

MARINA GIL ALMEIDA CIOFFI

Influência do papel residual de escritório em compósitos de polipropileno

MARINA GIL ALMEIDA CIOFFI

Influência do papel residual de escritório em compósitos de polipropileno

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Magalhães de Oliveira

Guaratinguetá
2022

C576i	Cioffi, Marina Gil Almeida Influência do papel residual de escritório em compósitos de polipropileno / Marina Gil Almeida Cioffi - Guaratinguetá, 2022. 42 f : il. Bibliografia: f. 38-42 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2026. Orientador: Prof. Dr. Daniel Magalhães de Oliveira 1. Polipropileno. 2. Compósitos poliméricos. 3. Reaproveitamento. I. Título. CDU 620.1
-------	---

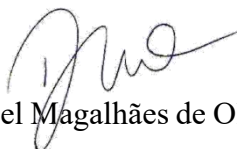
Marina Gil Almeida Cioffi

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE
DO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO (A) EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. José Vitor Candido de Souza
Coordenador



Me. Daniel Magalhães de Oliveira
Orientador/UNESP-FEG



Prof.ª Dra. Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini
UNESP-FEG



Me. Anne Shayene Campos de Bomfim
UNESP-FEG

... à minha família, amigos e ao grupo de pesquisa, pelo apoio, incentivo, carinho e por estarem sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço a minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

Ao meu orientador, *Daniel Magalhães de Oliveira* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível;

Aos meus pais *Joaquim Cioffi e Ana Silvia Cioffi* e às minhas irmãs *Luiza Cioffi e Gabriela Cioffi* que, apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos;

À minha tia e professora *Maria Odila Hilário Cioffi* pelo apoio, orientação e ensinamentos.

A todos do Grupo de Pesquisa em Fadiga e Materiais Aeronáuticos por toda ajuda e apoio durante o desenvolvimento do meu projeto.

A todos os professores que tive, pelo prazer e privilégio de assistir as aulas, pelos ensinamentos, mentoria e dedicação.

Aos funcionários da Biblioteca da Unesp Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/Unesp pela dedicação e alegria no atendimento.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando
nos mantemos fiéis a nós mesmos”
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Devido à elevada produção de papel e celulose, e à crescente preocupação com as questões ambientais e econômicas, ultimamente tem sido dada maior importância à reciclagem e reutilização de papel. Neste trabalho o papel residual de escritório foi incorporado ao polipropileno nas proporções de 10, 20 e 30% em massa. Esses materiais foram moldados por injeção para produção de compósitos com diferentes proporções de papel em matriz de polipropileno, que foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. Os compósitos apresentaram temperaturas iniciais de degradação similares e uma leve redução em comparação ao polipropileno, fato associado a incorporação do papel. Com relação ao PP puro, o aumento da porcentagem de papel residual foi acompanhado por uma pequena redução na temperatura de fusão (em torno de 8 °C), uma redução pouco significativa na temperatura de cristalização (1 °C) e redução do grau de cristalinidade (de 10% a 30%). Por outro lado, a presença do papel não provocou alterações significativas na resistência à tração, entretanto aumentou a rigidez e a fragilidade do material. Além disso, a comparação entre os resultados para os compósitos com 10% e o com 30% (m/m) de papel, indicou que maiores porcentagens não foram seguidas pelo aumento na fragilidade do material, mas sim de uma ligeira redução na resistência à tração, uma melhora de quase 50% na rigidez e mesma deformação em relação aos compósitos de PP com 10% (m/m) de papel residual. Por fim, o compósito com 30% (m/m) de papel mostrou-se uma ótima opção de material em aplicações não-estruturais e com grande apelo ambiental uma vez que apresentara propriedades térmicas e mecânicas comparáveis, e até superiores, aos materiais totalmente sintéticos, no caso o PP puro.

Palavras-chave: papel residual; polipropileno; compósitos; reciclagem; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Given the high production of pulp and paper, and the growing concern about environmental and economic issues, more importance has been given lately to recycling and reusing paper. In this work, office wastepaper was incorporated into polypropylene at the proportions of 10, 20, and 30% by mass. These materials were injection molded to produce composites with different proportions of paper in a polypropylene matrix, which were characterized as to their thermal, mechanical, and morphological properties. The composites showed similar initial degradation temperatures and a slight reduction compared to polypropylene, a fact associated with the incorporation of paper. Concerning pure PP, the increase in the percentage of residual paper was accompanied by a small reduction in melting temperature (around 8 °C), a minor reduction in crystallization temperature (1 °C), and a reduction in the degree of crystallinity (from 10% to 30%). On the other hand, the presence of the filler did not cause significant changes in tensile strength, however, it increased the stiffness and brittleness of the material. Furthermore, the comparison between the results for the composites with 10% and the one with 30% (m/m) of paper, indicated that higher percentages were not followed by an increase in the fragility of the material, but rather a slight reduction in tensile strength, an improvement of almost 50% in stiffness and the same deformation compared to PP composites with 10% (m/m) wastepaper. Finally, the composite with 30% (m/m) of paper proved to be an excellent material option in non-structural applications and with great environmental appeal since it presented thermal and mechanical properties comparable, and even superior, to fully synthetic materials, in this case, pure PP.

Keywords: wastepaper; polypropylene; composites; recycling; mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura das fibras lignocelulósicas, com a indicação dos principais componentes celulose, hemicelulose e lignina.....	14
Figura 2 - Polimerização do propeno para obtenção do polipropileno.....	16
Figura 3 - Diagrama esquemático dos compósitos.....	18
Figura 4 - Processo de reciclagem do papel.....	20
Figura 5 – Obtenção dos compósitos de PP com diferentes teores de PR e seus respectivos corpos de prova para ensaio mecânico.....	21
Figura 6 - Curvas TG (a) e DTG (b) das amostras de PR, PP e compósitos.....	24
Figura 7 - Curvas DSC de segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP, PP/10PR, PP/20PR e PP/30PR.....	28
Figura 8 - DMA do PP puro e compósitos: a) E', b) E'' e c) Tan delta.....	30
Figura 9 - Curvas de Tensão x Deformação para uma amostra representativa de cada material analisado (PP, PP/10PR, PP/20PR e PP/30PR).....	33
Figura 10– Imagens obtidas por MEV para a superfície de fratura: (a) PP/10PR 230x, (b) PP/10PR 1000x; (c) PP/20PR 230x, (d) PP/20PR 1000x; (e) PP/30PR 230x e (f) PP/30PR 1000x.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros térmicos como temperatura inicial de degradação térmica (T_i), perda de massa, temperatura máxima de degradação (T_{pico}) e resíduo à 750 °C	26
Tabela 2 - Propriedades térmicas do PP e dos compósitos	29
Tabela 3 – Dados de Transição vítrea (T_g) obtidos pela curva de E'' para o PP puro e seus compósitos com PR.....	31
Tabela 4 - Propriedades mecânicas do PP puro e seus compósitos.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
PP	Polipropileno
PR	Papel Residual
PP/10PR	Compósito de Polipropileno com 10% de Papel Residual (m/m)
PP/20PR	Compósito de Polipropileno com 20% de Papel Residual (m/m)
PP/30PR	Compósito de Polipropileno com 30% de Papel Residual (m/m)
TGA	Análise termogravimétrica
DTG	Derivada da Termogravimetria
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
E'	Módulo de Armazenamento
E''	Módulo de Perda
T _f	Temperatura de Fusão
T _c	Temperatura de Cristalização
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
ΔH_m	Entalpia de Fusão
ΔH_c	Entalpia de Cristalização
χ_c	Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	FIBRAS NATURAIS	14
2.2	POLÍMERO: POLIPROPILENO (PP)	15
2.3	PAPEL E SUAS VANTAGENS DE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO	16
2.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	MATERIAIS.....	20
3.2	MÉTODOS	20
3.2.1	Reciclagem do papel residual para obtenção do reforço celulósico (RC)	20
3.2.2	Obtenção dos compósitos	21
3.2.3	Caracterizações	21
3.2.3.1	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	21
3.2.3.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	22
3.2.3.3	<i>Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</i>	22
3.2.3.4	<i>Ensaio de tração</i>	23
3.2.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	24
4.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	27
4.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	29
4.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	33
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	35
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A gestão da geração de resíduos sólidos urbanos e industriais é uma das maiores preocupações ambientais mundiais. A Agenda 2030 das Nações Unidas propôs dezessete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), sendo o 12º objetivo assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis e reduzir a geração de resíduos através da prevenção, redução, reciclagem e reutilização (UNITED NATIONS, 2018).

Junto a este cenário, a indústria de celulose e papel expandiu-se gradualmente, resultando em problemas ambientais devido aos grandes volumes de resíduos sólidos. O papel é hoje amplamente utilizado para registrar informações. Estima-se que cerca de 400 milhões de toneladas de resíduos de papel são geradas por ano desde que o seu consumo aumentou nos últimos anos (ZHANG *et al.*, 2020; OLIVA *et al.*, 2020). Devido à alta produção de papel e à crescente preocupação com questões ambientais e econômicas, a reciclagem e a reutilização surgem como alternativas para a destinação desses resíduos gerados.

O processo de reciclagem de papel apresenta vantagens como baixo custo, aproveitamento de resíduos como combustível para a produção de vapor, redução do volume de resíduos de papel gerados e consequente redução no corte de árvores para a produção de papel, sendo mais ecologicamente correto e sustentável que fabricar mais papel (QUITADAMO *et al.*, 2017). O papel restante, não reciclado, é submetido à incineração, emitindo poeira e gerando gases, produção de energia em lareiras ou, ainda, destinado a aterros sanitários (QUITADAMO *et al.*, 2017). Na literatura são relatadas diversas abordagens sobre uso de papel reciclado como a pirólise, a fabricação de compósitos ecológicos, a síntese de bioetanol e o aerogel de celulose biocompatível (LEI *et al.*, 2018). O papel se caracteriza, portanto, como um recurso natural renovável, abundante, disponível e biodegradável, ou seja, uma fonte de produtos sustentáveis (OLIVA *et al.*, 2020; LEI *et al.*, 2018).

O polipropileno é o termoplástico mais comum e popular, amplamente utilizado em diversas aplicações, tais como materiais de construção, equipamentos automotivos e médicos, entre outros campos, devido a seu baixo custo de fabricação e versatilidade (ZHAO *et al.*, 2021). Segundo Zulkifli *et al.* (2015) e Spoljaric, Genovese, Shanks (2009), algumas propriedades deste material como alta estabilidade térmica, baixa densidade, baixo custo, reciclável, baixa condutividade elétrica e alta resistência à fadiga, tornam o polipropileno mais adequado para aplicação em dispositivos elétricos, peças automotivas, embalagens alimentícias e utensílios de uso domésticos quando comparados a outros termoplásticos

convencionais, aumentando, assim, seu uso no desenvolvimento de pesquisas, principalmente como matriz em compósitos poliméricos.

Os compósitos poliméricos têm sido desenvolvidos utilizando diversos reforços e matrizes termoplásticas, com a intenção de melhorar as características mecânicas do polímero, obtendo-se um novo material (NOURBAKHS; ASHORI, 2009). Os compósitos de fibras naturais têm atraído a atenção de pesquisadores e indústrias para diversas aplicações devido a suas vantagens ambientais e econômicas (ETAATI et al., 2014). Zulkifli *et al.*, (2015), utiliza fibras naturais em substituição às fibras sintéticas como reforço de compósitos, especialmente porque as fibras vegetais e outras fontes naturais apresentam benefícios em relação às fibras sintéticas, tais como baixa densidade, não toxicidade, biodegradabilidade, além de agregar valor à matéria-prima natural e substituir materiais sintéticos.

Além disso, as fibras naturais são abundantes na natureza, tornando-se disponíveis e renováveis, além de apresentarem baixa densidade, permitindo a produção de compósitos mais leves (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009). Como o papel é um material rico em celulose em sua composição, se mostra como uma potencial alternativa para a obtenção de compósitos naturais, reduzindo a porcentagem de materiais poliméricos sintéticos (LEI et al., 2018).

1.1 OBJETIVO

Este trabalho visa desenvolver compósitos de polipropileno incorporados com diferentes porcentagens de papel residual de escritório, caracterizá-los e investigá-los quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas, considerando a substituição de materiais totalmente sintéticos para futuras aplicações não-estruturais como, por exemplo, embalagens, utensílios domésticos e acessórios automotivos.

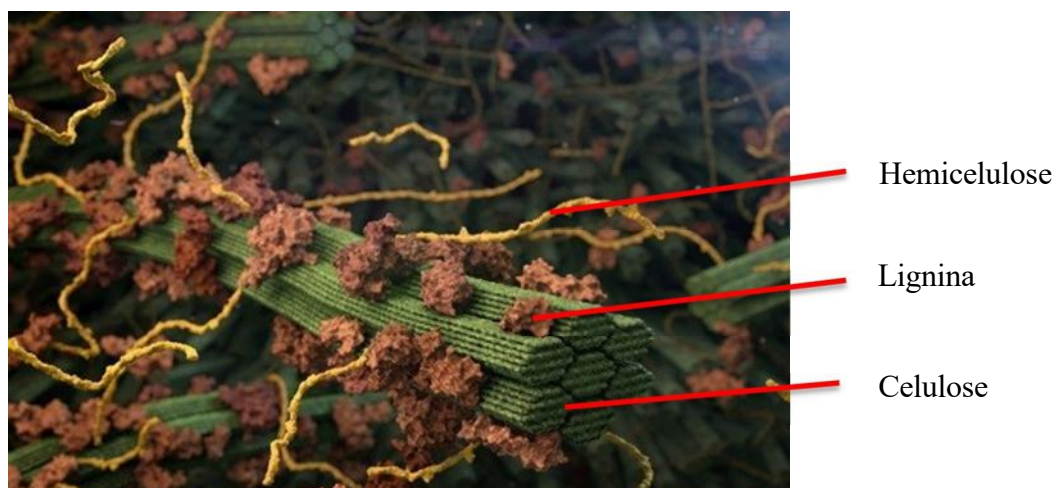
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS NATURAIS

As fibras naturais são classificadas em fibras vegetais, minerais e animais. Dentre estas, as fibras vegetais são compostas pelo caule, pela folha, pela semente, pelo xilema, pela casca e pelo fruto (KARIMAH et al., 2021).

As fibras vegetais, ou lignocelulósicas, são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1). A celulose é um polímero natural sendo o principal componente da parede celular das plantas. A hemicelulose é um polissacarídeo encontrado na parede primária da fibra e promove elasticidade às fibras. A lignina é um composto de estrutura aromática, sendo uma resina de estrutura amorfa que dá rigidez às plantas (PEREIRA et al., 2015). Essas fibras lignocelulósicas têm sido aplicadas como reforço em compósitos, e estes aplicados na construção civil, na indústria automobilística e para filtros de retenção de materiais pesados, substituindo, assim, as fibras de vidro e as fibras de carbono (GOMES et al., 2007; MANO et al., 2010; SOOD; DWIVEDI, 2018).

Figura 1 - Estrutura das fibras lignocelulósicas, com a indicação dos principais componentes celulose, hemicelulose e lignina.



Fonte: Adaptado de SPLETTSTOESSE (2016).

O uso de fibras lignocelulósicas como reforço em matrizes poliméricas vem crescendo devido a razões ecológicas, uma vez que apresentam vantagens quando comparadas às fibras sintéticas, tais como baixo custo, são renováveis e altamente disponíveis, além de apresentarem baixa densidade, biodegradabilidade e menor abrasividade para moldes e

equipamentos de mistura (QUITADAMO et al., 2017). As fibras vegetais são encontradas em folhas e troncos de árvores, além de plantas com a juta, o sisal, o capim, e em bagaço de cana, madeira e outros. A estrutura interna, a composição química, a morfologia e as propriedades das plantas dependem de fatores como, o local de extração, a idade da planta e a condições do solo em que foram cultivadas, e dependendo da fonte da fibra natural, as propriedades mecânicas e físicas são influenciadas pelo clima e propriedades do solo. (ANTICH et al., 2006; SOOD; DWIVEDI, 2018; LAU et al., 2018). Essa variação nas propriedades também representa um dos maiores desafios para compósitos de fibras naturais (FARUK et al., 2012).

Como solução às variações das propriedades físicas e mecânicas, considera-se o uso de fibras de celulose processadas, como celulose Kraft e fibras de papel. As fibras de madeira descascadas e branqueadas quimicamente, usadas na produção do papel, apresentam altos teores de celulose sendo, assim, homogêneos e de alta qualidade. Essas fibras que compõem o papel apresentam boa resistência mecânica, tornando-os um candidato ideal para reforço de compósitos (PRAMBAUER; VORONYCH; BURGSTALLER, 2019; QUITADAMO et al., 2017; SERRANO et al., 2014).

2.2 POLÍMERO: POLIPROPILENO (PP)

Os polímeros são formados por macromoléculas compostas por unidades de repetição denominadas meros, ligadas entre si por ligações covalentes. A principal matéria-prima para produção dos polímeros é o monômero (molécula com uma unidade de repetição). A estrutura química dos monômeros, quantidades de meros por cadeia e o tipo de ligação covalente faz com que os polímeros sejam classificados como plásticos, fibras e elastômeros (CANEVAROLO JR, S, 2006).

O polipropileno (PP) é um material termoplástico comum e muito popular, sendo utilizado em dispositivos elétricos, peças automotivas, embalagens de alimentos, uso doméstico, equipamentos, entre outros (ZULKIFLI et al., 2015). Esse material é obtido pela polimerização do propeno por meio de reação com catalizadores do tipo Ziegler-Natta como indicada na Figura 2, a qual apresenta a reação para obtenção do polipropileno com elevada massa molar (200.000 a 700.000 g/mol) (ROSA, 2007).

Figura 2 - Polimerização do propeno para obtenção do polipropileno.



Fonte: Adaptado de ROSA (2007).

Segundo Etaati *et al.*, (2014) e Spadetti *et al.*, (2017), o PP tem sido frequentemente utilizado como matriz em compósitos de fibras naturais nas últimas décadas, sendo capaz de competir com plásticos de maior custo no mercado devido suas propriedades, disponibilidade, baixo custo, baixa densidade e alta rigidez. O polipropileno, por ser uma poliolefina, é muito difícil de degradar pois sua degradação depende das taxas de remoção de H das ligações C-H, presentes na cadeia polimérica, através de radicais alcóxila (degradação por peróxido) ou O₂ (degradação oxidativa) (BERTIN *et al.*, 2010).

2.3 PAPEL E SUAS VANTAGENS DE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO

O conceito de eficiência de recursos tem recebido atenção significativa nos últimos anos devido ao grande interesse no uso sustentável de materiais (CHANG; BEACH; OLIVETTI, 2019). A elevada produção, o uso de materiais e a geração de resíduos estão se tornando cada vez mais alarmantes, sendo a reciclagem e reuso desses resíduos uma grande questão de preocupação ambiental em todos os países (ERVASTI; MIRANDA; KAURANEN, 2016; LIU *et al.*, 2020).

Segundo Oliva *et al.*, (2020) estima-se que são gerados 400 milhões de toneladas de resíduos de papel por ano ao redor do mundo. No último ano, o mercado brasileiro de papel e celulose produziu cerca de 2,7 milhões de toneladas, sendo grande quantidade consumidas pela sociedade moderna, resultando em um enorme desperdício (ÉPOCA, 2021). Embora as tecnologias de reciclagem de resíduos tenham sido bem desenvolvidas devido suas vantagens econômicas de energia, material e redução da poluição em relação a produção primária de papel, grande quantidade de resíduos de papel ainda é descartada como resíduos sólidos urbanos (YANG *et al.*, 2020). Segundo Quitadamo *et al.*, (2017) cerca de 50% de todo resíduo celulósico gerado mundialmente é reciclado, sendo o restante descartado em lixões, enviados para incineração e utilizados como combustíveis em lareiras.

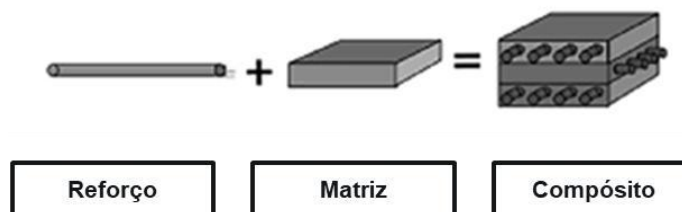
Estudos têm mostrado que a reciclagem de papel pode oferecer benefícios ambientais significativos como redução da poluição, conservação dos espaços de aterro e a preservação das árvores, uma vez que diminui o descarte de resíduos e reduz o consumo de árvores. Esses benefícios ambientais também podem ser justificados pelo fato de as árvores gerarem externalidades positivas, como amenidades diretas, conservação do solo, e redução do sequestro de carbono. Assim, a reciclagem de papel pode ser considerada benéfica tanto por um recurso quanto uma perspectiva ambiental (PIVNENKO; ERIKSSON; ASTRUP, 2014; TATOUTCHOUP, 2016). Em muitos países a reciclagem de produtos de papel e celulose tornou-se hábito cotidiano da população, aumentando a taxa de recuperação desses materiais e, assim, da própria reciclagem (TATOUTCHOUP, 2016).

O papel é composto por fibras vegetais proveniente da madeira. E essas fibras são obtidas através do processo de polpação química. Após esse processo, a polpa obtida é submetida a um processo de branqueamento químico para remover a lignina e hemicelulose presentes na estrutura das fibras e obter, assim, a celulose (IYER; LECHANSKI; TORKEKELSON, 2016; SILVA et al., 2015). De acordo com Prambauer, Voronych, Burgstaller (2019) materiais originados de fibras de madeira descascada e branqueada quimicamente com altos teores de celulose são materiais de alta qualidade, homogêneos e apresentam boa resistência mecânica, tornando-os um candidato ideal para reforço de compósitos (QUITADAMO *et al.*, 2017; PRAMBAUER; VORONYCH; BURGSTALLER, 2019).

2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os materiais compósitos (Figura 3) são uma combinação de duas ou mais fases, representadas pela matriz (fase contínua) e reforço (fase dispersa), cujas propriedades mecânicas, químicas e físicas projetadas são melhores do que os materiais constituintes (KUMAR; MANNA; DANG, 2022). De acordo com Alix *et al.*, (2014), Gurunathan, Mohanty e Nayak, (2015), a resistência de um material polimérico pode ser aumentada dependendo do tipo de reforço adicionado.

Figura 3 - Diagrama esquemático dos compósitos.



Fonte: Adaptado de CHETHAN KUMAR et al (2021).

A fase dispersa (reforço) pode ser classificada de acordo com as dimensões das fibras, podendo ser na forma de fibras longas, fibras curtas, partículas, trama e tecidos. Desta forma, dependendo do tipo de reforço, os compósitos podem ser divididos em três classes distintas, sendo estas: compósitos particulados, compostos fibrosos e compósitos laminados (BENINI, 2011). O tipo e tamanho de reforço utilizado tem impacto nas propriedades do material compósito (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009).

Nos últimos anos, o uso de materiais sintéticos ou à base de petróleo tornou-se uma grande preocupação ambiental devido à liberação de gases de efeito estufa durante sua fabricação, poluição gerada e descartes incorretos de resíduos. Devido a isso, o uso de materiais ecologicamente corretos está aumentando, já que estes podem ser reciclados, são biodegradáveis e recicláveis, minimizando os efeitos causados pelos materiais a base de petróleo (FARUK et al., 2012). Os compósitos reforçados com fibras naturais podem ser totalmente ou parcialmente ecologicamente corretos. Esses compósitos são produzidos pela adição de fibras naturais em uma matriz que seja reciclável, biodegradável ou sintética (KUMAR; MANNA; DANG, 2022).

Os compósitos de fibra natural, por possuírem um viés sustentável, tem sido utilizado em diferentes tipos de indústrias como automobilística, militar, aeroespacial, construção, embalagens, equipamentos esportivos, ferroviária e médica (RANA; MANDAL; BANDYOPADHYAY, 2003). Além disso, existem outras aplicações sendo exploradas que incluem artigos de jardinagem, painéis e estofados automotivos, móveis, trilhos ferroviários, e esquadrias de portas e janelas (KUMAR; MANNA; DANG, 2022). Através de estudos sobre compósitos reforçados com fibras naturais, foi identificado que a propriedade mecânica desse material é similar ou aproximada às dos compósitos reforçados com fibras de vidro por exemplo (JAWAID; ABDUL KHALIL, 2011).

Estudos feitos por Faruk *et al.*, (2012) mostraram que os as propriedades de um compósito reforçado com fibras naturais são influenciadas por uma série de fatores, incluindo

o tipo de fibra, condições ambientais (onde as fibras vegetais são originadas), métodos de processamento e qualquer modificação da fibra. Entretanto, na maioria das condições a presença das fibras acarretou igual ou superior propriedades térmicas e mecânicas. Além desse autor (FARUK et al., 2012), outros autores também desenvolveram trabalhos sobre compósitos reforçados com fibras naturais de diferentes origens, como, por exemplo, Bomfim *et al.*, (2021), que utiliza borra de café como reforço em polipropileno proveniente de cápsulas de café expresso recicladas; Pereira *et al.*, (2015) e Milanese *et al.*, (2011) que desenvolveram um estudo de revisão sobre diferentes reforços de fibras lignocelulósicas em matrizes poliméricas e o comportamento mecânico de compósitos de fibras naturais, respectivamente.

Autores como Iyer, Lechanski, Torkelson, (2016); Lei *et al.*, (2019) e Quitadamo *et al.*, (2017) também utilizaram papéis residuais como reforço em diferentes matrizes poliméricas, obtendo resultados promissores das propriedades mecânicas, físicas e térmicas, dependendo da aplicação que estes materiais serão submetidos. Iyer, Lechanski, Torkelson, (2016) e Quitadamo *et al.*, (2017) mostraram que a presença do papel ocasionou aumento nos módulos elásticos conforme aumentava a presença do papel residual. Lei *et al.*, (2019) mostrou que a presença do reforço de celulose de papel residual acarretou a melhora de estabilidade térmica em relação a matriz, tendo aumento de 21 °C na temperatura inicial de degradação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Aproximadamente 1 kg de papel residual de escritório (PR), foi coletado no Grupo de Pesquisa em Fadiga e Materiais Aeronáuticos da Universidade Estadual Paulista – UNESP/FEG.

A matriz polimérica utilizada foi o homopolímero de polipropileno (PP) (H103, Braskem).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Reciclagem do papel residual para obtenção do reforço celulósico (RC)

Um processo de reciclagem baseado nos métodos utilizados pela indústria (PRAMBAUER; VORONYCH; BURGSTALLER, 2019) foi realizado para obter o PR (Figura 4). O PR foi primeiramente cortado à mão e colocado em água por 4 h, depois aquecidos e agitados por 30 min. A solução PR/água foi então filtrada e seca em estufa a 60 °C por 24 h. Após a secagem, o PR foi moído em moinho de facas (Willye TE-650, Tecnal) utilizando peneira de 30 mesh.

Figura 4 - Processo de reciclagem do papel.

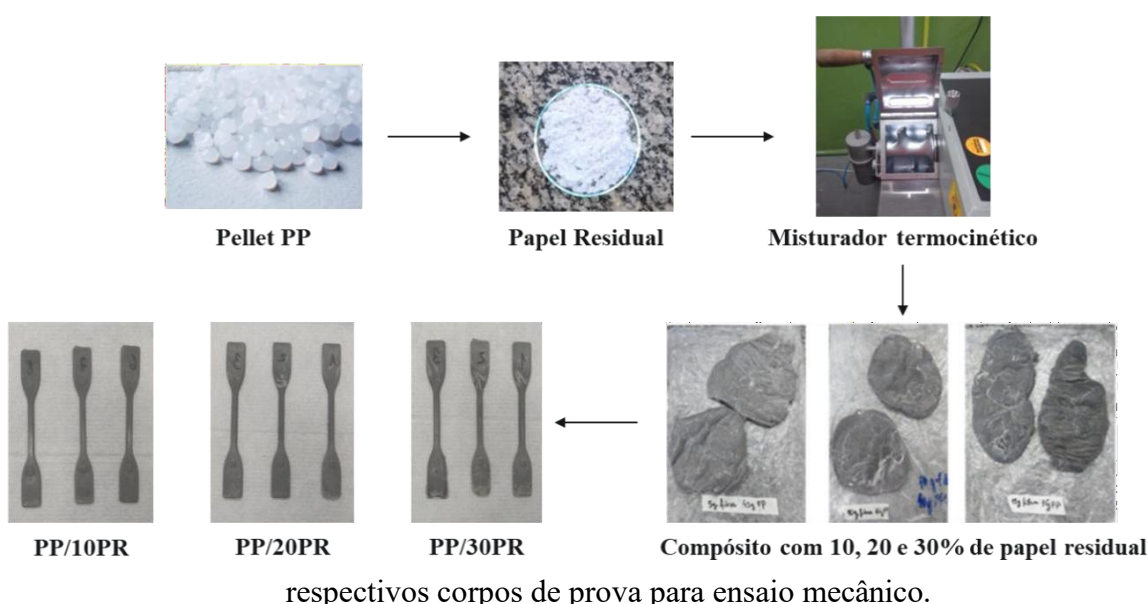


Fonte: Elaborado pela autora.

3.2.2 Obtenção dos compósitos

Os compósitos de PP com 10, 20 e 30% em massa de PR seco foram misturados em lotes de 50 g em um homogeneizador de plástico de laboratório (MH Equipment, modelo MH-50H). Após a mistura, os materiais obtidos foram granulados em moinho (RONE, modelo N150) e secos em estufa por 24 h a 60 °C. Os materiais granulados foram moldados em uma injetora (AXPLASTICOS, modelo AX16I) para a obtenção de corpos de prova para ensaios mecânicos, seguindo o perfil de temperatura entre 180 °C e 195 °C (Figura 5).

Figura 5 – Obtenção dos compósitos de PP com diferentes teores de PR e seus



Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.3 Caracterizações

3.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para as amostras PR, PP e compósitos. Aproximadamente 10 g de cada amostra foram colocados em panelinha de platina, com alumina como material de referência, e investigados em um analisador térmico SII Nanotechnology INC, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200. A análise foi realizada de acordo com a norma ASTM E2550, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min, em uma faixa de

temperatura de 25 °C a 750 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A partir da análise foi determinada a temperatura inicial de degradação térmica das amostras e seus principais estágios de decomposição.

3.2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de PP e dos compósitos foram condicionadas em panelinha de alumínio não hermética e analisadas em um calorímetro DSC Q20 (TA Instruments) previamente calibrado, sob fluxo de nitrogênio de 40 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, taxa de resfriamento de 20 °C/min, em uma faixa de temperatura de -30 °C a 250 °C. Os valores foram avaliados de acordo com a norma ASTM D3418. Nesta análise, o segundo aquecimento e o resfriamento foram considerados a fim de eliminar o histórico térmico das amostras.

O grau de cristalinidade (χ_c) foi calculado de acordo com a Eq. (1), onde $\Delta H_{100\%} = 209$ J/g correspondendo a um PP cristalino 100%, ΔH_m correspondendo a entalpia de fusão do polímero e w é a fração de massa do PP utilizado nas amostras analisadas, (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%} w} 100\% \quad (1)$$

3.2.3.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O comportamento viscoelástico dos compósitos foi investigado em um analisador térmico SII Nanotechnology DMS 6100 (*dual cantilever beam*), sob uma taxa de aquecimento de 3 °C/min variando de -50 °C a 125 °C, na frequência de 1 Hz, amplitude de 10 μ m, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ foram avaliados.

3.2.3.4 Ensaio de tração

O PP e os compósitos foram testados em máquina universal de ensaios Shimadzu (modelo AG-X), com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 1,1 mm/min. Os corpos de prova testados tinham dimensões de acordo com ASTM D638. As propriedades mecânicas de resistência à tração, deformação na tensão máxima e módulo de elasticidade foram avaliadas.

3.2.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

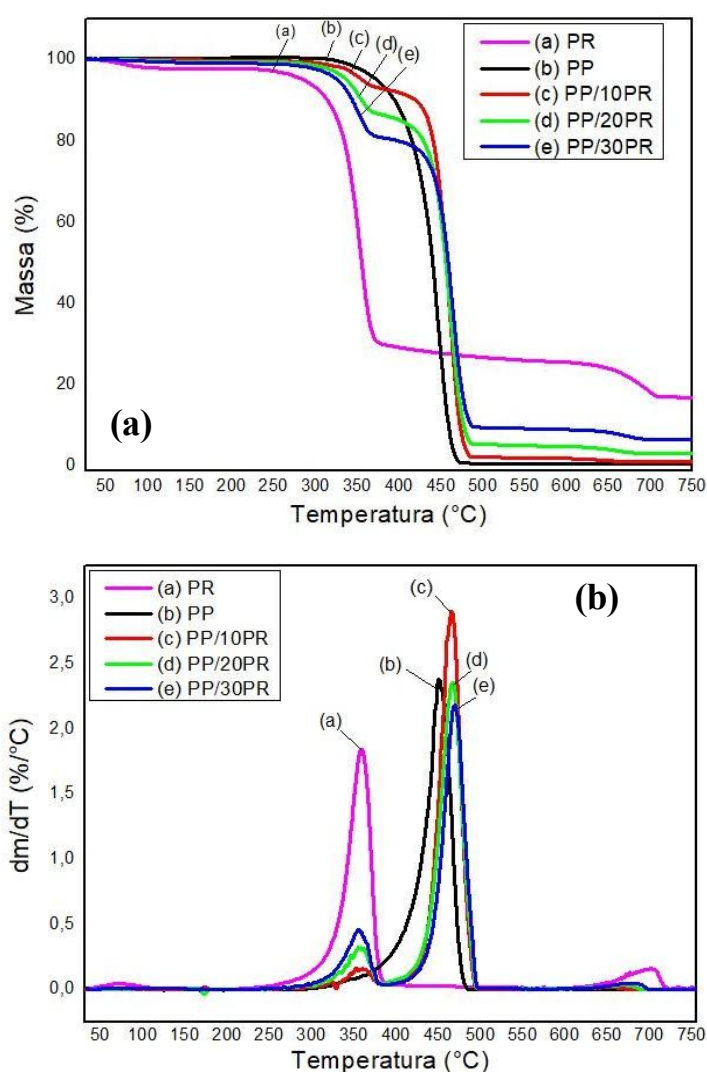
A superfície de fratura dos compósitos, após o ensaio de tração, foi caracterizada morfolologicamente em microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS / EBDS Oxford INCA Energy 250, operando entre 10 e 15 kV com detector de elétrons secundário.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras PR, PP e compósitos, e obter a temperatura inicial de degradação (T_{onset}), os estágios de decomposição e resíduos. As curvas de perda de massa (TG) e as curvas de primeira derivada (DTG) são apresentadas na Figura 6, e as propriedades térmicas na Tabela 1.

Figura 6 - Curvas TG (a) e DTG (b) das amostras de PR, PP e compósitos.



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da curva DTG é possível observar que a amostra PR apresentou pelo menos três eventos térmicos. O primeiro evento entre 25 e 100 °C, devido à perda de umidade (PĂRPĂRIȚĂ et al., 2014). O segundo evento entre 200 e 400 °C, correspondendo

principalmente à decomposição da celulose, que é o componente em maior concentração presente no papel (PRAMBAUER; PAULIK; BURGSTALLER, 2015). E o último evento a 600 °C, relacionado à eliminação de dióxido de carbono (CO₂) presente no carbonato de cálcio (CaCO₃), adicionado na polpa de celulose para produzir o papel e, possivelmente, degradação de lignina residual presente na composição das fibras (HANSEN et al., 2019; PRAMBAUER; PAULIK; BURGSTALLER, 2015). Ao final da análise, esta amostra apresentou 17% de resíduo a 750 °C, relacionado a partes inorgânicas e compostos lignocelulósicos não degradados (PRAMBAUER; PAULIK; BURGSTALLER, 2015). Ao contrário de outros materiais lignocelulósicos que apresentam dois ou três estágios definidos de degradação correspondentes à celulose, hemicelulose e lignina (CAMPOS DE BOMFIM et al., 2021; THOMASON; RUDEIROS-FERNÁNDEZ, 2021), o PR apresentou apenas um estágio de degradação que representa principalmente a decomposição da celulose, que corresponde a cerca de 60-70% dos compostos orgânicos que compõem o PR (KUMAR; PATHAK; BHARDWAJ, 2020).

A amostra de PP apresentou estabilidade térmica até 290 °C com pelo menos um evento térmico entre 290-480 °C. Nota-se também que o PP foi degradado quase completamente, apresentando cerca de 0,7% de resíduo a 750 °C. Resultados semelhantes foram observados por Părpăriță et al., (2014) e Hansen et al., (2019).

Como pode ser visto na Figura 6b e observado na Tabela 1, os compósitos apresentaram pelo menos três estágios de decomposição e um comportamento intermediário entre a matriz e o reforço. Todos os compósitos apresentam estabilidade térmica até 275°C e então iniciam o processo de degradação. A primeira etapa, entre 275-370 °C, representa principalmente a decomposição do PR presente nos compósitos, com perda de massa aumentando à medida que a quantidade de reforço aumenta, 6,5%, 12,8% e 18,1% para PP/10PR, PP/20PR e PP/30PR, respectivamente. A segunda etapa (370-495 °C) corresponde principalmente à degradação térmica do PP (matriz do compósito). Hansen *et al.*, (2019) produziram PP reforçado com compósito de erva-mate e relataram comportamento térmico intermediário semelhante para compósitos com 20, 30 e 40% (em massa), entretanto observou uma diminuição nos valores de degradação térmica à medida que a quantidade de reforço aumentou. Em relação aos resíduos à 750 °C, a quantidade é maior à medida que o volume de reforço aumenta (1,1%, 3,2% e 6,6%) correspondendo a cargas inorgânicas presentes no PR, uma vez que o PP apresenta quantidade não significativas de resíduo ao final da análise. Este comportamento é característico de compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos, sendo relatado na literatura (CAMPOS DE BOMFIM et al., 2021; PEREIRA et al., 2013).

Tabela 1 - Parâmetros térmicos como temperatura inicial de degradação térmica (T_i), perda de massa, temperatura máxima de degradação (T_{pico}) e resíduo à 750 °C.

Amostra	T_i (°C)	Evento térmico (°C)	T_{pico} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduos à 750 °C (%)
PR	200	25 - 100	75	3.1	16.9
		200 – 400	353	68.6	
		600 – 720	695	8.5	
PP	290	290 – 480	444	99.2	0.7
PP/10PR	275	275 – 370	347	6.5	1.1
		370 – 495	459	90.9	
		600 – 675	643	0.7	
PP/20PR	275	275 – 370	350	12.8	3.2
		375 – 495	461	81.2	
		600 – 685	663	1.6	
PP/30PR	275	275 – 380	350	18.1	6.6
		380 – 495	464	71.1	
		600 – 695	671	2.3	

Fonte: Elaborado pela autora.

Os compósitos apresentaram um decréscimo na temperatura de degradação térmica de 15 °C, em relação ao PP (Tabelas 1). Este resultado é esperado devido à menor estabilidade térmica do PR (200 °C) e, de acordo com os valores de T_{pico} dos compósitos, que apresentam pequeno aumento, é observada uma indicação de adesão de interface entre o polímero e o reforço, sendo avaliada adiante nas imagens de MEV, (PĂRPĂRIȚĂ et al., 2014). Além disso, apesar da pequena variação na estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PP puro, os compósitos de PP/PR apresentaram maior estabilidade térmica do que outros compósitos reportados na literatura, como polietileno de alta densidade com 10% (em massa) de casca de banana (238 °C) (PEREIRA et al., 2013) e PP com 20% (em massa) de borra de café tratada com silano e cloreto de palmitoil (241 °C e 231 °C, respectivamente) (GARCÍA-GARCÍA et al., 2015). Por fim, o aumento no teor de reforço não alterou a T_i e a T_{pico} dos compósitos. Portanto, do ponto de vista ambiental, esse comportamento é excelente pois torna possível utilizar maiores teores de reforço sem alterar as propriedades térmicas. Assim, esses

compósitos foram considerados adequados para diversos tipos de processamento e fabricação e produtos, suportando até pelo menos 250 °C sem perda de propriedades.

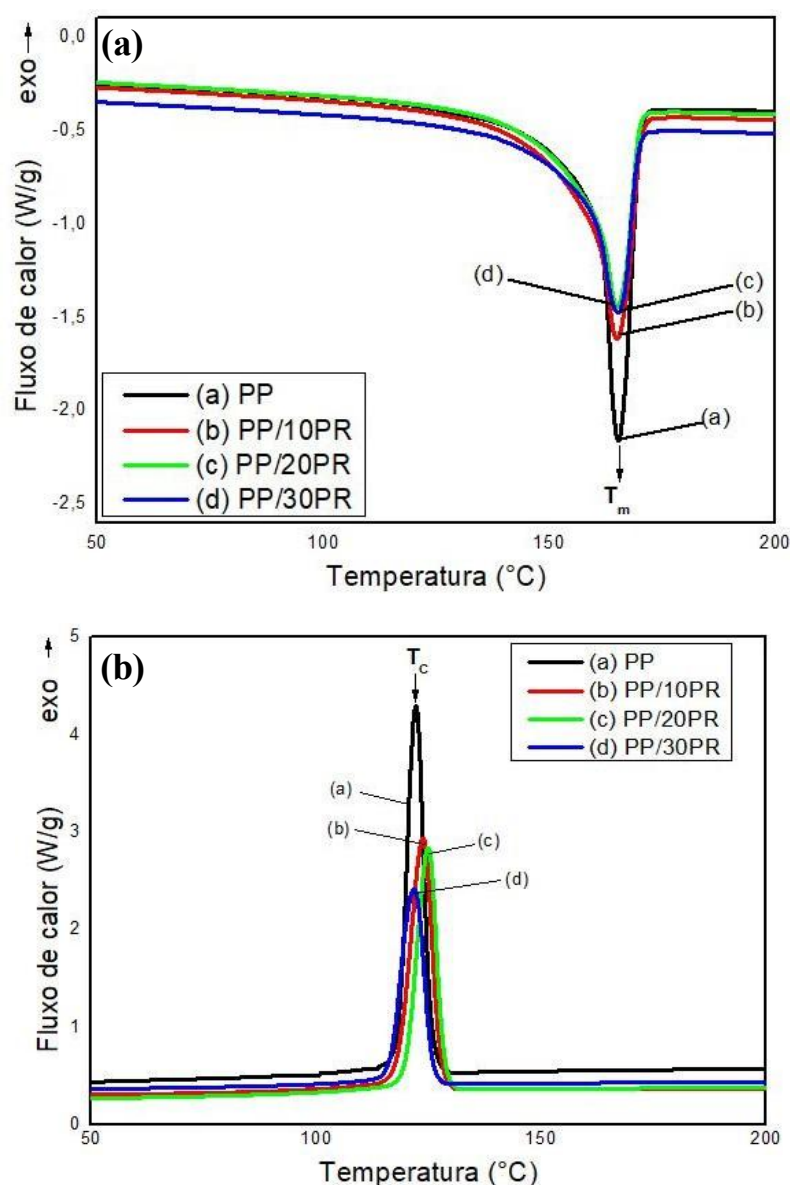
4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O DSC foi realizado para analisar as curvas de resfriamento e segundo aquecimento para as amostras PP e compósitos, apresentadas nas Figura 7 (a) e (b). Todos os parâmetros térmicos são apresentados na Tabela 2.

A amostra de PP apresentou um evento endotérmico caracterizado pela fusão do polímero (T_f) a 165 °C (Figura 7 (a)) e um evento exotérmico, durante o resfriamento do material (Figura 7 (b)), caracterizado pela cristalização do PP (T_c), a 122 °C. Após a adição de PR, a T_f sofreu uma diminuição de aproximadamente 8 °C em relação ao PP puro, sem alterações significativas entre os compósitos (Tabela 2), e sem alterações significativas na propriedade térmica do material. Tal como Ummartyotin & Pechyen, (2016) que utilizaram compósito de PP reforçados com celulose microcristalina e seus resultados foram semelhantes aos resultados obtidos ao utilizar o papel residual, além de concluírem que a diminuição na temperatura de fusão do compósito pode ser causada pela baixa interação entre polímero/reforço e devido formação de cristais na interface entre matriz e reforço.

Durante a etapa de resfriamento, as amostras apresentaram diferentes valores de T_c (Tabela 2). A T_c das amostras de PP/10PR e PP/20PR aumentou em relação ao PP puro, indicando que a cristalização do PP se iniciou a uma temperatura mais alta nos compósitos do que no PP puro, ou seja, começou anteriormente. Em contraste, a amostra PP/30PR mostrou um valor de T_c menor em relação a amostra PP puro. Esse comportamento pode ser baseado no efeito das fibras naturais agirem como agentes de nucleação para cristalização de polímeros, dependendo do tamanho, dispersão e adesão interfacial (IYER; LECHANSKI; TORKEKELSON, 2016; ZANDER et al., 2019).

Figura 7 - Curvas DSC de segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP, PP/10PR, PP/20PR e PP/30PR.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e, conseqüentemente, o grau de cristalinidade (χ_c) de todos os compósitos diminuíram em relação ao PP puro, de acordo com o aumento da quantidade de PR. Como pode ser observado na Tabela 2, o grau de cristalinidade apresentou queda percentual de mesmo valor do percentual de reforço adicionado, ou seja, o PP/10PR apresentou redução de 10%, PP/20PR apresentou redução de 20% e o PP/30PR redução de 30%. Yiga et al., (2020), ao trabalhar com matriz de PP reforçada com casca de arroz e café, identificou comportamento semelhante, sendo observado que o aumento do teor de reforço diminuiu as entalpias de cristalização e fusão de plásticos reforçados com fibra natural. Tal

comportamento foi explicado pelo maior grau de reforço e menor quantidade de matriz plástica o que, portanto, gerou uma menor energia necessária para fundir/cristalizar a matriz. Além disso, a diminuição da cristalinidade está relacionada com a adição de reforço e as aglomerações das fibras naturais na matriz, que atuam como barreira de cristalização ou impureza, reduzindo a cristalinidade do compósito em relação ao polímero (BOMFIM et al., 2021).

Tabela 2 - Propriedades térmicas do PP e dos compósitos.

Amostras	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	χ_c (%)
PP	165.2	95.3	122.1	45.6
PP/10PR	158.2	85.0	123.7	40.7
PP/20PR	158.2	74.7	124.8	35.7
PP/30PR	157.8	65.8	121.7	31.5

Fonte: Elaborado pela autora.

As entalpias de fusão diminuíram em relação ao aumento do teor de reforço sugerindo que, o aumento da quantidade de reforço, resultou na diminuição da mobilidade da cadeia e, conseqüentemente, na redução das temperaturas de fusão. Assim, de acordo com os valores de temperatura obtidos, a presença de PR como reforço resultou em uma leve redução de T_f e aumento da T_c para os materiais com 10 e 20% de PR em relação ao PP. No entanto, embora o reforço tenha causado uma pequena diminuição nos valores das propriedades do material, não afetou sua faixa de processamento, podendo ser aplicado para produzir novos produtos.

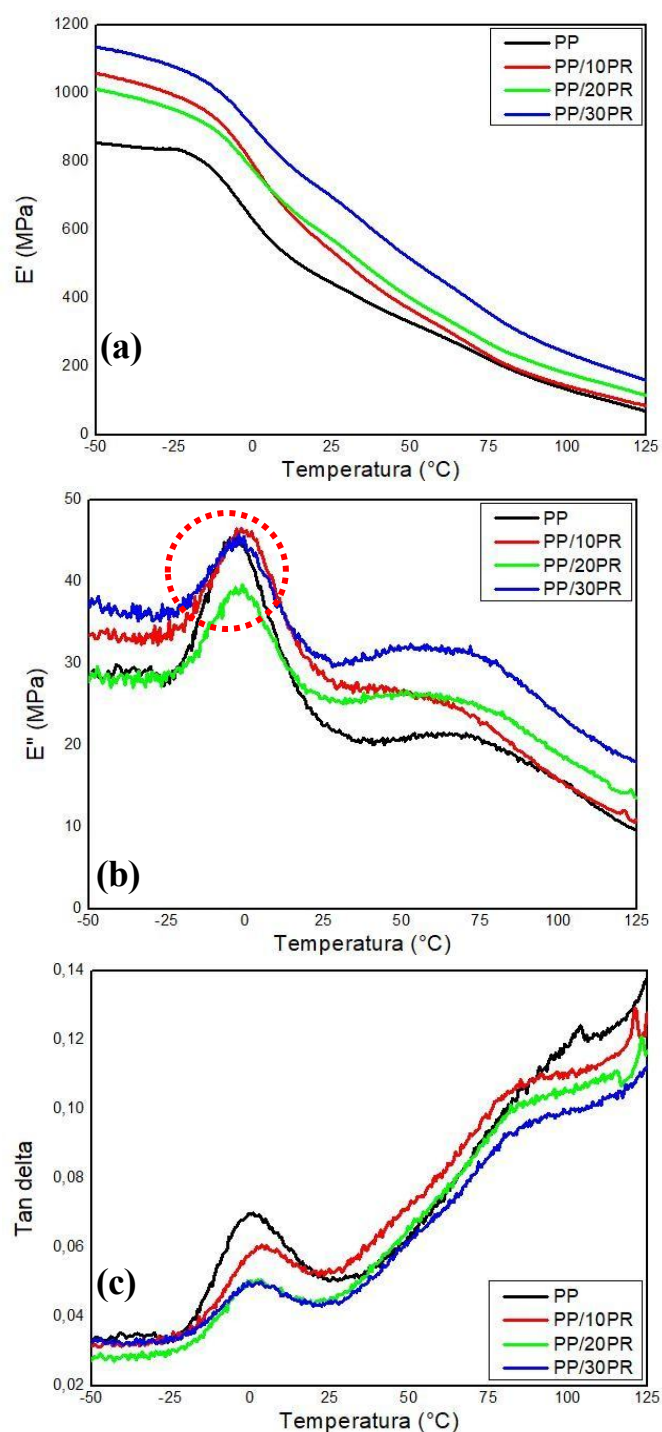
4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica possibilitou investigar o comportamento viscoelástico do material através da obtenção das propriedades de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), e tan delta (tan δ). As curvas de DMA são apresentadas na Figura 8.

O módulo de armazenamento (E') ou módulo dinâmico está relacionado ao módulo de elasticidade, muitas vezes associado à rigidez de um material. O E' é considerado uma inclinação ou habilidade que o material possui em armazenar energia (SABA et al., 2016). A variação de E' em função da temperatura e dos diferentes volumes de reforço é dada na

Figura 8 (a). De acordo com as curvas E' , os valores dos módulos diminuem à medida que a temperatura aumenta para todas as amostras. Comparado com o PP puro, que possui um módulo de 0,85 GPa a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, o módulo de armazenamento aumenta à medida que o teor de PR aumenta, sob a mesma temperatura, com apenas uma variação no valor do módulo de armazenamento da amostra PP/20PR, sendo inicialmente menor que o PP/10PR até $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 8 - DMA do PP puro e compósitos: a) E' , b) E'' e c) Tan delta.



Fonte: Elaborado pela autora.

Também discutido posteriormente no ensaio de tração (tópico 4.4), o aumento de PR na matriz termoplástica restringe a mobilidade da cadeia, aumentando sua rigidez, e possível formação de aglomerados (NANNI; MESSORI, 2018). De acordo com Spadetti et al., (2017), polímeros semicristalinos como o polipropileno apresentam um aumento na mobilidade da parte amorfa à medida que a temperatura aumenta, pois a região cristalina permanece rígida até a temperatura de fusão do material.

Spadetti et al., (2017) também relatou comportamento semelhante ao utilizar reforço de fibra de celulose em uma matriz de polipropileno pós-consumo. Eles observaram que a melhoria das propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos depende não apenas da composição, mas também da resistência e eficácia da adesão interfacial fibra/matriz de celulose. Além disso, com o aumento do teor de fibras, as tensões são melhor distribuídas pela interface e o material passa a apresentar melhor resistência (ISHIZAKI et al., 2006).

O módulo de perda (E'') ou módulo de perda dinâmica é a resposta viscosa de um material, sendo considerada a tendência de dissipar a energia aplicada a ele (SABA et al., 2016). Neste trabalho, a temperatura de pico da curva E'' foi utilizado para definir a temperatura de transição vítrea (T_g), por ser mais expressiva, sendo a região onde ocorre a maior dissipação de energia (SPOLJARIC; GENOVESE; SHANKS, 2009). Conforme mostrado na Figura 8 (b), cada compósito apresentou um leve aumento nos valores dos módulos de perda em relação ao PP puro, exceto o PP20PR que apresentou leve redução, e uma transição entre -25/25 °C cujo pico está relacionado ao seu valor de T_g (Tabela 3).

Tabela 3 – Dados de Transição vítrea (T_g) obtidos pela curva de E'' para o PP puro e seus compósitos com PR.

Amostras	T_g [E''] (°C)
PP	0
PP/10PR	4
PP/20PR	1
PP/30PR	1

Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo John & Anandjiwala (2009), a máxima dissipação de calor ocorre na temperatura na qual o módulo de perda é máximo, indicando um fenômeno de relaxamento.

Este aumento no módulo de perda do PP10PR em relação ao PP puro está relacionado ao aumento da absorção de energia causada pelo reforço celulósico. Uma quantidade de reforço mais significativa resulta na inibição do processo de relaxamento, ou seja, o material fica truncado devido ao aumento do número de segmentos da cadeia, aumentando assim a quantidade de energia absorvida (HANSEN et al., 2019; ROMANZINI et al., 2012).

As amostras reforçadas com PR apresentaram uma segunda região de transição menos evidente em relação ao PP, que ocorre entre 30 °C e próximo a 90 °C. Segundo Romanzini *et al* (2012), essa transição ocorre devido à maior mobilidade estrutural da cadeia polimérica como resultado de um processo de relaxação permitindo quantidades mais significativas de movimento ao longo da cadeia, não sendo possível em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea.

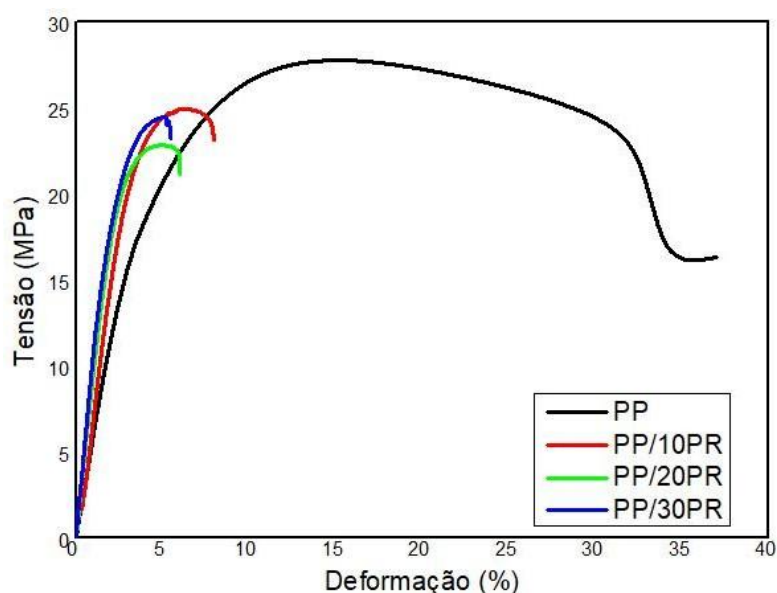
A relação dos módulos de perda e armazenamento gera a curva tan delta ($\tan \delta$), também chamado de fator de perda mecânica ou amortecimento. As propriedades deste parâmetro dão o equilíbrio composto entre as fases elástica e viscosa. Em compósitos, $\tan \delta$ é influenciado pela incorporação de reforço (NANNI; MESSORI, 2018; UMMARTYOTIN; PECHYEN, 2016). De acordo com Saba *et al.*, (2016), um alto valor de $\tan \delta$ é indicativo de um material com alta deformação não elástica. Em contrapartida, um valor baixo indica alta elasticidade e aumento das ligações interfaciais entre reforço e matriz, resultando em redução do amortecimento, uma vez que a mobilidade das cadeias moleculares na interface reforço/matriz diminui. A Figura 8 (c) mostra a variação do $\tan \delta$ com a temperatura da amostra de PP puro e com diferentes níveis de PR. Observou-se a ocorrência de dois picos mais evidentes. O primeiro que ocorre em torno de 0 °C, denominado transição β , corresponde à região de transição vítrea e é mais evidente para o PP puro, pois está relacionado ao relaxamento livre da parte amorfa da cadeia (ROMANZINI et al., 2012). O segundo, o pico ocorrendo em torno de 75 °C, é chamado de transição α e está relacionado ao movimento restrito da fase cristalina do PP, que pode ser atribuído ao mecanismo lamelar e rotação molecular na fase cristalina (JOHN; ANANDJIWALA, 2009).

De acordo com Etaati *et al* (2014) estudar o comportamento viscoelástico de compósitos é mais complicado do que para PP puro, pois a dissipação total de energia dos compósitos dependerá da natureza do reforço, de suas frações volumétricas e da adesão entre matriz e reforço. Os resultados corroboram o ensaio de tração (tópico 4.4), sendo que a presença de PR aumentou o módulo de elasticidade do material e sua rigidez. Além disso, a presença de PR aumentou o módulo de armazenamento e o módulo de perda do material, resultando em uma maior capacidade de absorção de energia.

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Por meio do ensaio de tração foi avaliada a influência da adição de PR no comportamento mecânico dos compósitos. A Figura 9 mostra as curvas de tensão x deformação para amostras de compósitos à base de PP e PR, e os valores das propriedades são apresentados na Tabela 4.

Figura 9 - Curvas de Tensão x Deformação para uma amostra representativa de cada material analisado (PP, PP/10PR, PP/20PR e PP/30PR).



Fonte: Elaborado pela autora.

A partir das curvas de tração (Figura 9) foi possível observar que o PP puro apresentou resistência à tração de 27,6 MPa (Tabela 4), semelhante aos valores encontrados na literatura (20-40 MPa) (PEREIRA et al., 2015). A adição do PR causou uma pequena diminuição na resistência à tração em comparação com o PP puro. PP/10PR apresentou valor de resistência a tração similar ao PP puro, considerando o desvio-padrão, enquanto o PP/20PR diminuiu 17,4% e o PP/30PR diminuiu 11,2%. Assim, uma quantidade mais expressiva de PR resultou em uma leve diminuição na resistência do material em relação ao PP puro.

Além disso, a resistência à tração dos compósitos estudados foi melhor do que a resistência à tração encontrada na literatura de alguns polímeros puros como polietileno (25 MPa), o polietileno de alta densidade (20 MPa) e o próprio polipropileno (20,5 MPa)

(AWAIS et al., 2021; CHEN et al., 2020; PEREIRA et al., 2015). De acordo com Abdelwahab, Misra & Mohanty (2019), a diminuição da resistência à tração resulta de uma dificuldade da dispersão do reforço na matriz polimérica devido a uma diferença de polaridade entre o PP e o PR, levando a uma inadequada adesão entre a matriz e o reforço e consequente formação de aglomerações da fase reforço. Comportamento não ocorrido no material estudado no presente trabalho, como será observado adiante nas imagens do MEV. Ummartyotin & Pechyen (2016) relataram comportamento semelhante ao usar celulose como reforço em uma matriz de PP. Segundo eles, a resistência dos compósitos, sem a adição de agentes compatibilizantes, não atingiu valores maiores devido à dispersão irregular e interação inadequada entre matriz e reforço.

Tabela 4 - Propriedades mecânicas do PP puro e seus compósitos.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação na Tensão Máxima (%)
PP	27.6 ± 0.3	0.6 ± 0.0	14.5 ± 0.3
PP/10PR	27.5 ± 1.8	0.8 ± 0.1	8.5 ± 1.3
PP/20PR	22.8 ± 1.1	0.8 ± 0.0	7.8 ± 0.5
PP/30PR	24.5 ± 1.3	1.1 ± 0.1	8.2 ± 0.4

Fonte: Elaborado pela autora.

Os dados da Tabela 4 mostram que o PP apresentou um módulo de elasticidade de 0,6 GPa, semelhante ao intervalo encontrado na literatura (BOMFIM *et al.*, 2021; LUYT *et al.*, 2009). O módulo de elasticidade de um material está relacionado a sua rigidez. De acordo com os valores presentes na Tabela 4, observa-se que as amostras dos compósitos apresentaram um aumento no módulo de elasticidade à medida que a quantidade de reforço na matriz aumentou. A partir dos valores do módulo de elasticidade, a presença de PR aumentou a rigidez do material, porém, a amostra PP/30PR dobrou o valor do módulo em relação ao módulo de elasticidade PP puro. Zulkifli *et al* (2015) mostraram resultados mecânicos semelhantes ao trabalhar com compósitos de PP puro e PP/celulose microcristalina. Segundo Nanni & Messori (2018) a maior rigidez do material pode ser explicada pela restrição de mobilidade da cadeia de PP devido à formação de aglomerados de PR durante o processo de mistura matriz/reforço.

Os valores de deformação presentes na Tabela 4 mostraram que a presença de PR reduziu a capacidade de deformação do material, fazendo com que o material ficasse

fragilizado. Apesar dos compósitos terem apresentados valores de deformação inferiores ao PP, o compósito PP/30PR, que reduziu sua ductilidade em 43,4% em relação ao PP, não diminuiu sua ductilidade em relação ao PP/10PR. Mohan Bhasney, Kumar & Katiyar (2020) indicaram que a redução na deformação pode ocorrer devido a uma inibição da mobilidade da cadeia da matriz polimérica devido à presença do reforço, reduzindo a interação entre as moléculas do polímero.

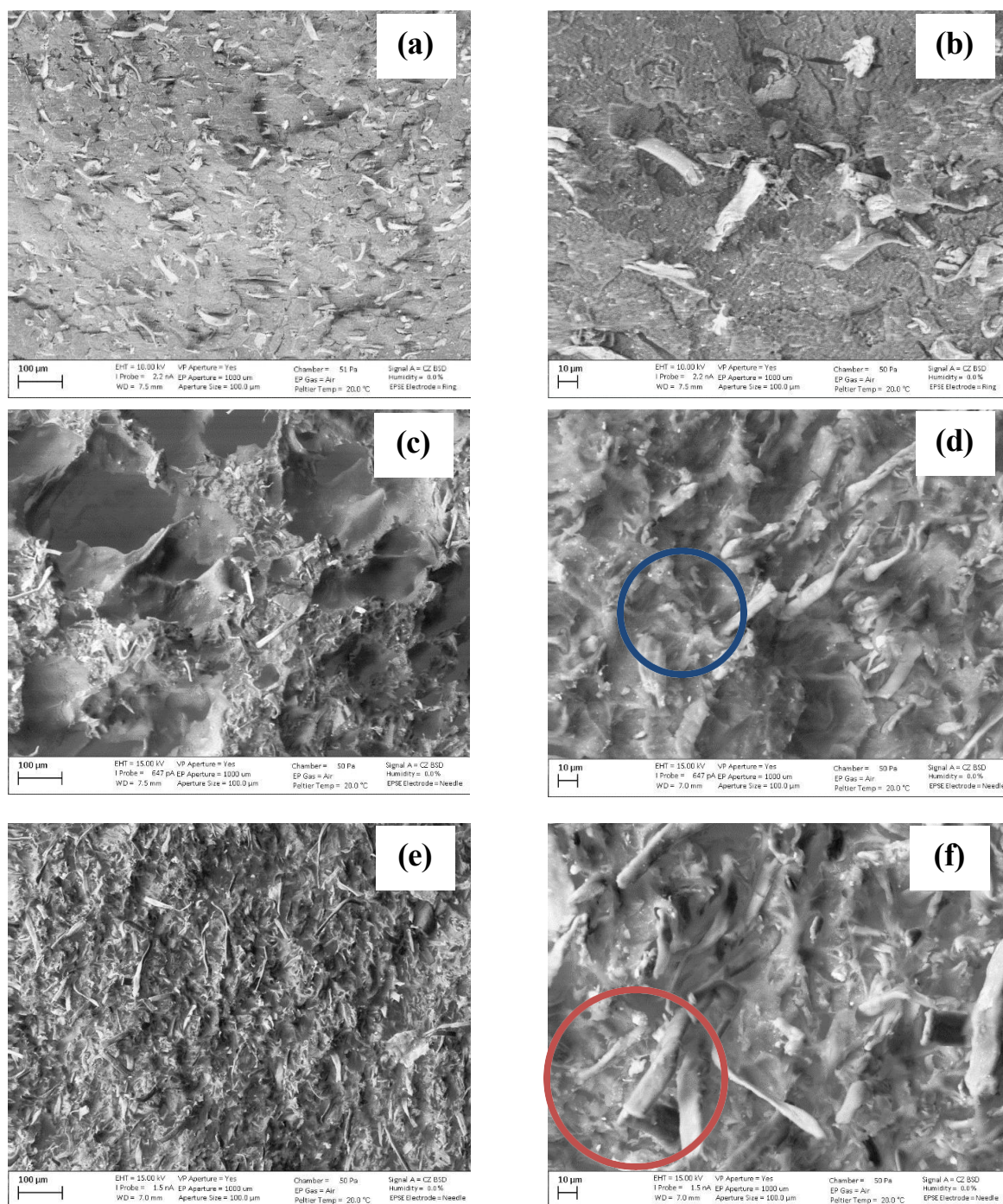
A adição de 10% de reforço não causou alterações na resistência à tração, mas aumentou a rigidez e fragilizou o material. O compósito com 20% de reforço apresentou a mesma rigidez diminuindo a resistência à tração e a deformação em relação ao PP/10PR. Enquanto um volume maior de reforço (30%) apresentou um compósito com pequena fragilização do material (40%), pequena redução na resistência à tração (10%), uma melhora na rigidez (55%) e a mesma deformação do PP/10PR. Este resultado suporta a ideia em relação as questões ambientais de diminuição no uso de recursos não-renováveis, através da utilização de 30% de um resíduo natural (papel) e diminuição de 30% de material sintético sem causar mudanças significativas nas propriedades mecânicas do material.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi realizada a análise morfológica da superfície da fratura após o ensaio de tração para verificar a interface dos compósitos. As imagens obtidas estão na Figura 10. As imagens de MEV fornecem informações essenciais sobre a fratura dos ensaios de tração, sobre a interação e distribuição do reforço na matriz polimérica.

Foi possível observar que o PR utilizado como reforço apresenta uma morfologia plana, caracteristicamente associada aos processos industriais de laminação do papel (círculo vermelho) (PRAMBAUER; PAULIK; BURGSTALLER, 2015). De modo geral, através das imagens do compósito (Figura 10), os defeitos mais comuns como vazios, descolamento da fibra ou “*pull-out*” da fibra não foram observados para as três composições, sugerindo que a mistura da matriz e do reforço causou uma boa dispersão e interação. Contatou-se também uma boa adesão entre fibra-matriz, uma vez que não foi observado espaço entre elas (círculo azul). Uma quantidade mais significativa de PR incorporado a matriz de PP foi observada com o aumento da porcentagem de carga de 10% para 30% (em massa). Aglomerados de fibras, que causam concentrações de tensão, não foram observados com o aumento da porcentagem de PR.

Figura 10 – Imagens obtidas por MEV para a superfície de fratura: (a) PP/10PR 230x, (b) PP/10PR 1000x; (c) PP/20PR 230x, (d) PP/20PR 1000x; (e) PP/30PR 230x e (f) PP/30PR 1000x.



Fonte: Elaborado pela autora.

Assim, esse resultado corrobora os resultados mecânicos de tração e DMA, discutidos anteriormente, onde a resistência à tração dos compostos apresentou valores semelhantes ao do PP puro.

5 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a influência de diferentes porcentagens de PR nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de um compósito com matriz de polipropileno. A análise térmica possibilitou verificar que a adição do PR causou algumas alterações nas propriedades térmicas dos compósitos; no entanto, tais alterações não invalidam o uso desses compósitos em diversas aplicações, uma vez que essas temperaturas são semelhantes a outros polímeros comuns. Além disso, verificou-se que a presença do PR aumentou o módulo de elasticidade dos compósitos em comparação ao PP puro, aumentando, assim, a rigidez e a capacidade de absorção de energia, sendo consequência de uma dispersão adequada, observada através do MEV. O compósito reforçado com 30% de PR, apresentou propriedades mecânicas comparáveis às do PP puro e dos compósitos com 10 e 20%. Assim, identificou-se que a presença do PR não causou alterações significativas na resistência à tração, mas causou leve fragilização do material. Foi observado, também, que a adição de uma quantidade mais significativa de reforço (30%) causou a mesma fragilização que o compósito com adição de 10% de PR.

Como conclusão, o PP/30PR apresentou propriedades semelhantes ao PP puro e aos compósitos com menor quantidade de reforço, sendo, assim, uma alternativa adequada quanto às questões ambientais, por apresentar uma redução de 30% de material sintético em sua composição. Além disso, a valorização dos resíduos de papel poderia diminuir a quantidade de resíduos no meio ambiente e iniciar um novo ciclo de vida do material, sendo uma ótima opção para produzir diversos produtos para aplicações não estruturais, como embalagens e utensílios domésticos.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, M. A.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Injection molded biocomposites from polypropylene and lignin: Effect of compatibilizers on interfacial adhesion and performance. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 132, p. 497-510, 2019.
- ALIX, S. *et al.* Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 102, n. 1, p. 21-29, 2014.
- ANTICH, P. *et al.* Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 37, n. 1, p. 139–150, 2006.
- AWAIS, H. *et al.* Environmental benign natural fibre reinforced thermoplastic composites: A review. **Composites Part C: Open Access**, Amsterdam, v. 4, p. 100082, mar. 2021.
- BERTIN, D. *et al.* Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 95, n. 5, p. 782–791, maio 2010.
- BOMFIM, A. S. C. *et al.* Sustainable application of recycled espresso coffee capsules: Natural composite development for a home composter product. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 297, p. 126656, maio 2021.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2006.
- CHANG, J. C.; BEACH, R. H.; OLIVETTI, E. A. Consequential effects of increased use of recycled fiber in the United States pulp and paper industry. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 241, p. 118133, dez. 2019.
- CHEN, T. *et al.* The influence of mechanical recycling on the properties of thermotropic liquid crystalline polymer and long glass fiber reinforced polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 200, p. 108316, nov. 2020.
- CHETHAN KUMAR, G. *et al.* Development and investigation of the mechanical properties of natural fiber reinforced polymer composite. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 50, p. 1626–1631, 2021.
- ÉPOCA, R. **Produção de celulose no Brasil cresce 4,9% no 3º tri, mostra Ibá**. Nov. 2021. Disponível em: <https://epocanegocios.globo.com/Economia/noticia/2021/11/epoca-negocios-producao-de-celulose-no-brasil-cresce-49-no-3o-tri-mostra-iba.html>. Acesso em: 28 abr. 2026.
- ERVASTI, I.; MIRANDA, R.; KAURANEN, I. Paper recycling framework, the “Wheel of Fiber”. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 174, p. 35–44, jun. 2016.
- ETAATI, A. *et al.* The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 62, p. 19–28, jun. 2014.
- FARUK, O. *et al.* Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, nov. 2012.

GARCÍA-GARCÍA, D. *et al.* Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 78, p. 256–265, set. 2015.

GOMES, A. *et al.* Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 38, n. 8, p. 1811–1820, ago. 2007.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 77, p. 1–25, out. 2015.

HANSEN, B. *et al.* Thermal and thermo-mechanical properties of polypropylene composites using yerba mate residues as reinforcing filler. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 140, p. 111696, nov. 2019.

ISHIZAKI, M. H. *et al.* Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 182–186, set. 2006.

IYER, K. A.; LECHANSKI, J.; TORKELOSON, J. M. Green polypropylene/waste paper composites with superior modulus and crystallization behavior: Optimizing specific energy in solid-state shear pulverization for filler size reduction and dispersion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 83, p. 47–55, abr. 2016.

IZZATI ZULKIFLI, N. *et al.* Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. **Materials and Design**, Oxford, v. 69, p. 114–123, mar. 2015.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 86, n. 1, p. 1–18, ago. 2011.

JOHN, M. J.; ANANDJIWALA, R. D. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 40, n. 4, p. 442–448, abr. 2009.

KARIMAH, A. *et al.* A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations. **Journal of Materials Research and Technology**, Oxford, v. 13, p. 2442–2458, jul./ago. 2021.

KUMAR, S.; MANNA, A.; DANG, R. A review on applications of natural Fiber-Reinforced composites (NFRCS). **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 50, p. 1632–1636, 2022.

KUMAR, V.; PATHAK, P.; BHARDWAJ, N. K. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. **Waste Management**, Oxford, v. 102, p. 281–303, fev. 2020.

LAU, K. T. *et al.* Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 136, p. 222–233, mar. 2018.

- LEI, W. *et al.* Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 181, p. 376–385, fev. 2018.
- LEI, W. *et al.* New approach to recycle office waste paper: Reinforcement for polyurethane with nano cellulose crystals extracted from waste paper. **Waste Management**, Oxford, v. 95, p. 59–69, jul. 2019.
- LIU, M. *et al.* Waste paper recycling decision system based on material flow analysis and life cycle assessment: A case study of waste paper recycling from China. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 255, p. 109859, fev. 2020.
- LUYT, A. S. *et al.* Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler. **Polymer Testing**, Oxford, v. 28, n. 3, p. 348–356, maio 2009.
- MANO, B. *et al.* Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 70, n. 1, p. 29–35, jan. 2010.
- MILANESE, A. C. *et al.* Mechanical behavior of natural fiber composites. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 10, p. 2022–2027, 2011.
- MOHAN BHASNEY, S.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 184, p. 107717, mar. 2020.
- NANNI, A.; MESSORI, M. A comparative study of different winemaking by-products derived additives on oxidation stability, mechanical and thermal proprieties of polypropylene. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 149, p. 9–18, mar. 2018.
- NOURBAKHS, A.; ASHORI, A. Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled high-density polyethylene. **Journal of Composite Materials**, Chicago, v. 43, n. 8, p. 877–883, abr. 2009.
- OLIVA, C. *et al.* Concentrated sulfuric acid aqueous solution enables rapid recycling of cellulose from waste paper into antimicrobial packaging. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 241, p. 116256, ago. 2020.
- PĂRĂRÎȚĂ, E. *et al.* TG/FT-IR/MS study on thermal decomposition of polypropylene/biomass composites. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 109, p. 13–20, nov. 2014.
- PEREIRA, P. H. F. *et al.* Characterization of high density polyethylene (HDPE) reinforced with banana peel fibers. **BioResources**, Raleigh, v. 8, n. 2, p. 2351–2365, 2013.
- PEREIRA, P. H. F. *et al.* Vegetal fibers in polymeric composites: A review. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 1, p. 9–22, jan./fev. 2015.
- PIVNENKO, K.; ERIKSSON, E.; ASTRUP, T. F. Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances. **Waste Management**, Oxford, v. 45, p. 134–142, nov. 2014.

PRAMBAUER, M.; PAULIK, C.; BURGSTALLER, C. The influence of paper type on the properties of structural paper - Polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 74, p. 107–113, jul. 2015.

PRAMBAUER, M.; VORONYCH, O.; BURGSTALLER, C. Influence of the process method on the properties of paper-fiber-reinforced composites. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 31, p. S236–S241, out. 2020.

QUITADAMO, A. *et al.* Paper fiber filled polymer: Mechanical evaluation and interfaces modification. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 110, p. 520–529, fev. 2017.

RANA, A. K.; MANDAL, A.; BANDYOPADHYAY, S. Short jute fiber reinforced polypropylene composites: Effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 63, n. 6, p. 801–806, maio 2003.

ROMANZINI, D. *et al.* Influence of fiber hybridization on the dynamic mechanical properties of glass/ramie fiber-reinforced polyester composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Thousand Oaks, v. 31, n. 23, p. 1652–1661, dez. 2012.

ROSA, S. L. R. Estudo das propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz. **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, [S. l.], v. 1, p. 5–8; 26–27, 2007.

SABA, N. *et al.* A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, Oxford, v. 106, p. 149–159, mar. 2016.

SERRANO, A. *et al.* Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 65, p. 489–496, fev. 2014.

SILVA, D. A. L. *et al.* Life cycle assessment of offset paper production in Brazil: Hotspots and cleaner production alternatives. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 93, p. 222–233, abr. 2015.

SOOD, M.; DWIVEDI, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 27, n. 4, p. 775–783, dez. 2018.

SPADETTI, C. *et al.* Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, São Carlos, v. 27, n. esp., p. 84–90, mar. 2017.

SPLETTSTOESSER, T. **Estructura y función de la lignina**. [20--?]. Disponível em: <https://www.scistyle.com/>. Acesso em: 28 abr. 2026.

SPOLJARIC, S.; GENOVESE, A.; SHANKS, R. A. Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 40, n. 6–7, p. 791–799, jun./jul. 2009.

TATOUTCHOUP, F. D. Optimal rate of paper recycling. **Forest Policy and Economics**, Amsterdam, v. 73, p. 264–269, dez. 2016.

THOMASON, J. L.; RUDEIROS-FERNÁNDEZ, J. L. Thermal degradation behaviour of natural fibres at thermoplastic composite processing temperatures. **Polymer Degradation and Stability**, Oxford, v. 188, p. 109594, jun. 2021.

UMMARTYOTIN, S.; PECHYEN, C. Microcrystalline-cellulose and polypropylene based composite: A simple, selective and effective material for microwavable packaging. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 142, p. 133–140, maio 2016.

UNITED NATIONS. **Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development**. [S. l.]: UN, 2018. 40 p. Disponível em: <https://undocs.org/en/A/RES/70/1>. Acesso em: 28 abr. 2026.

YANG, G. *et al.* Recycling sustainability of waste paper industry in Beijing City: An analysis based on value chain and GIS model. **Waste Management**, Oxford, v. 106, p. 62–70, abr. 2020.

YIGA, V. A. *et al.* Development of fiber-reinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: Mechanical and thermal properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, Thousand Oaks, v. 33, n. 9, p. 1269–1291, set. 2020.

ZANDER, N. E. *et al.* Recycled Cellulose Polypropylene Composite Feedstocks for Material Extrusion Additive Manufacturing. **ACS Omega**, Washington, DC, v. 4, n. 3, p. 5293–5301, mar. 2019.

ZHANG, Q. *et al.* Green-composites produced from waste residue in pulp and paper industry: A sustainable way to manage industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 262, p. 121251, jul. 2020.

ZHAO, W. *et al.* Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 145, p. 106382, jun. 2021.