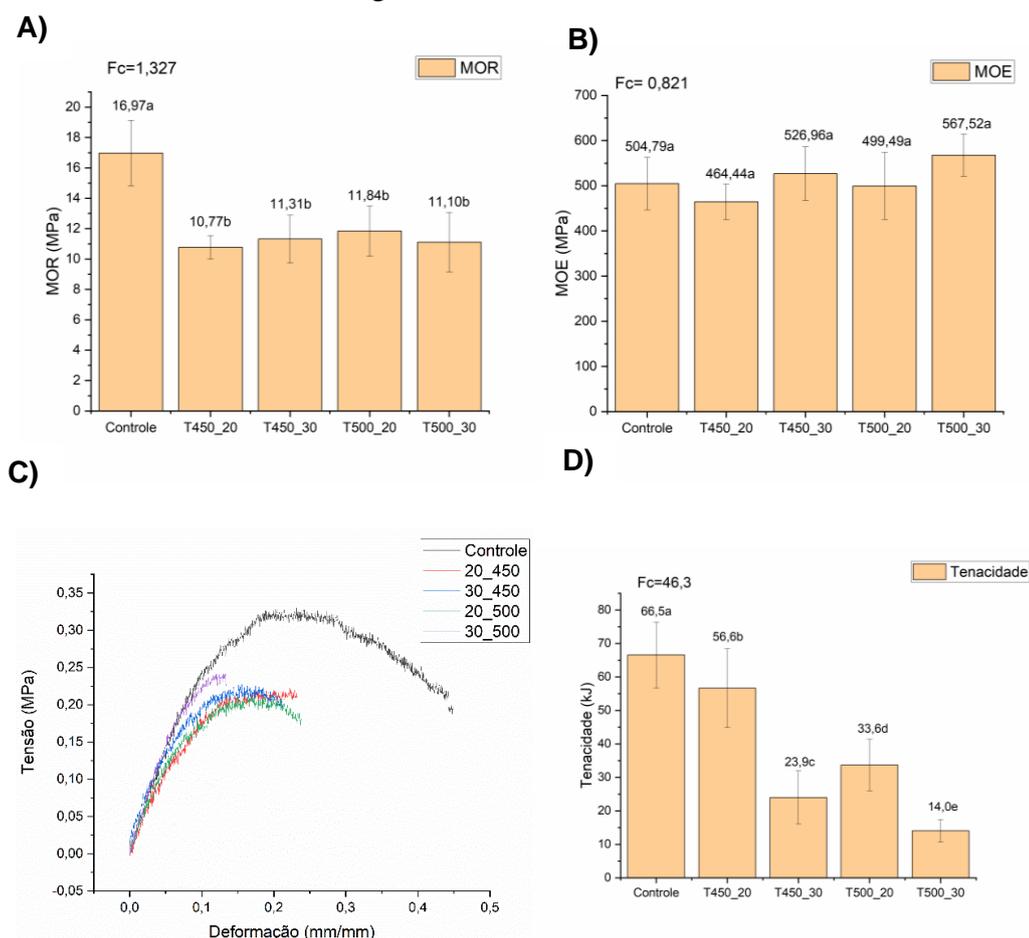
Outro fator que influenciou os valores de densidade foi a quantidade de poros do biochar. Os poros afetam a densidade de compósitos poliméricos porque eles ocupam espaço dentro da matriz polimérica, reduzindo assim o volume ocupado pelo material sólido no compósito. A partir do MEV podemos atrelar os resultados obtidos neste ensaio, de forma que tal análise evidencia a quantidade de poros do biochar. Além disso, a presença de poros pode levar a outros efeitos prejudiciais no desempenho do compósito, como a redução da resistência mecânica e do módulo de elasticidade, pois os poros atuam como concentrações de tensão e pontos de falha no material (WANG et al., 2011).

Ao compararmos os resultados de densidade com os dos ensaios mecânicos, pode-se perceber que a diminuição da densidade pode ter tido influência nas propriedades mecânicas, de forma que o material teve muitos vazios, ocasionados pela dificuldade no processamento dos corpos de provas, e muitos poros, devido a presença de biochar, e isso ocasionou na diminuição do peso dos materiais.

3.6.2 Resistência à Flexão

Os resultados de flexão são importantes para a escolha do material mais adequado para uma determinada aplicação, pois fornecem informações sobre a resistência do material sob diferentes condições de uso. Além disso, os resultados de flexão também podem ser usados para avaliar o efeito de diferentes parâmetros de processamento na resistência mecânica do compósito polimérico. Dessa maneira, os resultados obtidos no ensaio de flexão estão apresentados na Figura 12 a seguir.

Figura 12 – Ensaio de flexão



Legenda: A) Média do módulo de ruptura (MOR) à flexão estática obtidos para o polipropileno reciclado e para os compósitos reforçados com biochar; B) Média do módulo elástico (MOE) das amostras; C) Alongamento da ruptura (Tensão x deformação) dos corpos de prova ; D) Tenacidade das amostras; * = significativo ($p \leq 0,05$). * Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2023).

Para o módulo de ruptura (MOR) - Figura 12A observou-se que houve uma redução significativa do valor médio apresentado por todos os compósitos em relação ao valor apresentado pelo controle. Não foi observado efeito significativo da temperatura de pirólise e da concentração de reforço sobre o MOR dos compósitos. Tal resultado evidencia que o incremento de biochar a matriz gerou uma diminuição no módulo de ruptura dos compósitos, Andrzejewski et al.(2022) relatam em seu estudo que a adição de biochar sucede em mudança na cristalinidade do polímero e essa mudança reflete nas propriedades mecânicas do material. Ao comparar os resultados de DRX das amostras (Figura 7) com os obtidos pelos ensaios mecânicos percebe-se que todas os compósitos tiveram uma redução na fração cristalina. Essa redução na cristalinidade ocasiona maior desordem da microestrutura do material, afetando a

extensão das ligações, já que em regiões amorfas essas ligações são menos influentes devido ao desalinhamento das cadeias. Dessa forma, quanto maior o grau de cristalinidade, maior tende a ser a resistência mecânica do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2018), conseqüentemente, como houve uma diminuição na fração cristalina com o incremento de biochar, houve uma redução na resistência dessas matérias. Kotzur et al. (2022) retratam que há um aumento das propriedades dos compósitos devido a cristalização interfacial dos materiais, comprovando a influência de tal parâmetro nessas propriedades.

Uma outra explicação para a diminuição na resistência mecânica pode ser explicada pela forma de processamento do biochar. Das, et al. (2016) relatam que o biochar produzido em temperaturas em torno de 400 a 500°C são consideradas temperaturas baixas para obter as características desejadas, a baixa temperatura influencia em um baixo teor de carbono e desordem dessas moléculas, em comparação ao biochar obtido em temperaturas mais altas. Os autores também relatam que essa forma de processamento impacta em uma baixa área de superfície e sugerem a ativação do biochar para remediar esses fatores. Dessa forma, entende-se que área de superfície do biochar obtido foi mais baixa do que o usual para estes materiais, o que impactou na infiltração do polipropileno nos poros do biochar, diminuindo sua adesão e transferência de carga para a partícula.

Os resultados mecânicos podem ser associados as imagens obtidas pelo MEV, esse ensaio comprova que a baixa resistência mecânica é ocasionada pela forma com que acontece a interação mecânica do biochar com o polipropileno reciclado, nota-se que o polipropileno não se infiltra nos poros de biochar, o que indica a ausência de interações físicas ou químicas intensas na interface entre esses materiais, como não houve ligação interfacial, as cargas podem sair da matriz e resultar na anulação do efeito de reforço, fazendo com que não haja transferência da tensão aplicada na matriz para as partículas.

Além disso, a biomassa escolhida também pode ter tido certa influência nos resultados, sabe-se que o biochar é um material lignocelulósico e que a biomassa utilizada reflete na quantidade de lignina, hemicelulose, e celulose presentes no material, de forma que o produto final tende a manter tais características da biomassa inicial (IPPOLITO et al., 2020). Todavia, a temperatura de pirólise é capaz de influenciar em tais parâmetros, tendo em vista a decomposição dessas matérias, em 400°C ocorre a máxima degradação da celulose (WEBER; QUICKER, 2018), o que ocasiona em um impacto prejudicial nas características mecânicas, já o processo de degradação da lignina ocorre entre 200-900°C, sendo a lignina atribuída ao processo de adesão, portanto, o maior teor de lignina é benéfico para as capacidades de ligação (ANOSIKE et al., 2022).

Os resultados de módulo de elasticidade (MOE) médio obtidos pelo ensaio de flexão estática estão apresentados na Figura 12B, não houve diferença significativa do ponto de vista estatístico, mas observou-se que o compósito reforçado com 30% de biochar tratado a 500°C apresentou maior valor médio de MOE entre as demais amostras, denotando uma tendência de aumento na rigidez do material produzido (DAS et al., 2015a). Os resultados sugerem que maior porcentagem de biochar (30%) é considerado ideal para aumento desse módulo. Nota-se também que os biochar tratados com 500°C apresentam maior influência nesses valores do que os tratados a 450°C, estando este fato relacionado a uma natureza mais frágil do biochar pelo aumento da cristalinidade (DAS et al., 2015a). A rigidez dos termoplásticos pode ser melhorada pela adição de partículas mais rígidas, entretanto, a resistência irá depender da transferência de tensão da matriz para essas partículas, como visto anteriormente, apesar da rigidez das amostras T500_30 e T500_20 terem sido aumentadas, houve redução da resistência, provando que as partículas de biochar não foram bem aderidas no polipropileno, de forma que a tensão não é transferida para as mesmas (FU et al., 2008).

O aumento da rigidez provocou em uma redução do alongamento na ruptura dos compósitos, que pode ser visto na Figura 12C, de forma que as amostras se romperam mais rapidamente do que em relação ao Controle, o mesmo padrão foi visto por Das et al. (2022). A curva tensão x deformação mostra que o comportamento de falha desses materiais foi alterado, de forma que todos os compósitos falharam imediatamente após a fase de amolecimento por tensão, enquanto que a amostra de Controle apresenta um comportamento diferente, havendo um período de encruamento leve até que ocorra ruptura, comportamento similar da curva de alongamento foi visto na pesquisa de Kane et al. (2022).

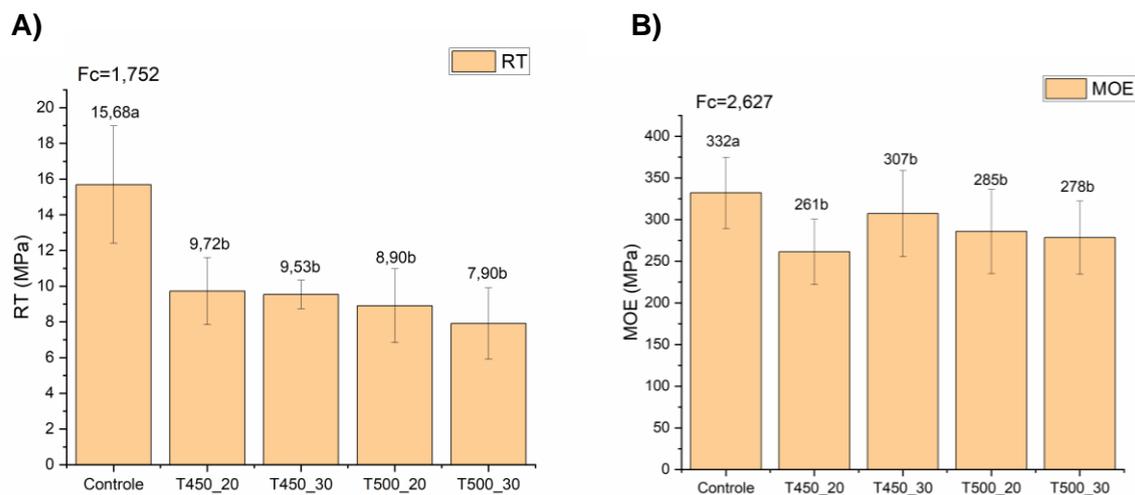
A partir do gráfico tensão x deformação foi analisado a tenacidade das amostras, que se encontra na Figura 12D. Houve uma queda nos valores de tenacidade com adição de biochar, sendo a menor tenacidade atribuída para a amostra T500_30, tal queda foi gradual, ou seja, à medida em que se aumenta a porcentagem de biochar e a temperatura de pirólise maior é a redução da tenacidade do material, havendo diferença estatística. Wang et al. (2003) explicam que a tenacidade reflete a ação das partículas de reforço na matriz, de maneira que tais partículas atuam como concentradoras de tensão, ou seja, ao aplicar uma carga ocorre formação de trincas na matriz ao redor das partículas, ocorrendo um descolamento na interface entre o polímero e o biochar, quando ocorre a descolagem há uma deformação plástica que dissipa grande quantidade de energia, o que leva ao aumento da tenacidade do material. Entretanto, como visto anteriormente no MEV, não houve boa interface entre o PP e o reforço, entende-se a partir dessa análise que as partículas de biochar atuaram como pontos de bloqueio,

restringindo o movimento das cadeias poliméricas e consequentemente reduzindo a tenacidade, o que explica que o alongamento na ruptura dos compósitos reduzido com o aumento da carga de biochar. Outros estudos apresentaram mesmo comportamento de redução da tenacidade com a adição de partículas (COSTS et al., 2020).

3.6.3 Resistência à Tração

Para todos os compósitos produzidos foram observados valores mais baixos do que ao do material de controle, os valores médios da resistência a ruptura e módulo elástico para tração podem ser vistos na Figura 13.

Figura 13 – Ensaio de Tração



Legenda: A) Média da resistência a tração (RT) da amostra de Controle e dos compósitos; B) Média do módulo de ruptura (MOR) à tração da amostra de Controle e dos compósitos; * = significativo ($p \leq 0,05$). Valores seguidos pela mesma letra não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de significância.

Fonte: Do autor (2023).

Não houve diferenciação estática para a RT e MOE à tração entre os tratamentos avaliados com utilização de biochar, no entanto, houve diferença significativa entre os compósitos com a polipropileno reciclado, isso reflete que o aumento da porcentagem ou temperatura não influenciaram neste resultado. Dessa maneira, a eficácia dos compósitos foi comprometida ao adicionar biochar a matriz polimérica, de forma que a matriz não consegue transferir tensão para as partículas (MOHAMMED et al., 2022). Isso faz com que ocorra uma descontinuidade na forma de descolamento dos materiais, pois não há aderência das partículas de biochar ao polímero (FU et al., 2008).

Ao associar os resultados obtidos com as análises feitas anteriormente, percebe-se que eles estão coerentes com os valores obtidos pelos ensaios químicos, de forma que a resistência está diretamente interligada com a qualidade da ligação que ocorre entre o polímero e o material de reforço (DAS et al., 2016). Como visto pela técnica de FTIR não houve novas ligações químicas, os resultados também sugerem que houve adesão limitada dos grupos funcionais na superfície do biochar, ou seja, o biochar não conseguiu aderir ao polipropileno devido à ausência de qualquer ligação interfacial, logo a resistência a tração dos compósitos foi mais baixa do que a obtida para a amostra Controle. A adesão do biochar a matriz é dependente da superfície do material de reforço, de maneira que uma baixa ligação diminui a transferência de tensão, fazendo com que menores valores de resistência a tração fossem conferidos aos compósitos (DAS et al., 2022).

Baixos resultados de RT podem ser atribuídos a presença de vazios atrelados a uma baixa ligação interfacial, gerando assim menor resistência a tração dos compósitos. Das et al. (2015a) utilizaram fibras como reforço e explicam que os valores mais baixos de RT podem ser atribuídos a presença desses vazios, sendo estes gerados devido ao arrancamento das fibras ao sofrer tensão, que por consequência prejudicam as propriedades mecânicas, apesar desse estudo utilizar fibras e esta pesquisa utilizar partículas, os valores mais baixos também podem ser explicados nesta mesma lógica.

Os valores obtidos para o teste MOE de tração se diferem dos atingidos para o MOE de flexão, isso acontece, pois, tais valores são obtidos de formas diferentes, enquanto o teste de tração tem relação com a área da seção transversal da amostra, refletindo o mecanismo de deformação ao decorrer do alongamento, os testes de flexão analisam a deformação dos corpos de prova ao comprimir uma parte da amostra e tracionar a outra (ANDRZEJWSKI et al., 2022).

Outro fator de grande influência na diminuição da resistência mecânica está atrelado com a forma de processamento das amostras produzidas, entende-se que tanto o processamento do biochar quanto o processamento dos compósitos não foram os ideais para tal aplicação. A temperatura de pirólise aliada a área de superfície impactou em características que não proporcionaram a ligação desejada para os compósitos. Shanmugam et al. (2022) apontam que biochar tratado a temperaturas mais baixas pode originar moléculas de carbono defeituosas com estrutura aberta e alcatrões pirolíticos, o que impacta na diminuição da sua propriedade mecânica, evidenciando a importância do tratamento térmico nas propriedades mecânicas finais desse material, além disso, em temperaturas mais altas de pirólise o biochar poderia converter sua estrutura amorfa em uma estrutura microcristalina mais densa, semelhante ao grafite (COSTS et al., 2020), o que proporcionaria aumento da cristalinidade e consequentemente

melhora das propriedades mecânicas dos compósitos. Em relação ao processamento, o ciclo de prensagem foi feito de forma manual, o que provavelmente influenciou em vazios que levaram a pontos de fragilização, e estes diminuíram a resistência a tração e o módulo de ruptura. Portanto, pode-se dizer que o biochar não conseguiu aderir ao polipropileno devido à falta de ligação interfacial atrelado a forma de processamento, o que levou a menores valores de resistência mecânica em comparação com a amostra de controle.

4. CONCLUSÃO

Houve melhora nas propriedades térmica dos compósitos obtidos, sendo estas comprovadas pelo ensaio de TGA, a amostra T450_30 foi capaz de reduzir a perda de massa do material no processo de degradação em 28,5%, além de aumentar a temperatura início de degradação do material. O MEV comprovou tal resultado devido a pontos de reticulação da partícula de biochar nessa amostra, além disso, a análise de TGA sugere que o aumento de 50°C na temperatura de pirólise não foi o suficiente para que ocorresse desvolatilização de toda matéria. A temperatura de cristalização foi ligeiramente aumentada, todavia as entalpias de fusão e cristalização foram reduzidas.

Em relação as propriedades mecânicas dos materiais, houve redução com a adição de biochar a matriz polimérica, havendo exceção para o MOE a flexão que não apresentou diferença estatística com o material de Controle, tais resultados nas propriedades mecânicas foram reflexo das propriedades morfológicas e da estrutura cristalina dos materiais, de maneira que a adição de biochar reduziu a fração cristalina dos compósitos e teve fraca ligação com o polipropileno reciclado, não originando novos grupos químicos nas moléculas dos compósitos. A análise de MEV ilustrou a superfície obtida nos compósitos e a interação do polipropileno com os poros do biochar, mostrando a fraca adesão entre os materiais devido a interface obtida. A densidade de todos os compósitos também foi reduzida, proporcionando um material final mais leve. Os resultados obtidos pela análise de ângulo de contato apresentaram alta eficiência em relação a proteção superficial do material. A partir da análise estatística conclui-se que não houve diferença significativa nos resultados mecânicos com o aumento de temperatura ou porcentagem de biochar a matriz polimérica, exceto para o ensaio de tenacidade, em que as partículas de biochar atuaram como pontos de bloqueio, restringindo o movimento das cadeias poliméricas e consequentemente reduzindo a tenacidade, de forma que a medida que a temperatura e a porcentagem fossem aumentadas, mais reduzidos eram os valores de tenacidade obtidos.

5. REFERÊNCIAS

- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 28(1), 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- Alghyamah, A. A., Yagoub Elnour, A., Shaikh, H., Haider, S., Manjaly Poulouse, A., Al-Zahrani, S. M., Almasry, W. A., & Young Park, S. (2021a). Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability. *Journal of King Saud University - Science*, 33(4), 101409. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101409>
- Alghyamah, A. A., Yagoub Elnour, A., Shaikh, H., Haider, S., Manjaly Poulouse, A., Al-Zahrani, S. M., Almasry, W. A., & Young Park, S. (2021b). Biochar/polypropylene composites: A study on the effect of pyrolysis temperature on crystallization kinetics, crystalline structure, and thermal stability. *Journal of King Saud University - Science*, 33(4). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101409>
- Andrzejewski, J., Aniśko, J., & Szulc, J. (2022). A comparative study of biocarbon reinforced polyoxymethylene and polyamide: Materials performance and durability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 152(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106715>
- Balmuk, Gizem, María Videgain, Joan J. Manyà, Gozde Duman, and Jale Yanik. 2023. “Effects of Pyrolysis Temperature and Pressure on Agronomic Properties of Biochar.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 169(October 2022). doi: 10.1016/j.jaap.2023.105858.
- Baqueta, M. R., Do Prado Silva, J. T., Moya Moreira, T. F., Canesin, E. A., Gonçalves, O. H., Dos Santos, A. R., Coqueiro, A., Demczuk Jr, B., & Leimann, F. V. (2017). Extração e caracterização de compostos do resíduo vegetal casca de café. *Brazilian Journal of Food Research*, 8(2), 68. <https://doi.org/10.3895/rebrapa.v8n2.6887>
- Bartoli, M., Troiano, M., Giudicianni, P., Amato, D., Giorcelli, M., Solimene, R., & Tagliaferro, A. (2022). Effect of heating rate and feedstock nature on electrical conductivity of biochar and biochar-based composites. *Applications in Energy and Combustion Science*, 12(October), 100089. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100089>
- Bunjes, A., Arndt, J. H., Geertz, G., & Barton, B. (2022). Characterization and chemometric modelling of mechanically recycled polypropylene for automotive manufacturing. *Polymer*, 249, 124823. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124823>
- Caban, R. (2022). FTIR-ATR spectroscopic, thermal and microstructural studies on polypropylene-glass fiber composites. *Journal of Molecular Structure*, 1264(1264), 133181. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133181>
- Ching, Y. C., Udenni Gunathilake, T. M. S., Ching, K. Y., Chuah, C. H., Sandu, V., Singh, R., & Liou, N. S. (2018). Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites. In *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102290-0.00018-0>
- Companhia Nacional de Abastecimento - (CONAB). 2023. “Acompanhamento Da Safra Brasileira - CAFÉ.” *Observatório Agrícola* 2(4):1–60.

- Costs, B. C., Across, S., Decades, T., Crowe, E., Mills, E., Poeling, T., Curtin, C., Fischer, L., & Granderson, J. (2020). *Effect of Carbonization Temperature on Mechanical Properties and Biocompatibility of Biochar/Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Composites*. 1–17.
- Cuthbertson, D., Berardi, U., Briens, C., & Berruti, F. (2019). Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties. *Biomass and Bioenergy*, *120*(October 2018), 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.007>
- Das, O., Babu, K., Shanmugam, V., Sykam, K., Tebyetekerwa, M., Neisiany, R. E., Försth, M., Sas, G., Gonzalez-Libreros, J., Capezza, A. J., Hedenqvist, M. S., Berto, F., & Ramakrishna, S. (2022). Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *158*(September 2021), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112054>
- Das, O., Bhattacharyya, D., & Sarmah, A. K. (2016). Sustainable eco-composites obtained from waste derived biochar: A consideration in performance properties, production costs, and environmental impact. *Journal of Cleaner Production*, *129*, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.088>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015a). A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites. *Waste Management*, *38*(1), 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.015>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015b). Structure-mechanics property relationship of waste derived biochars. *Science of the Total Environment*, *538*, 611–620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.073>
- Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2016). Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties. *Waste Management*, *49*, 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>
- de Medeiros, M. H. F., Pereira, E., Figura, A. S., Tissot, F. M., & Artioli, K. A. (2015). Avaliação da eficiência de sistemas de proteção de superfície para concreto: Absorção de água, migração de cloretos e ângulo de contato. *Revista Materia*, *20*(1), 145–159. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150001.0015>
- Dumont, M., Bruna, D. A., & Souza, L. V. (2016). *Compósito de matriz de polipropileno reforçado com nanotubo de carbono na indústria automobilística*.
- Elnour, A. Y., Alghyamah, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., & Al-Wabel, M. I. (2019). Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites. *Applied Sciences (Switzerland)*, *9*(6), 7–9. <https://doi.org/10.3390/app9061149>
- Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, *35*(6), 1039–1042. <https://doi.org/10.1590/s1413-70542011000600001>
- Filho, N. T. d. A., Dantas, C. P., Leal, A. F., Barbosa, N. P., Silva, C. G., & Alexandre, M. V. (2012). Mechanical resistance of lightweight cement composites utilizing industrial residues and fibers of sisal. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, *16*(8), 894–902. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012000800012>
- Franciszczak, P., Wojnowski, J., Kalniņš, K., & Piesowicz, E. (2019). The influence of matrix crystallinity on the mechanical performance of short-fibre composites – Based on homo-

- polypropylene and a random polypropylene copolymer reinforced with man-made cellulose and glass fibres. *Composites Part B: Engineering*, 166, 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.046>
- Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., & Mai, Y. W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>
- Gall, M., Steinbichler, G., & Lang, R. W. (2021). Learnings about design from recycling by using post-consumer polypropylene as a core layer in a co-injection molded sandwich structure product. *Materials and Design*, 202, 109576. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109576>
- Ganapathy, T., Sathiskumar, R., Senthamaraiannan, P., Saravanakumar, S. S., & Khan, A. (2019). Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibres extracted from the aerial roots of banyan tree. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138, 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.136>
- Gijsman, P., & Fiorio, R. (2023). Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polypropylene (PP) and the implications for its recyclability. *Polymer Degradation and Stability*, 208(January), 110260. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110260>
- Giorcelli, M., Khan, A., Pugno, N. M., Rosso, C., & Tagliaferro, A. (2019). Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties. *Biomass and Bioenergy*, 120(November 2018), 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.036>
- Goh, K. L., M.K., A., Silva, R. T. De, & Thomas, S. (Eds.). (2020). *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03930-7>
- Golebiewski, J., & Galeski, A. (2007). *SCIENCE AND Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA*. 67, 3442–3447. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.007>
- Gonzalez-Canche, N. G., Carrillo, J. G., Escobar-Morales, B., Salgado-Tránsito, I., Pacheco, N., Pech-Cohuo, S. C., & Peña-Cruz, M. I. (2021). Physicochemical and optical characterization of citrus aurantium derived biochar for solar absorber applications. *Materials*, 14(16). <https://doi.org/10.3390/ma14164756>
- Ippolito, J. A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J. M., Fuertes-Mendizabal, T., Cayuela, M. L., Sigua, G., Novak, J., Spokas, K., & Borchard, N. (2020). Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2(4), 421–438. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00067-x>
- Jamnongkan, T., Intramongkol, N., Samoechip, W., Potiyaraj, P., Mongkholrattanasit, R., Jamnongkan, P., Wongwachirakorn, P., Sugimoto, M., Ito, H., & Huang, C. F. (2022). Towards a Circular Economy: Study of the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Recycled Polypropylene and Their Composite Materials. *Polymers*, 14(24). <https://doi.org/10.3390/polym14245482>
- Kane, S., Van Roijen, E., Ryan, C., & Miller, S. (2022). Reducing the environmental impacts of plastics while increasing strength: Biochar fillers in biodegradable, recycled, and fossil-fuel derived plastics. *Composites Part C: Open Access*, 8(March), 100253.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100253>
- Kim, G. M., Kil, T., & Lee, H. K. (2021). A novel physicomechanical approach to dispersion of carbon nanotubes in polypropylene composites. *Composite Structures*, 258(December 2019), 113377. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113377>
- Korol, J., Lenza, J., & Formela, K. (2015). Manufacture and research of TPS/PE biocomposites properties. *Composites Part B: Engineering*, 68, 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.045>
- Kotzur, K., Chadwick, A. R., & Löbbecke, M. (2022). Moderation of thermoplastic composite crystallinity and mechanical properties through in-situ manufacturing and post-manufacturing tempering: Part 2 – Morphological characterisation. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 163, 107225.
- Lei, Fan, Huaning Yu, Shuo Yang, Huimin Sun, Jiang Li, Shaoyun Guo, Hong Wu, Jiabin Shen, Rong Chen, and Ying Xiong. 2016. “Analysis of Crystalline Structure and Morphology of Isotactic Polypropylene under the Coexistence of Organic Montmorillonite Particles and Shear Flow.” *Polymer* 82:274–84. doi: 10.1016/j.polymer.2015.11.053.
- Mahesh, A., Rudresh, B. M., & Reddappa, H. N. (2021). Potential of natural fibers in the modification of mechanical behavior of polypropylene hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, xxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.195>
- Mohammed, M., Rahman, R., Mohammed, A. M., Betar, B. O., Osman, A. F., Adam, T., Dahham, O. S., & Gopinath, S. C. B. (2022). Improving hydrophobicity and compatibility between kenaf fiber and polymer composite by surface treatment with inorganic nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11), 104233. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104233>
- Mohammed, Z., Jeelani, S., & Rangari, V. (2022). Effective reinforcement of engineered sustainable biochar carbon for 3D printed polypropylene biocomposites. *Composites Part C: Open Access*, 7, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100221>
- Moth, C. G., Dias, F. T. G., Moth, M. G., Pelas, A., Os, A., Palavras, A., & Tg, B. (2007). *Materiais Poliméricos Na Proteção Ao Meio*.
- Nneka Anosike-Francis, E., Ijeoma Obianyo, I., Wasiu Salami, O., Odochi Ihekweme, G., Ikpi Ofem, M., Olajide Olorunnisola, A., & Peter Onwualu, A. (2022). Physical-Mechanical properties of wood based composite reinforced with recycled polypropylene and cowpea (*Vigna unguiculata* Walp.) husk. *Cleaner Materials*, 5(June), 100101. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100101>
- Peter J. Larkin. (2018). *Infrared and Raman Spectroscopy* (Elsevier). https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=bMgpDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=_qKxvbSygu&sig=LmwQMsdPzK2Sf01cxzHkxFtVuAk&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- Poulose, A. M., Elnour, A. Y., Anis, A., Shaikh, H., Al-Zahrani, S. M., George, J., Al-Wabel, M. I., Usman, A. R., Ok, Y. S., Tsang, D. C. W., & Sarmah, A. K. (2018). Date palm biochar-polymer composites: An investigation of electrical, mechanical, thermal and rheological characteristics. *Science of the Total Environment*, 619–620, 311–318. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.076>
- Qianb, M., Lina, X., & Wendy, M. V. (2020). *Machine Translated by Google Compósitos de*

polietileno de alta densidade preenchidos com biochar com excelentes propriedades : Para maximizar a utilização de resíduos. 146.

- Saikrishnan, S., Jubinville, D., Tzoganakis, C., & Mekonnen, T. H. (2020). Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling. *Polymer Degradation and Stability*, *182*, 109390. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390>
- Shanmugam, V., Sreenivasan, S. N., Mensah, R. A., Försth, M., Sas, G., Hedenqvist, M. S., Neisiany, R. E., Tu, Y., & Das, O. (2022). A review on combustion and mechanical behaviour of pyrolysis biochar. *Materials Today Communications*, *31*(May). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103629>
- Silva, C. G., Campini, P. A. L., Rocha, D. B., & Rosa, D. S. (2019). The influence of treated eucalyptus microfibers on the properties of PLA biocomposites. *Composites Science and Technology*, *179*, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.010>
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., Smernik, R., Das, O., Farid, M., & Gao, W. (2015). A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. *Science of the Total Environment*, *512–513*, 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.068>
- Wang, K., Wu, J., Ye, L., & Zeng, H. (2003). Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *34*(12), 1199–1205. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.07.004>
- Wang, Zhangwei, Min Song, Chao Sun, and Yuehui He. 2011. “Effects of Particle Size and Distribution on the Mechanical Properties of SiC Reinforced Al-Cu Alloy Composites.” *Materials Science and Engineering A* 528(3):1131–37. doi: 10.1016/j.msea.2010.11.028.
- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, *217*, 240–261. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.12.054>
- WILLIAN D. CALLISTER, J., & DAVID G. RETHWISCH. (2018). Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. In *Ciência e engenharia de materiais* (p. 1014).
- Yuliang, Hongbing Lu and Jinliang Qiao and Yibin Xu and, and Science. 2002. “Effect of Isotacticity Distribution on the Crystallization and Melting Behavior of Polypropylene.” *Journal of Applied Polymer Science* 85:333–41.
- Zhang, Q., Khan, M. U., Lin, X., Cai, H., & Lei, H. (2019). Temperature varied biochar as a reinforcing filler for high-density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*, *175*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107151>