



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

**Filamento sustentável para impressão 3D a partir do polipropileno reciclado reforçado
com papel residual**

Guaratinguetá

2023

Daniel Magalhães de Oliveira

**Filamento sustentável para impressão 3D a partir do polipropileno reciclado reforçado
com papel residual**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Coorientadora: Dr.^a Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini

Guaratinguetá
2023

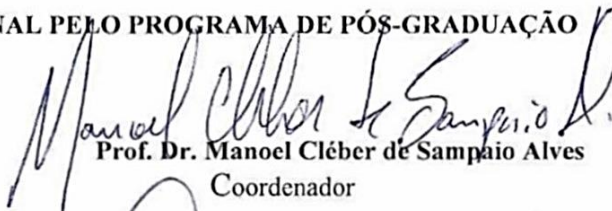
O48f	Oliveira, Daniel Magalhães de Filamento sustentável para impressão 3D a partir do polipropileno reciclado reforçado com papel residual / Daniel Magalhães de Oliveira - Guaratinguetá, 2023. 112 f : il. Bibliografia: f. 95-111 Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, 2023. Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald Coorientadora: Profª Drª Kelly Cristina Coelho de Carvalho Benini 1. Polipropileno. 2. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) 3. Compósitos poliméricos. 4. Impressão tridimensional. I. Título. CDU 678.742.5
------	--

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

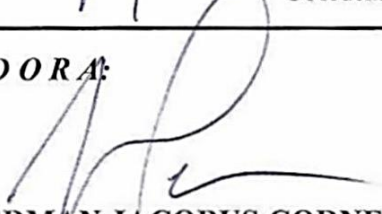
**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

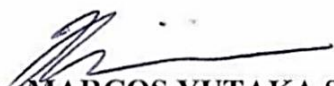

Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD
Orientador - UNESP


Prof. Dr. MICHELLE LEALI COSTA
UNESP


Prof. Dr. DANIELLA REGINA MULINARI
UERJ


Prof. Dr. MARCOS YUTAKA SHIINO
UNESP


Prof. Dr. FÁBIO ROBERTO PASSADOR
UNIFESP

DADOS CURRICULARES

DANIEL MAGALHÃES DE OLIVEIRA

NASCIMENTO	14/10/1991 – Ponta Grossa / PR
FILIAÇÃO	Paulo Geraldo Magalhães de Oliveira Claudia Lucia Alves de Oliveira
2010/2015	Graduação (Engenharia de Produção Mecânica – Engenheiro) Universidade do Estado do Rio de Janeiro – FAT
2016/2018	Mestrado (Engenharia Mecânica, área de Materiais – Mestre) Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – FEG

Dedico este trabalho em especial à Deus, aos meus pais, à minha esposa, família e aos meus mentores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por seu amor incondicional, e por ter me proporcionado saúde, paz e disposição para realização deste trabalho. À minha família e amigos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Herman J. C. Voorwald pelos ensinamentos, apoio, orientação, dedicação, referência e auxílio durante essa jornada.

À minha orientadora, Dr.^a Kelly C. C. de Carvalho Benini pela amizade, incentivo, dedicação, ensinamentos compartilhados e inesgotável paciência.

À Prof.^a Dr.^a Maria Odila H. Cioffi, pelos ensinamentos, colaborações, apoio, dedicação e direcionamentos.

Ao Prof. Dr. Denis Rodrigue da *Université Laval*, Quebec, QC, Canadá, por todo suporte e conhecimento compartilhado durante o estágio de pesquisa no exterior.

Ao meu pai Paulo Geraldo M. de Oliveira (*In Memoriam*), grande incentivador e exemplo.

À minha mãe Claudia Lucia A. de Oliveira que jamais deixou de me incentivar, apoiar e orar.

À minha esposa Anne Shayene Campos de Bomfim, pelo amor, incentivo, dedicação e oração.

Ao meu amigo, discipulador e pastor Bruno Wazima, pelas conversas, incentivo, apoio e oração.

Aos colegas do Grupo Fadiga e Materiais Aeronáuticos da FEG-Unesp pela amizade, suporte e conhecimento científico compartilhado.

Aos colegas do Grupo de Compósitos da FEG-Unesp pelo suporte e conhecimento científico compartilhado.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia e Ciências do Campos de Guaratinguetá (FEG-Unesp) pela dedicação e prontidão no atendimento.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LMP) da FAT-UERJ, na pessoa da Prof.^a Dr.^a Daniella Mulinari e colaboradores pelo suporte, estrutura e conhecimento compartilhado.

À FAPESP, ao CPNq e à CAPES pelo suporte financeiro.

Aos amigos da querida família Igreja da Cidade em Guaratinguetá.

A todos aqueles, de perto e de longe, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – número do processo 2019/02607-6 e 2020/02361-4

“O conselho da sabedoria é: Procure obter sabedoria; use tudo o que você possui para adquirir entendimento.”

Provérbios 4:7 (NVI)

“A menos que modifiquemos nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”

Albert Einstein

“Ninguém faz nada grande sozinho. Se fizer sozinho, é porque não é grande.”

Carlito Paes

RESUMO

Um dos maiores desafios da sociedade contemporânea é lidar com a geração excessiva de resíduos sólidos e seu descarte. O crescimento da produção industrial e a gestão inadequada de resíduos gera problemas ambientais globais. Políticas ambientais têm orientado novas ações visando uma gestão sustentável de resíduos. De modo geral, a manufatura aditiva tem incentivado o crescimento em pesquisa e inovação. No que se refere à produção de filamentos para impressão 3D, o uso de compósitos e de matérias-primas recicladas tem se destacado, possibilitando a obtenção de materiais com custos reduzidos, mantendo seu desempenho e ampliando sua vida útil. Dentro desse contexto, o objetivo do projeto foi obter compósitos de polipropileno (PP) reciclado de copos plásticos descartáveis e de papel residual de escritório para produção de filamentos sustentáveis para impressão 3D. A metodologia consistiu na obtenção e caracterização do papel residual, do PP reciclado e dos compósitos a fim de analisar suas propriedades para posterior impressão 3D. Os compósitos sem e com a adição de agente compatibilizante foram obtidos a partir da mistura de PP reciclado com 10% em massa de papel residual utilizando um homogeneizador de plásticos. Os compósitos foram processados por extrusão para produção dos filamentos sustentáveis. O papel residual de escritório, composto majoritariamente por celulose, apresentou índice de cristalinidade de 67% e uma estrutura fibrosa com padrões alongados, achatados, com formação de aglomerados. As amostras poliméricas apresentaram comportamento térmico estável até 235 °C, com temperatura de fusão em 165 °C. O compósito compatibilizado apresentou maior viscosidade complexa em relação ao PP reciclado e comercial e maior tempo de vida útil em relação ao compósito sem agente compatibilizante. Finalmente, os filamentos foram caracterizados física e morfologicamente, e utilizados para impressão 3D na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos. O PP reciclado e os compósitos apresentaram valores de resistência, módulo, deformação em tração e dureza adequados e similares ao PP comercial, porém com menor resistência ao impacto. As micrografias confirmaram os padrões de preenchimento e deposição de camadas dos corpos de prova impressos, apresentando um material com matriz reciclada e compósitos com superfície homogênea, poucos, ou nenhum defeito aparente e boa dispersão do papel residual na matriz termoplástica. O conjunto desses fatores permitiu a obtenção de filamentos sustentáveis com propriedades adequadas para ser utilizado na impressão 3D por deposição de fundido.

PALAVRAS-CHAVE: Polipropileno. Reaproveitamento. Compósitos poliméricos. Impressão tridimensional.

ABSTRACT

One of the biggest challenges of contemporary society is dealing with the excessive generation of solid waste and its disposal. Industrial production growth, followed by inadequate waste management, generates global environmental problems. Environmental policies have guided new actions aimed at sustainable solid waste management. Overall, additive manufacturing has spurred growth in research and innovation. Concerning the production of filaments for 3D printing, composites and recycled raw materials have been highlighted, making it possible to obtain materials with reduced costs, maintain their performance, and extend their useful life. Within this context, the project's objective was to obtain polypropylene (PP) composites recycled from disposable plastic cups and waste office paper to produce sustainable filaments for 3D printing. The methodology consisted of obtaining and characterizing waste paper, recycled PP, and composites to analyze their properties for subsequent 3D printing. The composites without and with the addition of a compatibilizer agent (1 wt.% MAPP) were obtained by mixing recycled PP with 10 wt.% by mass of waste paper using a plastics homogenizer. The composites were crushed and processed by extrusion to produce sustainable filaments. Office waste paper, composed mainly of cellulose, presented a crystallinity degree of 67% and a fibrous structure with distinct patterns, elongated and flattened, with the formation of agglomerates. The polymeric samples showed stable thermal behavior up to 235 °C, melting at 165 °C. The compatibilized composite presented higher complex viscosity concerning recycled and commercial PP and a longer service life concerning the composite without compatibilizer agents. Finally, the filaments were physically and morphologically characterized and used for 3D printing as specimens for mechanical tests. Recycled PP and composites showed values of strength, modulus, deformation at break, and hardness that were adequate and similar to the commercial PP but with less resistance to impact strength. The micrographs confirmed the patterns of filling and deposition of layers of the printed specimens, presenting material with recycled matrix and composites with a homogeneous surface, few or no apparent defects, and good dispersion of the residual paper in the thermoplastic matrix. The combination of these factors allowed obtaining sustainable filaments with adequate properties to be used in FDM 3D printing.

KEYWORDS: Polypropylene. Recycling. Polymeric composites, Three-dimensional printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Acúmulo de resíduos de copos plásticos.....	23
Figura 2 – Estrutura molecular do Polipropileno (a) e Polipropileno com arranjo isotático (b).	24
Figura 3 – Estrutura molecular da celulose.	26
Figura 4 – Papel residual.	27
Figura 5 – Número de publicações e citações ao longo de 27 anos considerando 75 documentos, de acordo com <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> (1995-2022).	34
Figura 6 – Número de publicações por país dos 75 documentos selecionados, de acordo com as bases <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i>	35
Figura 7 – Rede de palavras-chaves no modo de visualização <i>overlay</i> do software VOSviewer, incluindo a frequência e tempo cronológico, a partir da base de dados Scopus.....	37
Figura 8 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na execução da tese.....	39
Figura 9 – Sistema de extrusão de bancada Filmaq3D adquirido com a reserva técnica da bolsa de doutorado financiada pela FAPESP.....	41
Figura 10 – Filamento sustentável FLPPr10P+ fabricado por extrusão e condicionado em bobina para impressão 3D.	41
Figura 11 – Impressora 3D S3X da Sethi3D.	42
Figura 12 – Corpos de prova de tração e impacto impressos 3D em PP comercial, indicando as orientações de impressão.	43
Figura 13 – Molde circular para moldagem por compressão (a), e amostra PPr10P+ na forma de disco moldado (b).	47
Figura 14 – Difratograma de Raios-X da amostra papel residual.	50
Figura 15 – Micrografia do papel residual triturado com ampliações de 50x e 200x.	51
Figura 16 – Micrografia do papel residual triturado com ampliações de 500x e 1000x.	52
Figura 17 – Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras PPv, PPr, compósitos e papel sob atmosfera de ar sintético.	54
Figura 18 – Gráfico das curvas isoconversionais FWO para o grau de conversão de 5% para as amostras PPv, PPr e compósitos.....	57
Figura 19 – Variação da energia de ativação estimada pelo método FWO em função do grau de conversão para as amostras PPv, PPr e compósitos.	58
Figura 20 – Variação do tempo de vida útil em função da temperatura das amostras PPv, PPr e compósitos com grau de conversão de 5%.	59

Figura 21 – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras PPv, PPr e compósitos.....	60
Figura 22 – Curvas de DSC referentes ao resfriamento das amostras de PPv, PPr e compósitos.	63
Figura 23 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade complexa das amostras PPv (a), PPr (b) e PPr10P+ (c) em função da frequência em coordenadas logarítmicas. As temperaturas são de 180 °C (<i>quadrado</i>), 200 °C (<i>círculo</i>) e 220 °C (<i>triângulo</i>).....	66
Figura 24 – Viscosidade complexa das amostras PPv (<i>símbolo azul sólido</i>), PPr (<i>símbolo verde meio sólido</i>) e PPr10P+ (<i>símbolo preto aberto</i>) em função da frequência em coordenadas logarítmicas para teste à 200 °C.	67
Figura 25 – Módulo de armazenamento (<i>linha sólida</i>) e perda (<i>linha de traço</i>) para amostras PPv (a), PPr (b) e PPr10P+ (c) em função da frequência a 200 °C em coordenadas logarítmicas.	68
Figura 26 – Tan δ em função da frequência para amostras PPv, PPv e PPr10P+ a 200 °C.	70
Figura 27 – Filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) fabricados por extrusão condicionados em bobinas para impressão 3D.	72
Figura 28 – Micrografia do filamento FL100PP, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.....	74
Figura 29 – Micrografia do filamento FLPPr, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.....	75
Figura 30 – Micrografia do filamento FLPPr10P+, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.....	76
Figura 31 – Micrografia do filamento FLPPr10P, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.....	76
Figura 32 – Cdp tipo V obtido via impressão 3D em testes iniciais a partir do filamento compósito sustentável FLPPr10P+	77
Figura 33 – Cdps objetos de análise do estudo para ensaio de tração (tipo V) e impacto, obtidos via impressão 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis.	78
Figura 34 – Principais defeitos da impressão 3D observados para a amostra de filamento reciclado FLPPr.	79
Figura 35 – Gráfico tensão x deformação do ensaio de tração das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P.	82
Figura 36 – Resistência ao impacto Charpy das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P.....	84

Figura 37 – Dureza (Shore D) das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P	85
Figura 38 – Micrografia da superfície de fratura dos cdp's impressos 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis com ampliações de 25/30x e 100x.....	87
Figura 39 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento comercial FL100PP com ampliações de 15x e 50x.....	88
Figura 40 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr com ampliações de 15x e 50x.....	89
Figura 41 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr10P+ com ampliações de 15x e 100x.....	90
Figura 42 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr10P com ampliações de 15x e 100x.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado da pesquisa sistemática nas bases de dados <i>Scopus</i> e <i>Web of Science</i> . .33	
Tabela 2 – Cinco documentos mais citados dentre os 75 documentos, de acordo com a base <i>Scopus</i> (2012-2022).36	
Tabela 3 – Nomenclatura e descrição dos materiais utilizados na pesquisa.38	
Tabela 4 – Composição das amostras na proporção de porcentagem em massa de cada material.40	
Tabela 5 – Parâmetros utilizados para a impressão 3D.44	
Tabela 6 – Dados extraídos das curvas de TGA e DTG das amostras de papel residual, PPv, PPr e compósitos.56	
Tabela 7 – Energia de ativação para o grau de conversão de 5% para as amostras PPv, PPr e compósitos.57	
Tabela 8 – Parâmetros de fusão e cristalização das amostras PPv, PPr e compósitos.64	
Tabela 9 – Valores do módulo de cruzamento (G_c), frequência de cruzamento (ω_c) e tempo de relaxação (λ) das amostras de PPv, PPr e PPr10P+ para 200 °C.69	
Tabela 10 – Propriedades reológicas gerais [viscosidade complexa (η^*), módulo de cruzamento (G_c), frequência de cruzamento (ω_c) e fator de amortecimento ($\tan \delta$)].71	
Tabela 11 – Valores de densidade e diâmetro para as amostras de filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P).73	
Tabela 12 – Propriedades mecânicas de tração, impacto e dureza para os materiais impressos 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis.81	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ASTM	<i>American Society for Tests and Materials</i>
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivada da termogravimetria
EXO	Sentido exotérmico
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GFMA	Grupo de fadiga e materiais aeronáuticos
MAPP	Polipropileno enxertado com anidrido maleico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ODS	Objetivos de desenvolvimento sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)
PP	Polipropileno
RSU	Resíduos sólidos urbanos
TGA	Análise termogravimétrica
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_c	Entalpia de cristalização
ΔH_f	Entalpia de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de fusão
T_i	Temperatura inicial de degradação
T_{max}	Temperatura de pico
X	Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	JUSTIFICATIVA	19
1.2	OBJETIVO	20
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	SUSTENTABILIDADE E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL	21
2.2	RESÍDUOS SÓLIDOS PLÁSTICOS	23
2.3	POLIPROPILENO (PP)	24
2.4	RECICLAGEM	25
2.5	CELULOSE, PAPEL E PAPEL RESIDUAL	25
2.6	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	27
2.7	ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	29
2.8	REOLOGIA.....	29
2.9	PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO.....	30
2.10	IMPRESSÃO 3D	31
2.11	ESTADO DA ARTE	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	MATERIAIS.....	38
3.2	METODOLOGIA.....	38
3.2.1	Obtenção e caracterização do papel residual (papel).....	39
3.2.2	Obtenção e caracterização dos copos de polipropileno (PPr).....	39
3.2.3	Obtenção dos compósitos (PPr10P+ e PPr10P)	40
3.2.4	Composição das amostras	40
3.2.5	Obtenção dos filamentos sustentáveis	40
3.2.6	Impressão 3D.....	42
3.2.7	Caracterizações	44
3.2.7.1	Difração de Raios-X (DRX)	44

3.2.7.2	Termogravimetria (TGA)	45
3.2.7.3	Estudo cinético de decomposição térmica.....	45
3.2.7.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	45
3.2.7.5	Reologia – Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE-FAPESP).....	46
3.2.7.6	Dimensionamento dos filamentos.....	48
3.2.7.7	Picnometria (densidade)	48
3.2.7.8	Ensaio Mecânico de Tração.....	48
3.2.7.9	Teste de Impacto Charpy	48
3.2.7.10	Teste de Dureza Shore D	49
3.2.7.11	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	50
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
4.3	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	53
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	56
4.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	60
4.6	REOLOGIA.....	65
4.7	ANÁLISE DOS FILAMENTOS.....	71
4.8	ANÁLISE DOS CDPS IMPRESSOS 3D	77
4.9	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	80
4.10	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MEV)	86
5	CONCLUSÃO	92
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
5.2	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO	93
5.2.1	Trabalhos publicados em periódicos.....	93
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

A atual sociedade, contemporânea, tecnológica e digital, se encontra em meio a desafios para o desenvolvimento sustentável. Pobreza, disparidade de oportunidades, desemprego, desigualdades, conflitos, crises humanitárias, ameaças à saúde global, desastres naturais ameaçam reverter o progresso de desenvolvimento obtido nas últimas décadas. Além disso, a escassez de recursos naturais e impactos ambientais aumentam a lista de desafios que a humanidade enfrenta. A sobrevivência da humanidade e do planeta estão em risco. Entretanto, em meio à adversidade surgem oportunidades para enfrentar os desafios. Acesso à educação, disseminação de informações por meio da interconexão global, bem como a inovação científica e tecnológica ajudam a acelerar o progresso humano, para reduzir a disparidade e desenvolver o conhecimento. A modernização é, ao mesmo tempo, fonte de problemas sociais e ambientais e a maior esperança para construir um futuro sustentável (ELSEVIER B.V., 2015; LAMIM-GUEDES, 2014; LAMIN-GUEDES, 2013; UNITED NATIONS, 2018). Sendo assim, a ciência não apenas nos mostra onde estamos, todavia nos mostra como chegar aonde precisamos.

No âmbito mundial, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, adotada pelos Estados membros da ONU em 2015, consiste em um plano guiado por 17 objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), visando engajar países e partes interessadas atuando em parceria global para melhorar a vida das pessoas, agora e no futuro. O ODS de número 12 (Consumo e Produção Responsáveis) visa atingir o desenvolvimento sustentável por meio de mudanças nos padrões de consumo e produção com uma gestão eficiente dos recursos naturais e mudanças na forma de descarte de resíduos sólidos, tóxicos e poluentes por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso (UNITED NATIONS, 2018).

No âmbito nacional, de acordo com o estudo “Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil em 2022” divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2022), em 2022, foram gerados mais de 81 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU), um aumento de 21% em relação a 2010, que gerou 67 milhões de tonelada. Durante esta década, o crescimento não só ocorreu para a geração, mas também para a coleta dos RSU. Dos RSU gerados, foram coletados 76,1 milhões de toneladas em 2022, com um aumento na cobertura de coleta de 88% para 93% na última década. No entanto, devido ao manejo inadequado, 30 milhões de toneladas de RSU acabaram em lixões ou aterros. Dentre os resíduos sólidos descartados pela população em 2022 (orgânicos, metal, vidro, plásticos,

papel/papelão e rejeitos), a quantidade de plásticos foi de 15,57 milhões de toneladas e a de papel e papelão foi de 8,58 milhões de toneladas. A categorização destes resíduos descartados por meio da composição gravimétrica possibilita uma gestão integrada e eficiente desses materiais (ABRELPE, 2022). A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) [Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010] incentiva e orienta o planejamento e a gestão dos resíduos no país, considerando uma perspectiva de vida útil dos produtos, de maneira a viabilizar o seu reaproveitamento ou outra destinação final ambientalmente adequada a fim de minimizar impactos ambientais (BRASIL, 2010). Dentre outros aspectos, a reciclagem foi estabelecida como uma das ações prioritárias a serem implementadas (GOBBI *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2018). Em 2022, como consequência da falta de separação dos resíduos, observou-se que os índices de reciclagem permaneceram em patamares inferiores a 4% na média nacional. Estes dados demonstram que ainda existem grandes dificuldades para se colocar em prática as iniciativas planejadas pela PNRS (ABRELPE, 2022). No contexto de maior valorização e utilização eficaz de resíduos, surgem novas tecnologias para somar com a logística reversa e a reciclagem. A manufatura aditiva, por meio da impressão 3D, possibilita a obtenção de estruturas complexas em pequena escala a partir de filamentos fabricados de uma variedade de materiais termoplásticos, incluindo recicláveis (MIKULA *et al.*, 2021). O conjunto dessas informações motiva o uso de novas tecnologias para aplicação de plásticos e papéis recicláveis devido a sua elevada geração e baixa recuperação.

1.1 JUSTIFICATIVA

A utilização de materiais naturais como reforço de matrizes poliméricas permite que menos matéria-prima sintética seja utilizada, promove melhoria nas propriedades mecânicas do material e seu custo é mais baixo quando comparados às fibras sintéticas (OMRANI *et al.*, 2016). A reciclagem do PP proveniente de resíduos plásticos descartáveis visa ressaltar um gerenciamento mais adequado do resíduo, o que oferece benefícios econômicos devido ao elevado custo dos recursos primários, além de compensar a pressão ambiental e gerar conscientização em relação à reciclagem. A fabricação de filamentos para impressão 3D por extrusão deve ser controlada para garantir que o diâmetro do filamento seja preciso e dentro das tolerâncias exigidas de forma que seja possível produzir peças com qualidade e alta precisão dimensional. Mediante o ineditismo da obtenção de filamentos sustentáveis para impressão 3D

a partir de uma matriz de PP reciclado de copos plásticos descartáveis combinada com papel residual e sua completa caracterização física, morfológica e mecânica, tal pesquisa se baseia fundamentalmente no fato de promover uma conscientização com relação ao impacto ambiental, ao desenvolvimento sustentável, respeitando os 3 pilares da sustentabilidade. Além disso, tem-se o custo da matéria-prima utilizada para impressão 3D à medida que foram utilizados materiais provenientes de fontes naturais e renováveis. Para tanto, utilizou-se os processos de reciclagem e extrusão, permitindo o reaproveitamento de resíduos poliméricos, contribuindo para o conhecimento e fabricação de compósitos poliméricos para a obtenção de filamentos sustentáveis para a manufatura aditiva, por meio da impressão 3D.

Portanto, o trabalho se justifica por meio da capacitação e desenvolvimento na área de processamento de compósitos poliméricos para aplicação sustentável; capacitação na área de obtenção de compósitos de PP reciclado com a adição de papel residual e agente compatibilizante; capacitação na caracterização térmica, física, morfológica e mecânica de compósitos termoplásticos com fibra natural; contribuição para o desenvolvimento sustentável por meio da tecnologia de fabricação e avaliação de compósitos poliméricos de matriz reciclada reforçado com fibras naturais para manufatura aditiva.

1.2 OBJETIVO

O objetivo geral da presente tese consiste na obtenção e investigação das propriedades de um novo material obtido a partir de PP reciclado de copos plásticos descartáveis e de papel residual de escritório. Este material foi desenvolvido tendo como foco a produção de filamentos para serem utilizados como uma alternativa viável, de baixo custo e sustentável para impressão 3D. Para atingir este objetivo geral, alguns objetivos específicos foram realizados:

- Obtenção, reciclagem e caracterização física e térmica do PP obtido de copos plásticos descartáveis e de papel residual;
- Processamento de compósitos de PP reciclado reforçados com papel residual, com e sem adição de agente compatibilizante e extrusão na forma de filamentos para impressão 3D;
- Avaliação do efeito da reciclagem do PP e da contribuição do papel residual e do agente compatibilizante nas propriedades físicas, térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas de forma a garantir processamento e propriedades adequadas para impressão 3D.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SUSTENTABILIDADE E O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Sustentabilidade é uma palavra popular na atualidade, repetida em diversas áreas. Entretanto, seu conceito nem sempre é bem utilizado ou compreendido. Em geral é relacionada ao meio ambiente, sobretudo no controle da poluição. Porém, sua abrangência é muito maior. Do dicionário Michaelis sustentabilidade é derivação de sustentável, que por sua vez é derivação de sustentar do latim *sustentare*, que significa criar e oferecer condições para que uma atividade tenha continuidade; garantir recursos materiais para a sobrevivência de uma nação, de uma sociedade; dar apoio necessário para manter uma situação (MELHORAMENTOS, 2020). Trata-se de um termo associado ao Desenvolvimento Sustentável que se refere à minimização dos problemas socioambientais e do equilíbrio entre os aspectos ambiental (ecológico), econômico e social, o conhecido tripé (ou pilares) da sustentabilidade (*triple bottom line*), cujo conceito foi criado por John Elkington na década de 1990 (LAMIM-GUEDES, 2015; LASSU, 2020).

Seu conceito teve origem na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo (Suécia) em 1972. A partir deste evento promovido com o objetivo de discutir assuntos relacionados ao meio ambiente e soluções para a preservação da humanidade o conceito de sustentabilidade passou a ganhar uma maior importância (IISD, 2012). Em 1987, a Comissão Mundial do Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD), instituída pela ONU e liderada pela ex-primeira-ministra norueguesa Gro Brundtland, publicou o relatório “Nosso Futuro Comum” (Relatório Brundtland) que propôs conciliar o desenvolvimento econômico com a preservação do meio ambiente, dando origem à expressão “desenvolvimento sustentável” definida como “...o desenvolvimento que encontra as necessidades atuais sem comprometer a habilidade das futuras gerações de atender suas próprias necessidades.” (CMMAD, 1991; IISD, 2012). O tema ganhou notoriedade e em 1992 foi debatido na Conferência sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (Eco-92, Rio-92 ou “Cúpula da Terra”), ocorrida no Rio de Janeiro (Brasil), que culminou em acordos internacionais como a Agenda 21 que concilia métodos de proteção ambiental, justiça social e eficiência econômica, propiciando o engajamento de empresários e políticos ao movimento (IISD, 2012; ONU, 2020). Entretanto, dez anos depois, em 2002, ocorreu em Joanesburgo (África do Sul) a Cúpula

Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio+10) com clima de frustração devido à falta de progresso. Em 2012, no Rio de Janeiro (Brasil), durante a Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável (Rio+20) a comunidade global se reuniu novamente em um esforço para garantir a implementação dos objetivos internacionais. O resultado foi um acordo para desenvolver um novo conjunto de objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ELSEVIER B.V., 2015; IISD, 2012; ONU, 2020). Em 2015, na sede da ONU em Nova York (Estados Unidos), durante a Cúpula de Desenvolvimento Sustentável, a comunidade internacional adotou, como parte de uma nova agenda global, uma série de 17 objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS), conhecida como a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável (ELSEVIER B.V., 2015; ONU, 2020; UNEP, 2020).

Com base na Agenda 2030, o G20 (Grupo dos 20), reunião anual dos líderes das maiores economias do mundo (19 países e União Europeia), com início em 1999, que juntos correspondem a 85% da economia mundial, 75% do comércio global e dois terços de sua população (G20, 2021), desde 2016 na Cúpula de Hangzhou tem adotado como referência o Plano de Ação da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Durante a Cúpula de Hamburgo em 2017, voltou a enfatizar seu compromisso com a Agenda 2030. Em 2018 durante a Cúpula de Buenos Aires, o G20 se comprometeu a destacar suas ações coletivas. A Cúpula de Osaka, em 2019, fortaleceu o diálogo multissetorial sobre a Agenda 2030 (SCHOLZ; BRANDI, 2020). No ano de 2020, Goyal e Kukreja (2020) analisaram as prioridades do G20 ao longo dos anos e o progresso alcançado pelos países membros no cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Em seu relatório concluíram que, apesar de algum progresso observado no cumprimento das metas, os países do G20 não atingiram as metas dos ODS, com França, Alemanha e Reino Unido ocupando os três primeiros lugares, Brasil na décima terceira posição e Índia ocupando a pior posição.

Em 2021, na cúpula de Roma, foram apresentadas as ações coletivas e concretas do G20, por meio dos Grupo de Trabalho de Desenvolvimento, que contribuem para a implementação da Agenda 2030. Destacaram ainda que a crise do COVID-19 mostrou que os países precisam trabalhar juntos e desenvolver soluções coordenadas para superar a pandemia e se recuperarem de forma global e sustentável (G20 2021 ROME UPDATE, 2021).

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS PLÁSTICOS

De modo geral, o plástico é um dos materiais mais presentes no cotidiano contemporâneo. Seus diversos tipos são utilizados como matéria-prima para a fabricação de diferentes produtos e seu elevado consumo se deve a fatores como versatilidade, durabilidade, flexibilidade, baixo custo, além de facilidade de transporte e processamento (BOMFIM *et al.*, 2019; PIVNENKO *et al.*, 2016; RAJASEKARAN; MAJI, 2018). A acelerada e não planejada urbanização, bem como o aumento no consumo de materiais plásticos promovem impactos ambientais por meio da acumulação de resíduos que são descartados de forma inadequada (BOMFIM *et al.*, 2021; RAGAERT *et al.*, 2020; STOOF; PICKERING, 2018). Plásticos descartáveis, também chamados de plásticos de uso único (*single-use plastic*), são itens utilizados apenas uma vez antes de serem jogados fora ou reciclados, cuja adversidade está relacionada ao curto período de uso e ao longo tempo de degradação além da destinação inadequada do material. Dentre outros itens, destacam-se sacolas de supermercados, embalagens de alimentos, garrafas, canudos, recipientes, copos e talheres (UNEP, 2018; VAN *et al.*, 2021). Copos plásticos descartáveis, por exemplo, utilizados para servir café, chá e outras bebidas em estabelecimentos comerciais, fábricas, escritórios, entre outros locais, contribuem de maneira significativa para o acúmulo de lixo plástico (ECYCLE, 2016), fato evidenciado na ilustração da Figura 1.

Figura 1 – Acúmulo de resíduos de copos plásticos.



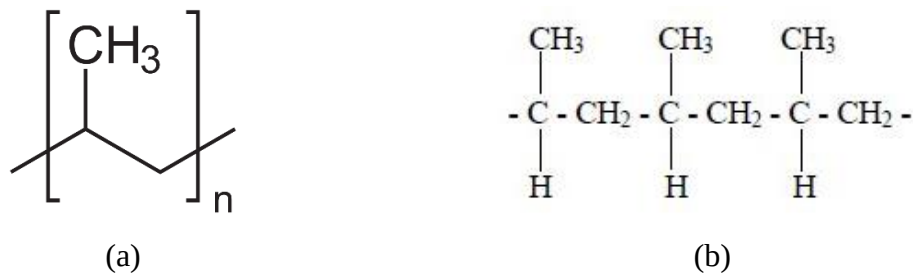
Fonte: Pixabay (2020).

A partir daí, surgem iniciativas acadêmicas, industriais e governamentais de logística reversa e reciclagem visando o reaproveitamento parcial ou total desse produto (PENSAMENTOVERDE, 2018).

2.3 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino, produzido a partir da polimerização do monômero propileno (C_3H_6), hidrocarboneto insaturado proveniente da refinação de petróleo. Dependendo da orientação dos grupos metil ligados aos carbonos, o arranjo pode ser isotático, sidiotático ou atático. O PP isotático (Figura 2), forma comercial mais comum, possui arranjo com grupos laterais na mesma configuração e ativados do mesmo lado da cadeia polimérica. Devido ao arranjo regular e repetitivo, o polipropileno isotático apresenta, comparado a outros termoplásticos, melhores propriedades físicas, mecânicas e térmicas no estado sólido, além de alto grau de cristalinidade, o que possibilita sua reciclagem (BOMFIM, 2020; MAIER; CALAFUT, 1998).

Figura 2 – Estrutura molecular do Polipropileno (a) e Polipropileno com arranjo isotático (b).



Fonte: Adaptado de Bomfim (2020).

Trata-se de um termoplástico versátil encontrado em diversos produtos da indústria com propriedades de rigidez, limite elástico aceitável, alta resistência ao envelhecimento, resistência química, atoxicidade, compatível com muitas técnicas de processamento, além de elevada estabilidade térmica ($T_{\text{fusão}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{decomposição}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), baixa densidade ($0,95\text{ g/cm}^3$), baixo custo (R\$ 30,00/kg), além de ser reciclável (AWAD; KHALAF, 2019; JMAL *et al.*, 2018). O conjunto de suas propriedades e características o torna adequado para muitas aplicações industriais. As aplicações de PP incluem, mas não estão limitadas a tecidos, filmes, embalagens, garrafas, copos descartáveis e produtos automotivos (HISHAM A. MADDAH, 2016).

2.4 RECICLAGEM

É uma técnica voltada para o gerenciamento de resíduos sólidos que oferece benefícios econômicos devido ao elevado custo das matérias-primas virgens (LILA *et al.*, 2018). De modo geral, se torna interessante reciclar produtos poliméricos uma vez que tal atividade pode vir a compensar a pressão ambiental e aliviar a taxa de consumo dos recursos primários. Entretanto, por ser considerada uma tarefa complexa composta pelas etapas de coleta, separação, processamento e fabricação, apenas uma pequena porcentagem de resíduos plásticos é reciclada (CRUZ SANCHEZ *et al.*, 2020; RAJASEKARAN; MAJI, 2018). Além do mais, a reciclagem de polímeros termoplásticos é um processo que envolve elevadas temperaturas e processos mecânicos que podem acarretar na degradação térmica e mecânica de suas propriedades a partir de ciclos de exposição a altas temperaturas e cisalhamento, o que pode vir a tornar o material reciclado mais frágil (BOMFIM *et al.*, 2019; LILA *et al.*, 2018).

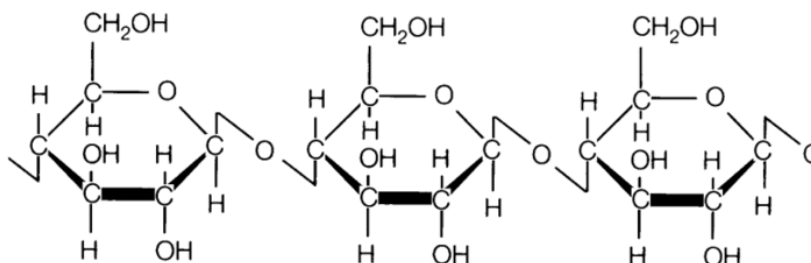
Pesquisas no âmbito da reciclagem de termoplásticos têm sido realizadas, destacando-se a reciclagem de resíduos de polipropileno (BORA *et al.*, 2020), estudo do efeito de aditivos no comportamento mecânico do PP reciclado (JMAL *et al.*, 2018), efeito da degradação do PP devido à reciclagem (SAIKRISHNAN *et al.*, 2020; VIDAKIS *et al.*, 2020), efeito de adição de cargas nas propriedades de compósitos com matriz de PP (HUANG *et al.*, 2020; KISS *et al.*, 2020; ZULKIFLI *et al.*, 2015), obtenção de filamento a partir do compósito com matriz de polipropileno reciclado reforçados com fibras (AUMNATE *et al.*, 2021; MORALES *et al.*, 2021; SHULGA *et al.*, 2020; STOOF; PICKERING, 2018), entre outros. Nesses trabalhos foram reportadas mudanças no comportamento mecânico e térmico do PP após os processos de reciclagem, assim como o efeito que a adição de cargas naturais de reforço e enchimento causam na matriz do PP reciclado.

2.5 CELULOSE, PAPEL E PAPEL RESIDUAL

A celulose, cuja estrutura molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$ pode ser observada na Figura 3, é considerada um polímero proveniente de fonte natural, renovável e abundante, que consiste de unidades de glicose ligadas linearmente, com regiões cristalinas e amorfas. Trata-se da principal matéria-prima da produção de papel, composto de origem vegetal obtido a partir da justaposição

de fibras celulósicas, utilizado em diversos produtos e finalidades como impressão, cópia, lenços, embalagens, higiene, entre outros (CAMPANO *et al.*, 2017; IGLESIAS *et al.*, 2020).

Figura 3 – Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Adaptado de Thakur *et al.* (2014).

De acordo com dados do relatório “Papel e Celulose”, a atividade madeireira no Brasil gera diversos produtos como celulose, papéis, painéis de madeira, carvão vegetal e biomassas, destacando-se mundialmente na produção de celulose. Devido à sua variedade de utilização, os papéis são geralmente agrupados em categorias: Papel imprensa, Imprimir e escrever (I&E), Papelão ondulado, Sanitário (*tissue*) e demais (outros tipos). Em geral, o consumo mundial de papéis apresenta relação direta com o crescimento econômico. Entretanto, apesar de um consumo global de 102 milhões de toneladas em 2015, o grupo de papéis I&E, sofreu retração no seu consumo de -1,5% entre 2010 e 2015, explicada pela concorrência das mídias digitais (*tablets, smartphones, leitores digitais*) (HORA *et al.*, 2018).

Depois de utilizados, os papéis de escritório (utilizados em impressoras, fotocopiadoras ou como rascunho) podem se tornar fonte de combustível, serem destinados a aterros ou a reciclagem. Todavia, a enorme quantidade de papel residual (Figura 4) gerada é subutilizada ou descartada de maneira inadequada, levando a problemas ambientais globais, como a emissão de dióxido de carbono, alta demanda química e energética, desmatamento e destruição de recursos naturais (LEI *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019).

De acordo com o estudo “Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil em 2022” divulgado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2022), em 2022, dentre os resíduos recicláveis secos recuperados pelos programas de logística reversa, papel e papelão somam 40,1% do volume total recuperado. Outros dados indicam que a reciclagem de uma tonelada de papel residual pode vir a economizar 17 árvores e 7 mil galões de água promovendo benefícios ambientais e econômicos (LEI *et al.*, 2018). No entanto, no

âmbito industrial, sua reciclagem resulta em um produto de qualidade inferior ao papel feito a partir de polpa virgem (DANIAL *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2020).

Figura 4 – Papel residual.



Fonte: Pixabay (2020).

Sendo assim, é necessário encontrar alternativas para reutilizar o papel residual. Na literatura são reportadas diversas abordagens para a utilização do papel residual, tais como síntese de bioetano (RIBEIRO *et al.*, 2017; TADMOURT *et al.*, 2020), síntese de aerogéis de celulose biocompatível (FENG *et al.*, 2015; SANGUANWONG *et al.*, 2020), produção de nanocristais de celulose (JIANG *et al.*, 2020; LEI *et al.*, 2018) e fabricação de compósitos (DAS, 2017; IYER *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2020). Em particular, devido ao seu alto teor de conteúdo celulósico (60–70%), o papel residual tem potencial para ser utilizado como reforço para a produção de compósitos poliméricos (DANIAL *et al.*, 2015; DAS, 2017; KUMAR *et al.*, 2020; TAO *et al.*, 2021), em substituição as fibras sintéticas.

2.6 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os compósitos são formados por combinações de materiais de diferentes classes e caracterizados por uma fase principal chamada de matriz e uma fase de reforço ou enchimento. Eles estão sendo cada vez mais utilizados para a fabricação de materiais que sejam mais resistentes e mais leves com propriedades específicas e aplicáveis em termos de eficiência, custos e desempenho (HOFSTÄTTER *et al.*, 2017; KERNI *et al.*, 2020). Características como baixa massa específica, baixo custo, biodegradabilidade, reciclabilidade, abundância e atoxicidade tornam as fibras lignocelulósicas um potencial substituto para as fibras sintéticas (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; ZHOU *et al.*, 2016). Regulamentações ambientais, conceitos de sustentabilidade, consciência ecológica, social e econômica e menor

utilização de recursos fósseis remetem a uma maior utilização de recursos provenientes de fontes naturais, e, portanto, a fabricação de compósitos reforçados com fibras naturais se torna ambientalmente atraente (AL-OQLA; SAPUAN, 2014; VIGNESHWARAN *et al.*, 2020). Publicações na área de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, suas propriedades e aplicações têm se tornado cada vez mais recorrentes (ALSUBARI *et al.*, 2021; CHEGDANI *et al.*, 2018; KERNI *et al.*, 2020; KUMAR; ALLAMRAJU, 2019; OMRANI *et al.*, 2016; PEREIRA *et al.*, 2015; SANJAY *et al.*, 2017).

No que se refere ao trabalho proposto, a literatura reporta alguns trabalhos envolvendo a mistura de polipropileno com papel residual e similares como jornais (BOGATAJ *et al.*, 2019; GUAN *et al.*, 2020; SERRANO *et al.*, 2014; YUAN *et al.*, 1999), revistas (XIAOLIN *et al.*, 2013), papelão (ZANDER *et al.*, 2019) e resíduo de reciclagem do papel (JANG; LEE, 2000), no período entre 1999 e 2020. A seguir foram destacados os trabalhos que utilizaram papel residual como reforço de compósitos com matriz de polipropileno.

Suryadiansyah e Azhari (2007) estudaram o efeito do agente compatibilizante dilaurato de etileno diamina (EDD) e do compatibilizante comercial polipropileno grafitizado com anidrido maleico (MAPP) nas propriedades de compósitos de PP incorporados com papel residual. Os resultados mostram que o compósito com EDD tem melhor processabilidade, maior alongamento na ruptura, resistência ao impacto e à flexão, entretanto, menor resistência à tração, módulo de Young e resistência à absorção de água em relação ao compósito com MAPP.

Ieyr, Lechanski e Torkelson (2016) utilizaram a pulverização por cisalhamento de estado sólido (SSSP) para produzir biocompósitos de polipropileno/papel residual. Com relação ao PP *pellet*, os compósitos apresentaram um aumento de 70% no módulo de Young e manutenção da resistência ao escoamento. As estimativas indicaram que o custo de obtenção dos biocompósitos é menor que o do PP virgem.

Mais recentemente, Zander *et al.* (2019) estudou compósitos de PP reforçados com resíduos de papel, papelão e pó de madeira reciclados fabricados a partir da pulverização por cisalhamento de estado sólido para gerar uma matéria-prima verde para a fabricação de aditivos de polímero à base de extrusão. A análise dinâmico-mecânica mostrou um aumento de 20-30% no módulo de armazenamento com a adição de materiais naturais. A resistência à tração não aumentou significativamente com a adição de 10% em massa de reforço, mas o módulo de elasticidade aumentou 38% em relação ao PP virgem.

2.7 ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

O estudo cinético de degradação térmica é uma ferramenta útil que possibilita estimativas confiáveis do comportamento de materiais sob diferentes condições térmicas, associadas ao processo de degradação, a partir de um pequeno número de experimentos (SÁNCHEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2009), visando aplicações teóricas e práticas com o objetivo de estimar as taxas de processamento e a vida útil em serviço dos materiais a partir de técnicas de análise térmica com diferentes condições de tempo e temperatura, métodos isotérmicos e não-isotérmicos (ERCEG *et al.*, 2018). Ambas as simulações são importantes porque permitem criar uma base de dados que poderão ser utilizados para prever a vida útil dos materiais em diferentes circunstâncias ou ainda de diferentes materiais. O método Flynn-Wall-Osawa (FWO) foi a análise cinética utilizada, baseada em múltiplas corridas não-isotérmicas, por se tratar de um método mais amplo e que possibilita uma interpretação mais rápida. Trata-se de um modelo integral isoconversional para a determinação da energia de ativação de degradação (E_a) a partir de dados obtidos por análise termogravimétrica (BATISTA *et al.*, 2015; HAO *et al.*, 2018).

2.8 REOLOGIA

A reologia pode ser definida como o estudo do fluxo e da deformação de um material no estado sólido, líquido ou gasoso quando submetido a tensão ou deformação (SCHRAMM, 2006). Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico devido a sua elevada massa molecular, apresentando características de material viscoso (dissipa a tensão aplicada) e elástico (armazena a tensão aplicada) (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Os plásticos comuns possuem propriedades reológicas complexas, como viscosidade e viscoelasticidade, que variam de acordo com as condições externas aplicadas (tensão, cisalhamento, pressão, tempo e temperatura) e dependem da estrutura e composição de cada material (MOULD *et al.*, 2011). Os polímeros estão sujeitos a diferentes tipos de deformações durante o processamento que podem causar tensões internas influenciando suas propriedades morfológicas e mecânicas (GUPTA, 2000). Caso contrário, as propriedades reológicas podem mudar devido à adição de reforço, resultando em alterações de processamento (ZINDANI; KUMAR, 2019). Portanto, a reologia torna-se muito importante para polímeros fundidos e compósitos poliméricos, uma vez

que suas propriedades viscoelásticas governam o comportamento do fluxo e podem ser previstas e compreendidas por meio de técnicas de reometria, parte da reologia que utiliza técnicas experimentais para medir as propriedades reológicas de polímeros e compósitos fundidos (GUPTA, 2000; SCHRAMM, 2006).

2.9 PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO

A extrusão é um dos processamentos mais empregados na indústria do plástico, sobretudo na fabricação de produtos como filmes, perfis e tubos, revestimentos de fios, filamentos (RAUWENDAAL, 2014). Entretanto, uma adversidade encontrada na produção de filamentos é o controle do seu diâmetro, que depende da velocidade de saída do fio, com tolerância dimensional geralmente aceita entre 0,05 e 0,07 mm. Devido ao seu baixo custo e acessibilidade à industrialização, o processamento por extrusão ganhou maior atenção em relação a outras técnicas de reciclagem (LI *et al.*, 2018). Na literatura foram encontrados diversos trabalhos que processaram termoplásticos e seus compósitos por extrusão. Koivuranta *et al.* (2017) fabricaram compósitos de PP reforçado com turfa (material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas e também sob montanha) por extrusão de rosca dupla e avaliaram os efeitos da taxa de decomposição e do tamanho das partículas nas propriedades mecânicas e na resistência à umidade dos compósitos. Moreno e Saron (2017) fabricaram compósitos poliméricos a partir de resíduos de polietileno de baixa densidade, provenientes de filmes de embalagens, reforçados com resíduos de madeira de pinho enxertado com anidrido maleico, e avaliaram suas propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas. Outra abordagem encontrada na literatura foi a produção de filamentos para impressão 3D, tal como Xu *et al.* (2018) que utilizaram um biopolímero derivado de madeira para substituir parcialmente o PLA sintético como matéria-prima na impressão 3D. Ainda, Brites *et al.* (2017) reforçaram matrizes de HDPE com diferentes proporções de resíduos de cortiça visando encontrar a melhor mistura para a impressão 3D, concluindo que a adição da cortiça proporcionou propriedades físicas e mecânicas adequadas ao material.

Mais recentemente, Herianto, Atsani e Mastrisiswadi (2020) buscaram otimizar os parâmetros do processo de extrusão na fabricação de filamentos de PP reciclado. O processo de extrusão foi analisado pelos métodos de Taguchi e ANOVA, indicando que a velocidade do

bobinador de 4 rpm, a velocidade de extrusão de 40 rpm e a temperatura de extrusão de 200 °C produzem um diâmetro médio do filamento de 1,6 mm, com uma superfície áspera e curva.

2.10 IMPRESSÃO 3D

A manufatura aditiva refere-se ao processo de deposição de camadas finas subsequentes para fabricação de objetos de modelos tridimensionais (3D) (ATTARAN, 2017; DAMINABO *et al.*, 2020). Também conhecida como impressão 3D, ela vem sendo atualizada a todo instante por meio de inovações tal como reciclar plásticos residuais para uso como matéria-prima de compósitos para fabricação de filamentos (MIKULA *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2020; STOOF; PICKERING, 2018) agregando valor ao polímero e aprimorando suas propriedades mecânicas. Sua utilização possibilita a fabricação rápida de peças com geometrias complexas, que tecnologias convencionais de fabricação não conseguem produzir (TAN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017). Nos últimos anos, as tecnologias envolvidas na manufatura aditiva têm crescido e continuam a crescer devido à sua versatilidade, baixo custo e variedade de aplicação (PARANDOUSH; LIN, 2017; PERVAIZ *et al.*, 2021). Inclusive, no ano de 2019 o surto da doença coronavírus (COVID-19) e seus efeitos pandêmicos geraram uma escassez de dispositivos médicos e equipamentos de proteção individual. A impressão 3D forneceu uma solução automatizada para fabricação de diversos equipamentos médicos durante a pandemia (OLADAPO *et al.*, 2021). No entanto, alguns destes equipamentos como protetores, escudos faciais, válvulas, cotonetes e outros devem seguir padrões regulatórios rígidos, e estão sendo estudados, analisados e avaliados para garantir a saúde dos usuários (LONGHITANO *et al.*, 2021).

A modelagem por deposição de fundido (FDM, *fused deposition modeling*) é um tipo de impressão 3D na qual um filamento termoplástico é fundido e extrudado em 3 dimensões apoiado numa mesa de impressão. Em geral, os termoplásticos usados para FDM são polímeros amorfos, por exibirem baixo grau de encolhimento/retração, fator fundamental para a técnica (STOOF; PICKERING, 2018).

A oferta de filamentos disponíveis comercialmente para impressão 3D é limitada e custosa, o que dificulta o uso desta tecnologia para fabricação de produtos acabados. Os materiais mais utilizados comercialmente na forma de filamentos são o copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e o poli(ácido láctico) (PLA) (MIKULA *et al.*, 2021; WANG *et al.*,

2017) com diâmetro comercial de 1,75 mm ou 3 mm, fornecidos em bobinas. O ABS é um termoplástico de engenharia com boa resistência à temperatura, porém requer cuidado ao imprimir por apresentar uma tendência à deformação. O PLA é um material ecologicamente correto, cujo monômero pode ser obtido a partir do milho, fécula de batata, entre outros. Trata-se de um filamento atóxico, biodegradável e fácil de imprimir, entretanto, está sujeito à degradação com o tempo. Ambos são utilizados de acordo com suas propriedades mecânicas e de processamento (DAMINABO *et al.*, 2020; MIKULA *et al.*, 2021; MIRÓN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018), entretanto, um dos fatores ainda limitantes do uso dos filamentos é o seu elevado preço. Daí surge a necessidade da utilização de outros materiais e técnicas, como a reciclagem por exemplo, para esse tipo de manufatura objetivando o reaproveitamento de materiais e a redução de custos. Mikula *et al.* (2021), em sua revisão, observaram que alguns grupos de plásticos estão sendo investigados quanto ao seu potencial de reutilização na forma de filamentos de impressão 3D, tais como Polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), polietileno de alta e baixa densidade (HDPE, LDPE), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e o grupo “outro”, principalmente ABS e policarbonato (PC), com maior parte das pesquisas sobre o PLA. Vones *et al.* (2018) desenvolvam um modelo para coleta de resíduos plásticos oceânicos em praias (corda de pesca de PP e nylon) para posterior manufatura na forma de filamentos para impressão 3D, gerando um senso de engajamento com as questões ambientais com relação ao plástico oceânico e sugerindo seu potencial como um material a ser utilizado no futuro. Zander *et al.* (2018) estudaram o efeito do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas e térmicas das misturas de resíduos de PET, PP e PS para produção de filamentos para impressão 3D e concluiu que as misturas se mostraram viáveis, com resistência à tração comparável a alguns filamentos comerciais comuns de baixo custo. Morales *et al.* (2021) desenvolveram filamentos de impressão 3D sustentáveis com casca de arroz e PP reciclado e investigaram a influência da quantidade de fibra nas propriedades das peças impressas 3D, concluindo que filamentos fabricados com fibras naturais e polímeros reciclados, que apresentem baixa densidade e baixo custo, podem ser desenvolvidos e utilizados para aplicações de impressão 3D, contribuindo para reduzir o impacto de resíduos plásticos e agrícolas.

Isto posto, considerou-se a utilização do PP como uma alternativa reciclável atrelado ao ineditismo do uso de copos plásticos descartáveis e de papel residual como reforço para a

obtenção de compósitos extrudados na forma de filamentos para impressão 3D, garantindo propriedades e parâmetros adequados.

2.11 ESTADO DA ARTE

A fim de fazer um levantamento em relação ao estado atual de conhecimento sobre o assunto, uma pesquisa sistemática foi realizada na base de dados *Scopus* e *Web of Science*, considerando apenas artigos de periódicos internacionais (na língua inglesa), desconsiderando documentos repetidos. A pesquisa sistemática detalhada abaixo se encontra na íntegra no artigo publicado pelo próprio autor desse trabalho (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Primeiramente, a pesquisa foi realizada com a palavra-chave “*waste paper*” que retornou um total de 4231 documentos nos últimos 100 anos (Tabela 1), que discutem diversas aplicações, tipos de reciclagem e caracterizações dos resíduos de papel. Entretanto, quando a pesquisa foi refinada combinando as palavras-chaves “*waste paper*” e “*composite*”, o número de documentos diminuiu para 255. A palavra-chave “*polymer*” não foi considerada devido aos diferentes nomes de polímeros usados nos títulos e resumos dos artigos. Posteriormente à revisão de todos os resumos, considerando os que estavam relacionados com o tema de compósitos poliméricos, resultou o total de 75 documentos.

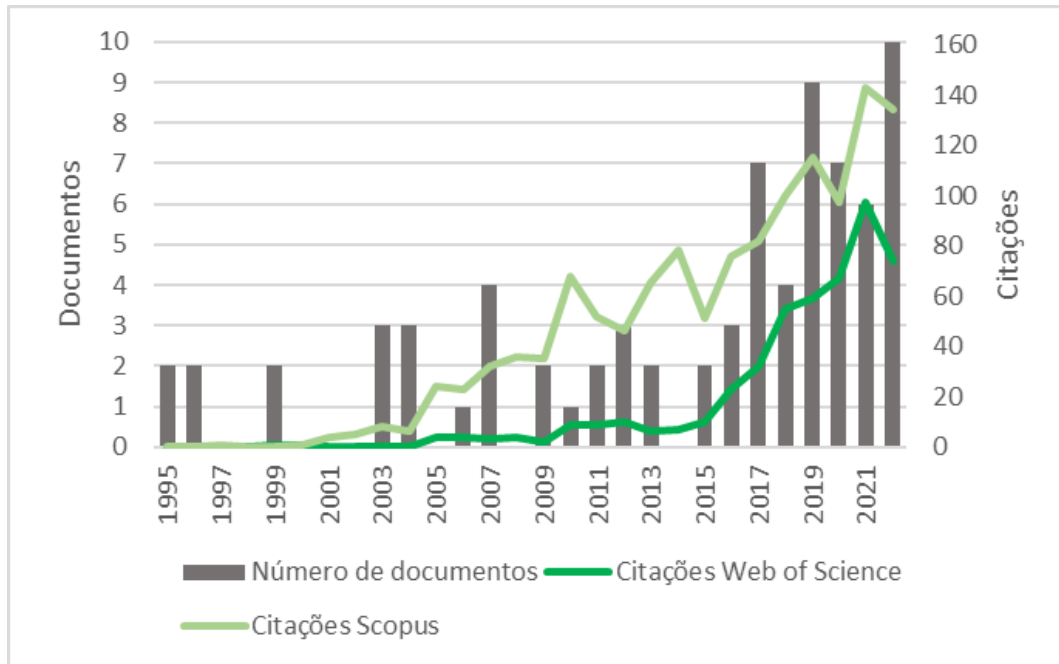
Tabela 1 – Resultado da pesquisa sistemática nas bases de dados *Scopus* e *Web of Science*.

Palavras-chaves	<i>Scopus</i>	<i>Web of Science</i>	Total de documentos	Período
“ <i>waste paper</i> ”	3591	640	4231	1923-2022
“ <i>waste paper</i> ” AND “ <i>composite</i> ”	68	7	75	1995-2022

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da seleção desse conjunto de 75 documentos, foi elaborado um gráfico (Figura 5) contendo o número de publicações e citações ao longo dos 27 anos (1995-2022) de publicações, de acordo com as bases de dados *Scopus* e *Web of Science*.

Figura 5 – Número de publicações e citações ao longo de 27 anos considerando 75 documentos, de acordo com *Scopus* e *Web of Science* (1995-2022).



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2023).

Os dados mostram lacunas ao longo da linha do tempo, porém o tema não desapareceu com o decorrer dos anos. Além disso, foi observado uma oscilação no número de publicações (aumento e diminuição) ao longo dos anos, mas, no geral, houve uma tendência de crescimento das publicações.

O pico de publicações foi encontrado em 2022 (até setembro), seguido de 2019, o que indica que o tema recebeu mais atenção na literatura científica recente. Em 2020 e 2021, o número de publicações foi diretamente afetado pela pandemia global de COVID-19. Apesar deste fato, 50% dos documentos foram publicados nos últimos 5 anos. Ademais, o número de citações nesses documentos aumentou constantemente ao longo dos anos, sendo mais expressivo a partir de 2006 (dados do *Scopus*), evidenciando a relevância científica do tema.

Levando em consideração a representação geográfica, 30 países já publicaram sobre o tema com pelo menos uma publicação em cada um dos cinco continentes (Figura 6).

Figura 6 – Número de publicações por país dos 75 documentos selecionados, de acordo com as bases *Scopus* e *Web of Science*.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2023).

Os países com maior representatividade são China (22), seguido pela Índia (10), EUA (5), Turquia (5) e Irã (4), enquanto os demais países possuem três ou menos documentos. Todos esses países possuem menos de 100 citações em seus documentos, porém os EUA possuem o artigo mais citado na literatura científica (Tabela 2). Foram, também, identificadas algumas colaborações científicas entre os países, compartilhando a mesma publicação. Por exemplo, Índia com Etiópia e Irlanda (GOBIKANNAN *et al.*, 2021), China com Suíça (ZHENG *et al.*, 2019) e Itália com Rússia (SFARRA *et al.*, 2017). A China tem publicado sobre o tema durante os últimos 20 anos, enquanto a maioria dos demais países começou a publicar recentemente, já que metade dos documentos foram publicados a partir de 2017. Portanto, mais de 50% do mundo ainda não publicou sobre o tema e os documentos publicados representam apenas 15% do total de países no mundo. Tal fato indica que esse tópico começou a ser difundido no mundo recentemente.

Os cinco documentos mais citados (Tabela 2) incluem artigos publicados há mais de dez anos atrás (1999, 2003 e 2006) nos EUA, China, Irã e Índia. O documento mais citado apresenta mais citações do que a quantidade de citações somadas dos outros quatro documentos juntos. Apesar de não ser um artigo recente, ele tem sido citado ao longo dos anos, confirmando sua influência e relevância na literatura científica (trabalho pioneiro).

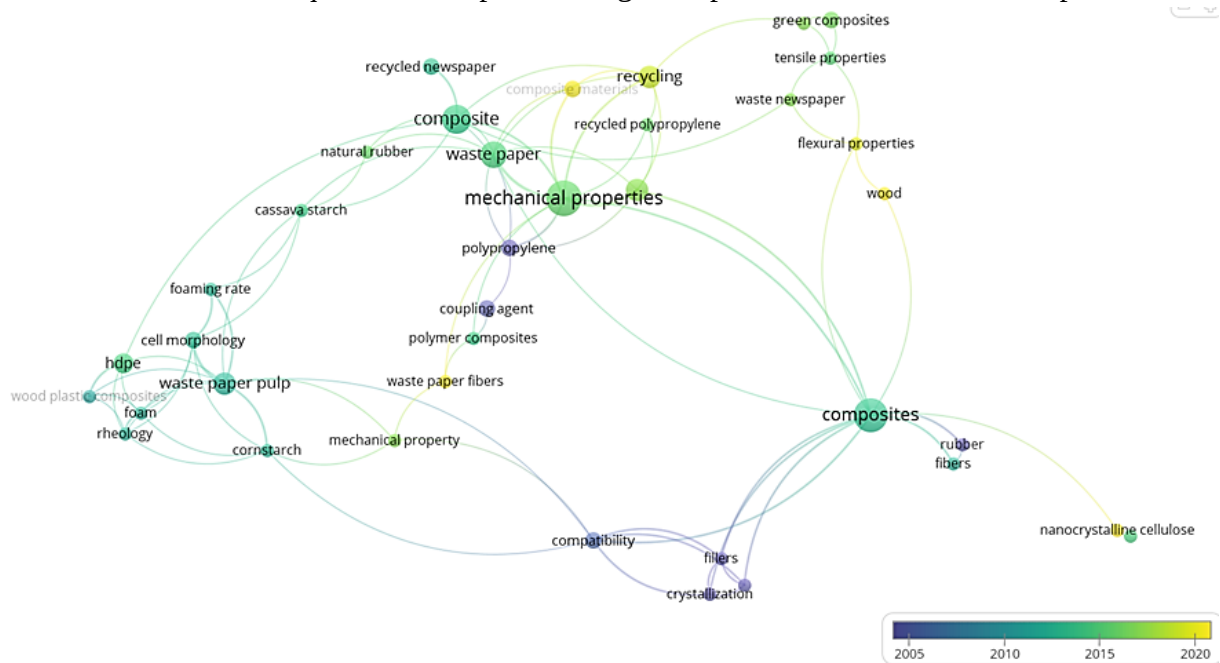
Tabela 2 – Cinco documentos mais citados dentre os 75 documentos, de acordo com a base *Scopus* (2012-2022).

Título	Referência	País	Periódico	Citações ¹	Evolução das citações ¹																								
Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly (lactic acid) (PLA) composites: A comparative study	(HUDA <i>et al.</i> , 2006)	EUA	Comp. Sci. Tech.	397	<table><tr><th>Ano</th><th>Citações</th></tr><tr><td>2012</td><td>20</td></tr><tr><td>2013</td><td>32</td></tr><tr><td>2014</td><td>43</td></tr><tr><td>2015</td><td>24</td></tr><tr><td>2016</td><td>33</td></tr><tr><td>2017</td><td>34</td></tr><tr><td>2018</td><td>35</td></tr><tr><td>2019</td><td>25</td></tr><tr><td>2020</td><td>17</td></tr><tr><td>2021</td><td>29</td></tr><tr><td>2022</td><td>17</td></tr></table>	Ano	Citações	2012	20	2013	32	2014	43	2015	24	2016	33	2017	34	2018	35	2019	25	2020	17	2021	29	2022	17
Ano	Citações																												
2012	20																												
2013	32																												
2014	43																												
2015	24																												
2016	33																												
2017	34																												
2018	35																												
2019	25																												
2020	17																												
2021	29																												
2022	17																												
Water uptake and mechanical characteristics of natural filler-polypropylene composites	(TAJVIDI; EBRAHIMI, 2003)	Irã	J. Appl. Polym. Sci.	108	<table><tr><th>Ano</th><th>Citações</th></tr><tr><td>2012</td><td>6</td></tr><tr><td>2013</td><td>8</td></tr><tr><td>2014</td><td>7</td></tr><tr><td>2015</td><td>5</td></tr><tr><td>2016</td><td>6</td></tr><tr><td>2017</td><td>2</td></tr><tr><td>2018</td><td>5</td></tr><tr><td>2019</td><td>5</td></tr><tr><td>2020</td><td>11</td></tr><tr><td>2021</td><td>6</td></tr><tr><td>2022</td><td>6</td></tr></table>	Ano	Citações	2012	6	2013	8	2014	7	2015	5	2016	6	2017	2	2018	5	2019	5	2020	11	2021	6	2022	6
Ano	Citações																												
2012	6																												
2013	8																												
2014	7																												
2015	5																												
2016	6																												
2017	2																												
2018	5																												
2019	5																												
2020	11																												
2021	6																												
2022	6																												
Maleated Polypropylene as a Coupling Agent for Polypropylene -Waste Newspaper Flour Composites	(YUAN <i>et al.</i> , 1999)	China	J. Appl. Polym. Sci.	61	<table><tr><th>Ano</th><th>Citações</th></tr><tr><td>2012</td><td>1</td></tr><tr><td>2013</td><td>3</td></tr><tr><td>2014</td><td>3</td></tr><tr><td>2015</td><td>2</td></tr><tr><td>2016</td><td>2</td></tr><tr><td>2017</td><td>4</td></tr><tr><td>2018</td><td>2</td></tr><tr><td>2019</td><td>2</td></tr><tr><td>2020</td><td>4</td></tr><tr><td>2021</td><td>1</td></tr><tr><td>2022</td><td>1</td></tr></table>	Ano	Citações	2012	1	2013	3	2014	3	2015	2	2016	2	2017	4	2018	2	2019	2	2020	4	2021	1	2022	1
Ano	Citações																												
2012	1																												
2013	3																												
2014	3																												
2015	2																												
2016	2																												
2017	4																												
2018	2																												
2019	2																												
2020	4																												
2021	1																												
2022	1																												
Effects of Waste Paper Sludge on the Physicomechanical Properties of High Density Polyethylene/Wood Flour Composites	(HAMZEH <i>et al.</i> , 2011)	Irã	J. Polym. Envir.	59	<table><tr><th>Ano</th><th>Citações</th></tr><tr><td>2012</td><td>8</td></tr><tr><td>2013</td><td>2</td></tr><tr><td>2014</td><td>4</td></tr><tr><td>2015</td><td>8</td></tr><tr><td>2016</td><td>9</td></tr><tr><td>2017</td><td>8</td></tr><tr><td>2018</td><td>2</td></tr><tr><td>2019</td><td>4</td></tr><tr><td>2020</td><td>4</td></tr><tr><td>2021</td><td>4</td></tr><tr><td>2022</td><td>5</td></tr></table>	Ano	Citações	2012	8	2013	2	2014	4	2015	8	2016	9	2017	8	2018	2	2019	4	2020	4	2021	4	2022	5
Ano	Citações																												
2012	8																												
2013	2																												
2014	4																												
2015	8																												
2016	9																												
2017	8																												
2018	2																												
2019	4																												
2020	4																												
2021	4																												
2022	5																												
Mechanical properties of waste paper/jute fabric reinforced polyester resin matrix hybrid composites	(DAS, 2017)	Índia	Carbo. Polym.	53	<table><tr><th>Ano</th><th>Citações</th></tr><tr><td>2012</td><td>0</td></tr><tr><td>2013</td><td>0</td></tr><tr><td>2014</td><td>0</td></tr><tr><td>2015</td><td>0</td></tr><tr><td>2016</td><td>0</td></tr><tr><td>2017</td><td>0</td></tr><tr><td>2018</td><td>8</td></tr><tr><td>2019</td><td>9</td></tr><tr><td>2020</td><td>11</td></tr><tr><td>2021</td><td>9</td></tr><tr><td>2022</td><td>16</td></tr></table>	Ano	Citações	2012	0	2013	0	2014	0	2015	0	2016	0	2017	0	2018	8	2019	9	2020	11	2021	9	2022	16
Ano	Citações																												
2012	0																												
2013	0																												
2014	0																												
2015	0																												
2016	0																												
2017	0																												
2018	8																												
2019	9																												
2020	11																												
2021	9																												
2022	16																												

¹ até 30/09/2022.

Ademais, uma rede de palavras-chaves foi criada, usando o software VOSviewer (*Virtual Operating System*, versão 1.6.16), considerando a frequência e tempo cronológico, a partir dos dados do *Scopus* (Figura 7).

Figura 7 – Rede de palavras-chaves no modo de visualização *overlay* do software VOSviewer, incluindo a frequência e tempo cronológico, a partir da base de dados *Scopus*.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2023).

O termo mais recorrente foi *mechanical properties*, seguido de *composite(s)*, *waste paper*, and *recycling*. Levando em consideração o tempo cronológico, os indicadores amarelos revelam os termos mais recentes, incluindo *recycling*, *wood*, *nanocrystalline cellulose* e *flexural properties*. Esse resultado indica a relevância científica dos tópicos de celulose, reciclagem e propriedades mecânicas, que são objetos de análise e estudo desta pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A matriz polimérica de PP utilizada no presente trabalho foi proveniente de resíduos plásticos descartáveis (copos) coletados, separados e limpos para posterior reciclagem. Já os resíduos de papel de escritório provenientes de teses e dissertações e rascunhos de folha A4 foram obtidos localmente sem qualquer tipo de pré-tratamento. Foi utilizado ainda o agente compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP), Epolene E-43, da Westlake Chemical. O PP virgem comercial na forma de *pellets* (H103, Braskem) com densidade 0,905 g/cm³, e na forma de filamento para impressão 3D (FL100PP, Braskem) com 1,75 mm de diâmetro foram utilizados para comparação e referência de propriedades. Na Tabela 3 estão apresentadas a nomenclatura e a descrição de cada material utilizado na pesquisa desenvolvida.

Tabela 3 – Nomenclatura e descrição dos materiais utilizados na pesquisa.

Nomenclatura	Descrição do material
PPv	Polipropileno virgem na forma de <i>pellets</i> (H103, Braskem)
PPr	Polipropileno reciclado (copos plásticos descartáveis em PP)
Papel	Papel residual (resíduos de escritório)
PPr10P+	Compósito com agente compatibilizante (10% Papel e 1% MAPP)*
PPr10P	Compósito sem agente compatibilizante (10% Papel)*
FL100PP	Filamento de Polipropileno comercial (FL100PP, Braskem)
FLPPr	Filamento de Polipropileno Reciclado
FLPPr10P+	Filamento sustentável de Compósito com agente compatibilizante
FLPPr10P	Filamento sustentável de Compósito sem agente compatibilizante

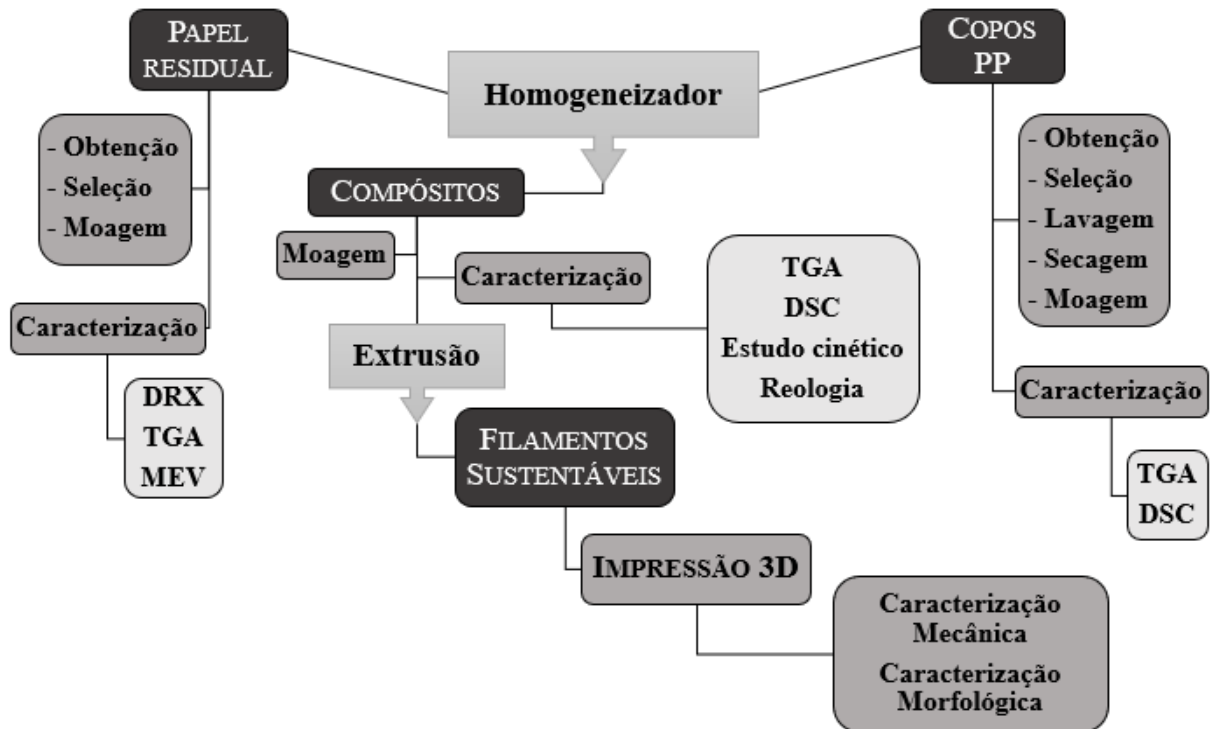
*Porcentagem em massa

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2 METODOLOGIA

A metodologia do projeto de pesquisa é apresentada no fluxograma da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma das etapas desenvolvidas na execução da tese.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.1 Obtenção e caracterização do papel residual (papel)

Resíduos de papel de escritório foram coletados manualmente, selecionados e particulados em moinho de facas tipo Willye (TE-650, Tecnal), com peneira em aço inox de 10 mesh (2 mm), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá. As amostras particuladas de papel residual foram condicionadas em estufa a 60 °C durante 1 hora e caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2.2 Obtenção e caracterização dos copos de polipropileno (PPr)

Copos plásticos descartáveis de PP foram coletados, lavados com água e desengordurante para eliminar impurezas, condicionados em estufa a 60 °C durante 1 hora e particulados em moinho de facas tipo Willye (TE-650, Tecnal), com peneira em aço inox de 4 mesh (5 mm), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá. As amostras

particuladas de PP reciclado (PPr) foram secas em estufa a 60 °C durante 1 hora e caracterizadas pelas técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3.2.3 Obtenção dos compósitos (PPr10P+ e PPr10P)

Os compósitos com (PPr10P+) e sem (PPr10P) agente compatibilizante foram obtidos a partir da mistura dos materiais, seguindo as proporções descritas na Tabela 4, em um homogeneizador termocinético do tipo Drais (MH-50H, MH Equipamentos), disponível no Laboratório de Materiais e Processos da UERJ, campus de Resende. O homogeneizador opera com rotação de 3000 rpm, câmara de mistura de 70 g, na qual a homogeneização e fusão do polímero ocorrem por aquecimento viscoso. O Polipropileno reciclado puro (PPr) foi processado da mesma forma para posterior comparação.

3.2.4 Composição das amostras

Os compósitos e o PPr foram processados por extrusão para obtenção dos filamentos sustentáveis. A amostra PPv foi utilizada como material base para comparação e correlação de dados. As composições dessas amostras são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição das amostras na proporção de porcentagem em massa de cada material.

Amostra	PP <i>pellet</i>	Copo PP	Papel residual	MaPP
PP virgem	100%	-	-	-
PP reciclado	-	100%	-	-
PPr10P+	-	89%	10%	1%
PPr10P	-	90%	10%	-

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.5 Obtenção dos filamentos sustentáveis

As amostras PPr, PPr10P+ e PPr10P obtidas pelo processo de mistura foram particuladas em moinho de facas tipo Willye (TE-650, Tecnal), com peneira em aço inox de 4 mesh (5 mm), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá. Os materiais

particulados foram extrudados na forma de filamentos utilizando um sistema de extrusão de bancada contendo extrusora de rosca simples, resfriador/tracionador e enrolador da Filmaq3D (Figura 9), disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá, e adquirido com recurso de Reserva Técnica referente ao Processo FAPESP nº 2019/02607-6.

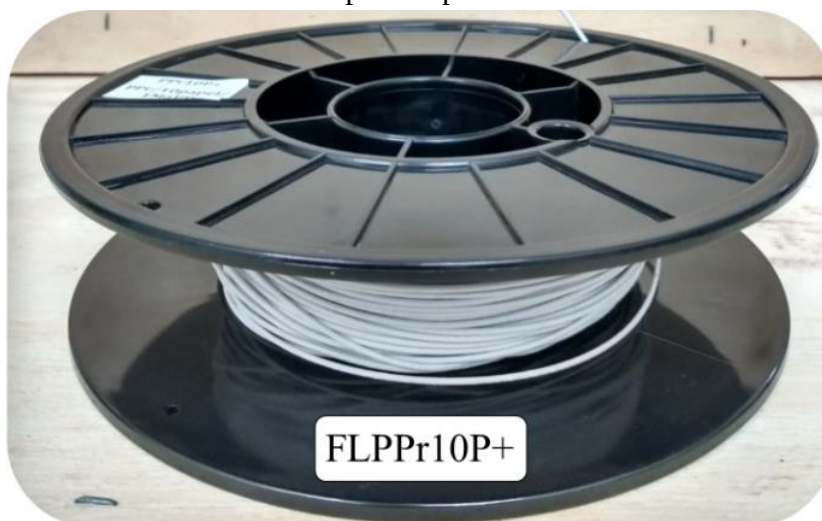
Figura 9 – Sistema de extrusão de bancada Filmaq3D adquirido com a reserva técnica da bolsa de doutorado financiada pela FAPESP.



Fonte: Produção do próprio autor.

O material particulado foi alimentado na extrusora com velocidade de 35 rpm, perfil de temperatura de 200 °C, diâmetro de saída do bico de 1,75 mm (matriz circular). Os materiais foram resfriados com ar na saída da matriz, tracionados e, em seguida, enrolados em bobinas para impressão 3D, conforme o apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Filamento sustentável FLPPr10P+ fabricado por extrusão e condicionado em bobina para impressão 3D.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.6 Impressão 3D

A impressão 3D dos filamentos comercial e sustentáveis foi realizada em uma Impressora 3D (3D S3X, Sethi 3D) disponível no Laboratório de Polímeros da UNESP, campus de Guaratinguetá, adquirida com recurso de Reserva Técnica referente ao Processo FAPESP nº 2019/02607-6, apresentada na Figura 11.

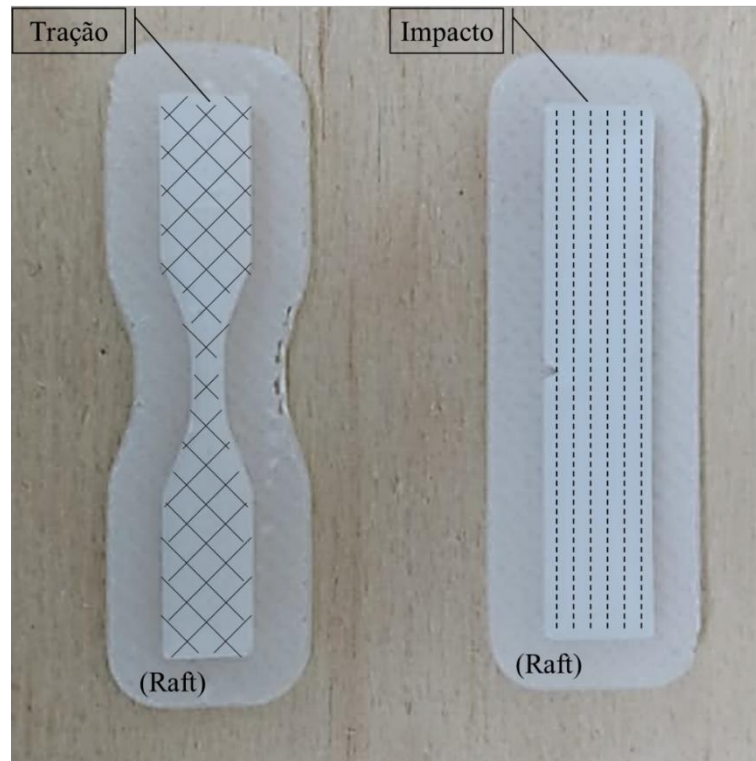
Figura 11 – Impressora 3D S3X da Sethi3D.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os filamentos comerciais (FL100PP, Braskem) e sustentáveis fabricados por extrusão a partir da matriz reciclada de PP misturada com papel residual (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) foram utilizados para imprimir amostras para os ensaios mecânicos em uma mesa de vidro aquecida com cola especial para PP (Adesivo para PP - 20g - 2M3D – Filamentos3DBrasil). Conforme mostrado na Figura 12, corpos de prova para ensaio de tração do tipo V (ASTM D638) e para ensaio de impacto Charpy (ASTM D6110) foram produzidos por FDM (*fused deposition modeling*) para cada amostra. Ambos os corpos de provas (tração e impacto) possuem dimensões de 63,5 mm de comprimento, 12,7 mm de largura e 3,2 mm de espessura. Na Figura 12, são observadas as orientações de impressão ($\pm 45^\circ$ e 0°). Os cdps foram impressos sobre uma cama (*raft*) a fim de garantir sua aderência à mesa de impressão.

Figura 12 – Corpos de prova de tração e impacto impressos 3D em PP comercial, indicando as orientações de impressão.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os parâmetros de impressão (Tabela 5) foram determinados com base na ficha técnica (Anexo A) que acompanha o produto comercial adquirido na forma de filamento para impressão 3D (FL100PP, Braskem), disponível para *download* no site da empresa Braskem. Todos os outros parâmetros relativos ao procedimento de impressão 3D foram definidos de acordo com as características e propriedades do material (PP) a partir do software de fatiamento Ultimaker Cura (versão 5.2.1), utilizado para gerar o *G-code* (arquivo de impressão) do modelo das amostras encontrados no banco de dados de modelos para impressão 3D Thingiverse (*Thingiverse - Digital Designs for Physical Objects*).

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para a impressão 3D.

Parâmetros	Valores e unidades
Qualidade (<i>layer</i>)	0,15 mm
Preenchimento (Tração ASTM D638)	75% em grade ($\pm 45^\circ$)
Preenchimento (Impacto ASTM D6110)	100% em linha (0°)
Percentual de Sobreposição (<i>overlap</i>)	35%
Temperatura de extrusão Primeira camada	225 °C 235 °C
Temperatura da mesa Primeira camada	28 °C 100 °C
Velocidade de impressão Primeira camada	35 mm/s 17,5 mm/s
Resfriamento Primeira camada	50% 0%
<i>Raft air gap</i> Margem	0,21 mm 7 mm
Bico (<i>nozzle</i>)	0,40 mm

Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.7 Caracterizações

3.2.7.1 Difração de Raios-X (DRX)

Amostras do papel residual foram analisadas em um difratômetro de Raios X (D8 Advance Eco, Bruker), disponível no Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X da UNESP, campus de Guaratinguetá, operando com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$), voltagem de 40 kV, corrente de 25 mA, varredura 0,25 ($2\theta/5 \text{ s}$) para valores de 2θ entre 10° e 80° . Com os resultados obtidos no difratômetro foi calculado o índice de cristalinidade (IC) das amostras analisadas, pelo método empírico de Segal (SEGAL *et al.*, 1959), por meio da equação (1).

$$\text{IC} = \frac{(I_{002} - I_{\text{am}})}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

→ I_{002} é a intensidade máxima do pico de difração tomada em 2θ próximo a 22° .

→ I_{am} é a intensidade mínima do halo (vale) amorfo tomada em 2θ próximo a 19° .

3.2.7.2 Termogravimetria (TGA)

Amostras de aproximadamente 10 mg de papel residual, PPv, PPr e compósitos foram analisadas em uma termobalança SII Nanotechnology INC, modelo Exstar 6000, série TG/DTA 6200, previamente calibrado, disponível no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Guaratinguetá, operando sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min, em uma faixa de temperatura entre 30 e 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, a fim de verificar a estabilidade térmica do material. O experimento e o resultado das análises foram obtidos de acordo com a norma ASTM E2550-17.

3.2.7.3 Estudo cinético de decomposição térmica

A partir dos dados obtidos na análise de TGA sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min), na faixa de temperatura entre 30 °C e 800 °C, e com diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 30 °C/min), os parâmetros cinéticos das amostras foram calculados com base na norma ASTM E1641, pelo método integral isoconversional de Ozawa–Flynn–Wall (FWO) para simular as curvas e prever a vida útil do material.

3.2.7.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Amostras de PPv, PPr e compósitos, com aproximadamente 3 mg e encapsuladas em um porta-amostra não hermético de alumínio, foram analisadas utilizando um DSC (Q20, *TA Instruments*), com princípio de operação de fluxo de calor, previamente calibrado, disponível no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP, campus de Guaratinguetá. As amostras foram analisadas pela técnica *dual scan* (duplo aquecimento) sob fluxo constante de nitrogênio (40 mL/min), taxa de aquecimento de 10 °C/min e de resfriamento de 20 °C/min, na faixa de temperatura entre -30°C e 250 °C. Os experimentos e os resultados das análises foram obtidos de acordo com a norma ASTM D3418. A partir desta técnica também foi possível calcular o grau de cristalinidade das amostras de PP pelo método descrito na literatura (AHMED *et al.*, 2017; CANEVAROLO JR., 2017; HIRAYAMA *et al.*, 2017; KONG; HAY, 2002), a partir da Equação 2.

$$X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}} \cdot 100 \quad (2)$$

→ ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g).

→ $\Delta H_f^{\circ} = 209$ J/g (polipropileno), entalpia de fusão do PP com elevada cristalinidade obtido na literatura (HIRAYAMA *et al.*, 2017).

Para os compósitos o grau de cristalinidade foi determinado de acordo com a Equação (3).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\circ}(1 - x)} \cdot 100 \quad (3)$$

→ ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g).

→ $\Delta H_f^{\circ} = 209$ J/g (polipropileno), entalpia de fusão do PP com elevada cristalinidade obtido na literatura (HIRAYAMA *et al.*, 2017).

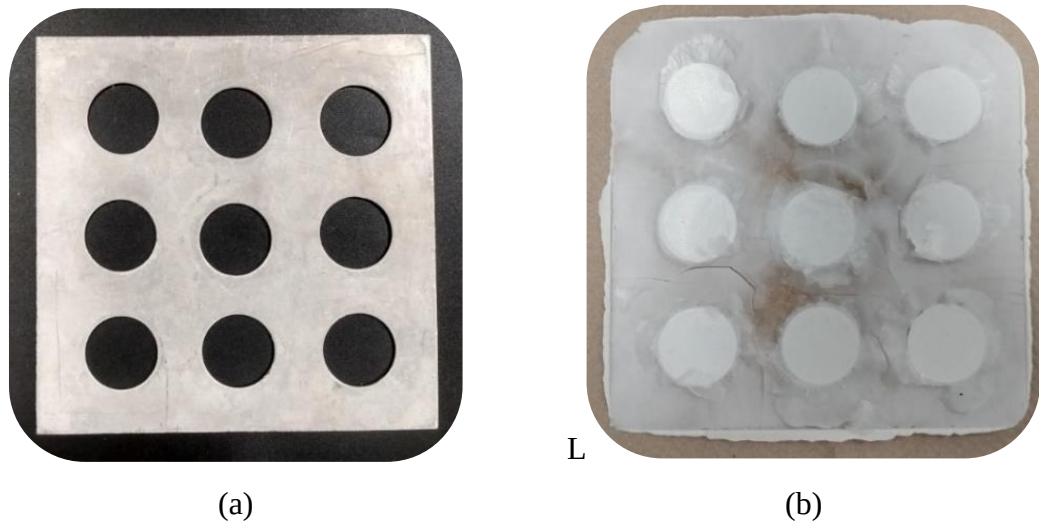
→ x é a fração em massa do reforço, que equivale à 10%.

3.2.7.5 Reologia – Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE-FAPESP)

As amostras trituradas de PPv, PPr e do compósito com agente compatibilizante (PPr10P+) obtidas no Brasil foram caracterizadas durante o Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE-FAPESP) na *Université Laval*, Quebec, Canadá, no período entre julho de 2021 a janeiro de 2022, com o propósito de investigar suas propriedades reológicas e desta forma contribuir no estabelecimento de métodos para definir, prever e possibilitar o processo de extrusão e de impressão 3D. O compósito sem agente compatibilizante (PPr10P) não foi caracterizado pois ainda não tinha sido produzido no período do estágio no exterior.

As amostras trituradas foram moldadas por compressão numa prensa manual Carver de laboratório (modelo C) em moldes circulares com 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura para obtenção dos discos (Figura 13). O molde preenchido com as amostras e envolvido por duas placas planas foi disposto na prensa, pré-aquecido a 200 °C sem pressão por 5 min, e então comprimido com uma força constante de 2,3 toneladas por 5 min. Em seguida, resfriado até 70 °C com circulação de água.

Figura 13 – Molde circular para moldagem por compressão (a), e amostra PPr10P+ na forma de disco moldado (b).



Fonte: Produção do próprio autor.

As propriedades reológicas das amostras foram obtidas a partir de um reômetro rotacional de placas paralelas (ARES, Rheometric Scientific, EUA). Todas as análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio. Primeiramente, foram realizados testes de varredura de deformação (0,01 a 100%) na frequência de 1 Hz para determinar a zona viscoelástica linear das amostras. Em seguida, foram realizadas varreduras de frequência (0,003 a 50 Hz) a uma deformação de 5% usando 3 temperaturas: 180, 200 e, 220 °C.

A partir das propriedades reológicas obtidas, para cada amostra foi calculado o fator de amortecimento, que equivale à tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$), calculado pela razão entre módulo de perda (G'') e armazenamento (G'), descrito na equação (4).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

Também foi calculado o tempo de relaxação (λ) a partir da Equação (5), com base na teoria de Doi-Edwards, onde os segmentos da cadeia polimérica podem ser definidos a partir das curvas do módulo dinâmico, onde a variável ω_c é a frequência de cruzamento, ou seja, o módulo dinâmico é igual ($G' = G''$) (DAI *et al.*, 2019).

$$\lambda = \frac{1}{\omega c} \quad (5)$$

3.2.7.6 Dimensionamento dos filamentos

Os diâmetros dos filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) foram verificados com um paquímetro digital (Mitutoyo) e calculados pela média de 5 amostras com seu desvio padrão.

3.2.7.7 Picnometria (densidade)

A densidade dos filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis fabricados por extrusão (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) foi obtida pela técnica de picnometria de hélio, utilizando o equipamento da marca Quantachrome Instruments®, modelo ULTRAPYC 1200e, disponível no Laboratório de Caracterização de Compósitos no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/FEG. Os dados relatados são a média de três varreduras para cada amostra.

3.2.7.8 Ensaio Mecânico de Tração

As propriedades mecânicas em tração foram medidas utilizando uma máquina de ensaio universal (AG-X, Shimadzu) com célula de carga de 5 kN, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologias da UNESP, campus de Guaratinguetá. De acordo com a norma ASTM D638-14, corpos de prova (tipo V) foram impressos 3D a partir dos filamentos de cada amostra. A velocidade de ensaio de 10 mm/min foi utilizada à temperatura ambiente. Os valores das propriedades mecânicas foram baseados na média de cinco medidas com seu desvio padrão.

3.2.7.9 Teste de Impacto Charpy

As propriedades de resistência ao impacto foram medidas utilizando equipamento de ensaio de impacto Charpy com pêndulo de 4 J, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologias da UNESP, campus de Guaratinguetá. De acordo com a norma ASTM D6110-18, corpos de prova entalhados foram impressos 3D a partir dos filamentos de cada amostra. Os

valores das propriedades de resistência ao impacto dos materiais foram baseados na média de cinco medidas com seu desvio padrão.

3.2.7.10 Teste de Dureza Shore D

As propriedades mecânicas de dureza foram medidas utilizando um durômetro manual digital do tipo ShoreD em temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D2240-15, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologias da UNESP, campus de Guaratinguetá. Foram utilizados corpos de prova impressos 3D a partir dos filamentos de cada amostra do ensaio de tração. Os valores das propriedades de dureza em escala Shore D (termoplásticos) dos materiais foram baseados na média de dez medidas com seu desvio padrão.

3.2.7.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

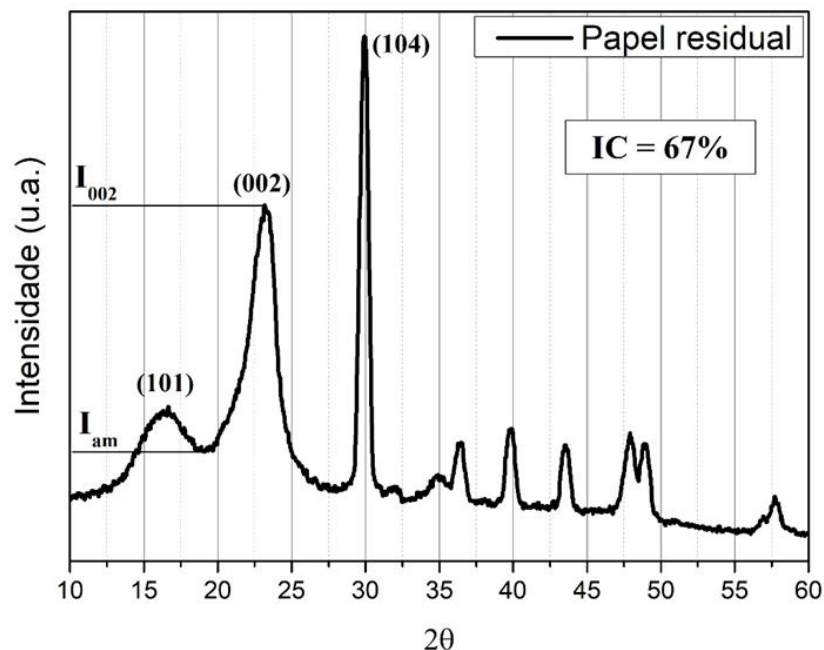
Amostras do papel residual, dos filamentos e da superfície de fratura dos corpos de prova testados em tração foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO LS-15 com sistema EDS/EBDS Oxford INCA Energy 250, disponível no Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat) da UNESP, campus de Guaratinguetá. O equipamento foi operado em baixo vácuo com 1 kV de tensão utilizando detector de elétrons secundários. Com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face, as amostras foram fixadas em um suporte e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A caracterização por difração de Raios-X foi utilizada para determinar o grau de cristalinidade da celulose, que é decorrente de sua fonte (origem) e das condições de processamento e tratamento, e que ainda influi em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas (AGARWAL *et al.*, 2018). A cristalinidade da amostra de papel residual a partir do difratograma de Raios-X (Figura 14) foi determinada usando o procedimento empírico de Segal para amostras de celulose (SEGAL *et al.*, 1959), a partir do qual foi calculado o índice de cristalinidade (IC) pela Equação (1).

Figura 14 – Difratograma de Raios-X da amostra papel residual.



Fonte: Produção do próprio autor.

A amostra de papel residual exibiu um padrão de difração cristalina de celulose I, com dois picos intensos de difração, e um halo (vale) entre eles, comportamento inerente a materiais semicristalinos (LEI *et al.*, 2018), tais como materiais provenientes de fontes naturais (fibras lignocelulósicas), como é o caso do papel residual. Os picos principais em 2θ próximo a 16° e 22° correspondem aos planos cristalinos (101) e (002), respectivamente. O halo com intensidade mínima em 2θ próximo a 18° corresponde a parte amorfa da amostra. Além disso, a forma

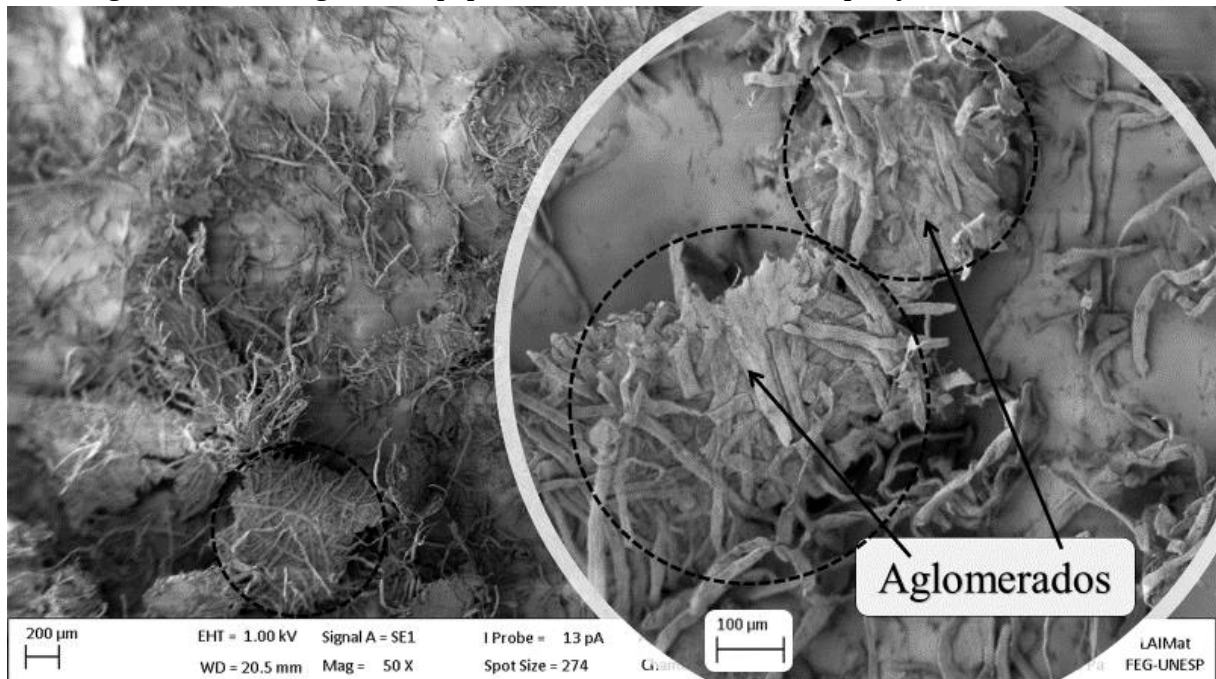
cristalina da calcita (CaCO_3), uma das cargas minerais mais utilizadas na indústria de fabricação de papel, pode ser identificada, apresentando um pico intenso em $2\theta = 30^\circ$ relacionados ao plano cristalino (104), além de outros picos menos evidentes em torno de 36° , 39° , 43° , 47° , 48° e 57° , relacionados aos planos (110), (113), (202), (018), (116) e (1010), respectivamente (CAMPANO *et al.*, 2017; ORUE *et al.*, 2017).

A partir dos dados de intensidade do pico cristalino (I_{002}) e do halo amorfo (I_{am}) obtidos do difratograma de Raios-X, o papel residual apresentou um índice de cristalinidade (IC) de 67%. O resultado do índice de cristalinidade para a amostra de papel servirá para embasar as discussões subsequentes relacionadas aos compósitos reforçados com o papel residual. Na literatura são reportados resultados de IC de materiais similares ao papel residual tais como 65,8% (DANIAL *et al.*, 2015) e 85,9% (CAMPANO *et al.*, 2017) para jornais antigos e 59% (ORUE *et al.*, 2017) para papel residual de escritório.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) referentes às amostras de papel residual triturado são apresentadas nas Figuras 15 e 16.

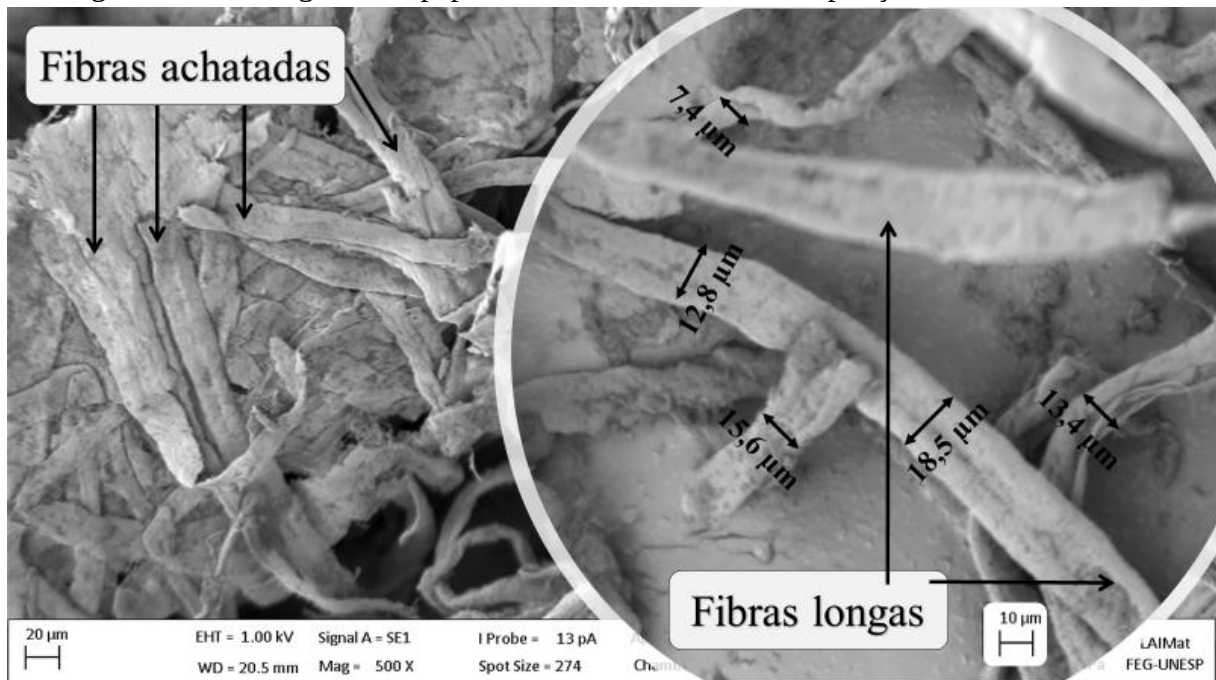
Figura 15 – Micrografia do papel residual triturado com ampliações de 50x e 200x.



Fonte: Produção do próprio autor.

A micrografia da Figura 15 mostrou que o papel residual triturado consiste em aglomerados de fibra de celulose que, em geral, podem conter componentes como de cálcio, sílica, alumínio e magnésio (NAIR *et al.*, 2018; TAO *et al.*, 2021), provenientes da presença de calcita (CaCO_3) evidenciada nas análises de DRX e TGA (tópico 4.3), ou impurezas do processo de fabricação do papel. Na literatura, foi encontrado um trabalho que efetuou um pré-tratamento na fibra de papel residual com ácido sulfúrico resultando na diminuição dos aglomerados, que acarretou no aumento do percentual de celulose e na remoção de componentes inibidores (NAIR *et al.*, 2018).

Figura 16 – Micrografia do papel residual triturado com ampliações de 500x e 1000x.



Fonte: Produção do próprio autor.

A micrografia da Figura 16 revela que o papel residual, composto majoritariamente por celulose, apresenta uma estrutura fibrosa com padrões distintos, alongados, achatados e com certa regularidade, com algumas fibras curvadas (JOSHI *et al.*, 2017; MÉNDEZ *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2018). A superfície dessas fibras de papel se apresenta com um aspecto áspero. O destaque na imagem mostra fibras de celulose longas e planas com distribuição de tamanho (largura) na faixa de 7 e 18 μm (DANIAL *et al.*, 2015).

4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

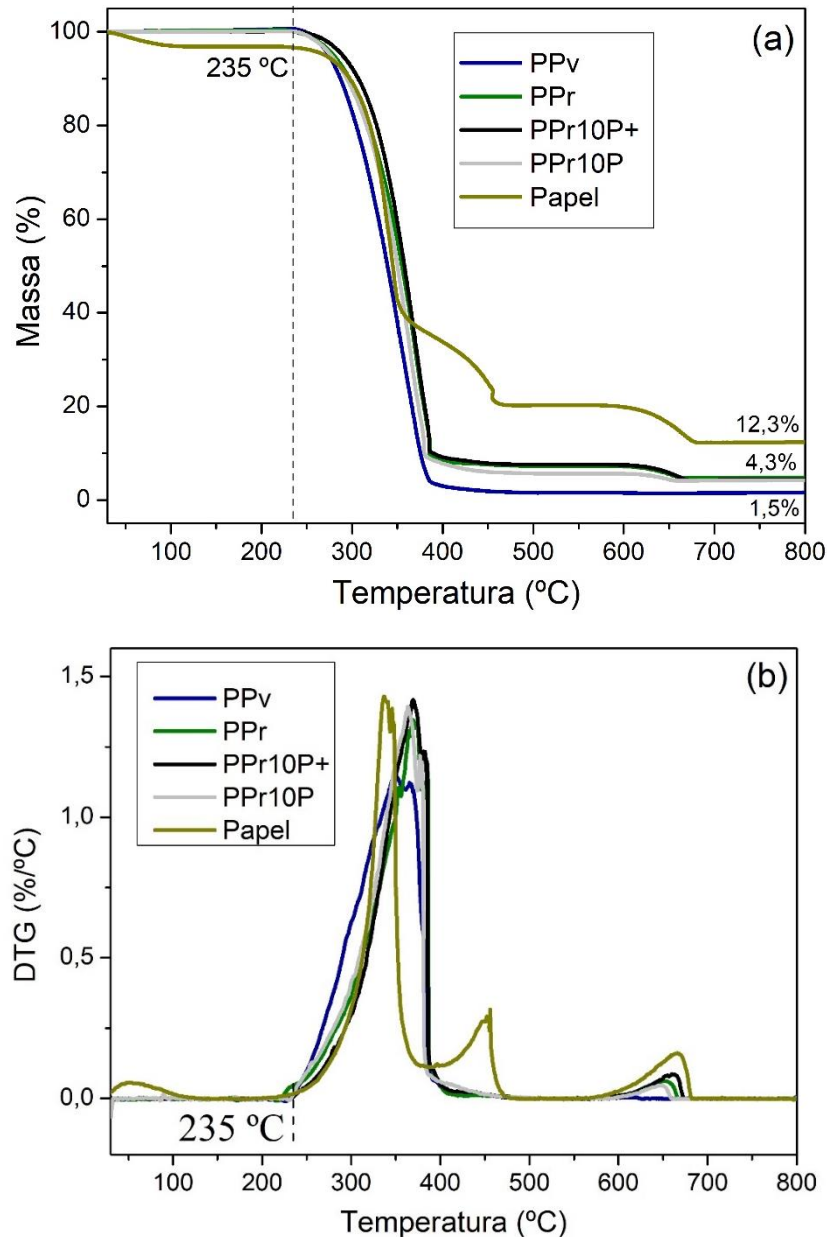
A termogravimetria foi realizada com o objetivo de analisar as propriedades térmicas dos compósitos em relação à matriz reciclada e ao reforço utilizados para sua fabricação, bem como o efeito da adição do reforço e do agente compatibilizante nas suas propriedades. A análise foi feita sob atmosfera de ar sintético a fim de avaliar o comportamento do material em ambiente oxidante, simulando a exposição do material em serviço. As curvas de TGA e DTG das amostras PP virgem, PP reciclado, compósitos e papel residual estão apresentados na Figura 17.

Todas as amostras apresentaram um comportamento térmico estável, com temperatura inicial de decomposição (T_i) de aproximadamente 235 °C (Figura 17a). De acordo com a norma ASTM E2550, a T_i foi determinada selecionando um ponto na curva TGA onde uma deflexão inicial é observada a partir do platô antes do evento térmico. A partir desta temperatura começa o processo de decomposição térmica de cada material.

Para a amostra de papel residual (Papel), a partir da curva DTG é possível observar pelo menos quatro regiões de decomposição da amostra. A primeira região ocorre entre a temperatura ambiente (25 °C) e aproximadamente 110 °C, com uma perda de massa de 3% associada à remoção de umidade devido à evaporação da água absorvida pela amostra (ORUE *et al.*, 2017; SRIDHAR; PARK, 2020). A segunda região representa principalmente a decomposição da celulose compreendida entre 235 °C (T_i) e 400 °C, com taxa máxima de degradação em 337 °C e perda de massa de 63% (CAMPANO *et al.*, 2017; ORUE *et al.*, 2017; SRIDHAR; PARK, 2020).

Entre 400 °C e 500 °C é observada uma região de decomposição relacionada principalmente a presença da lignina com taxa máxima de degradação em 452 °C com perda de massa de 14%, comportamento não observado em caracterizações da mesma amostra sob atmosfera inerte de nitrogênio (CAMPANO *et al.*, 2017). A temperatura de 600 °C correspondente ao início da quarta região que vai até 700 °C com pico em torno de 665 °C e perda de massa de 8%, identificado como a decomposição da calcita (CaCO_3) (CAMPANO *et al.*, 2017), confirmando a presença desse material no papel residual, corroborando com o resultado encontrado na análise de DRX no tópico 4.1 desse texto. A quantidade de resíduo, ou seja, material não totalmente consumido durante a análise, obtida em 800 °C foi de 12,3%, sendo constituído de cinzas e cargas inorgânicas (CAMPANO *et al.*, 2017).

Figura 17 – Curvas TGA (a) e DTG (b) das amostras PPv, PPr, compósitos e papel sob atmosfera de ar sintético.



Fonte: Produção do próprio autor.

A amostra PPv apresentou pelo menos um estágio de decomposição térmica, representado pelo pico evidente na DTG (Figura 17b) compreendido entre 235 e 450 °C, com taxa máxima de degradação em 352 °C e perda de massa de 98%. Considerando os resíduos obtidos a 800 °C, a amostra PPv apresentou 1,5%. Resultados similares para amostras de PP virgem foram encontrados na literatura (AWAD; KHALAF, 2019; JESKE *et al.*, 2012; MAT-SHAYUTI *et al.*, 2016).

Com relação ao PPr, observou-se pelo menos dois estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio é representado pelo pico evidente compreendido entre 235 e 450 °C, com taxa máxima de degradação em 367 °C e perda de massa de 93%. Um segundo estágio, menos evidente, ocorre entre 600 °C e 660 °C, com taxa máxima de degradação em 650 °C e perda de massa de 2%, devido à decomposição de aditivos e cargas (não conhecidos) presentes no polímero reciclado (ZANDER *et al.*, 2019). A 800 °C, a amostra PPr apresentou 5% de resíduo sugerindo a existência de algum carbono fixo ou aditivos (estabilizantes, pigmentos ou antioxidantes) (BOMFIM *et al.*, 2019).

As curvas derivadas (DTG) dos compósitos, constituídos pela matriz de PP reciclado reforçado com papel residual (com e sem agente compatibilizante), apresentaram comportamento similar entre elas, e em relação a amostra PPr, com pelo menos duas regiões de decomposição. A primeira região ocorre no intervalo entre 235 e 450 °C, com taxa máxima de degradação em 367 °C e perda de massa de 93%, referente a decomposição do PPr (matriz). Após 500 °C ocorre apenas uma decomposição residual lenta até 600 °C, correspondente ao início da terceira região que vai até 660 °C com pico em torno de 650 °C e perda de massa de 2%, influenciada pela decomposição da calcita (CaCO_3) presente no papel residual e à decomposição de aditivos e cargas presentes no polímero reciclado. A quantidade de resíduo, ou seja, material não degradado durante a análise, obtida em 800 °C foi de 4,3%.

A partir dos dados extraídos das curvas, e com o intuito de facilitar sua análise e compreensão, foi construída a Tabela 6 que reúne as principais propriedades térmicas relacionadas à análise termogravimétrica, tais como temperatura inicial de decomposição térmica (Ti), região de decomposição, perda de massa e resíduo.

De maneira geral, por se tratar de um compósito, ou seja, uma mistura de dois ou mais materiais, nesse caso PP reciclado reforçado com papel residual, foi observado um comportamento intermediário e similar entre os componentes que compõem o compósito. Resultados similares para Ti próxima de 250 °C foram verificados na literatura para compósitos de PP reciclado mecanicamente reforçado com resíduos de papel, papelão e pó de madeira (ZANDER *et al.*, 2019) e também para compósitos de PP virgem reforçados com papel residual (SURYADIANSYAH *et al.*, 2007).

Tabela 6 – Dados extraídos das curvas de TGA e DTG das amostras de papel residual, PPv, PPr e compósitos.

Amostra	T _i (°C)	Região (°C)	T _{max} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PPv	235	235-450	352	98	1,5
PPr		235-450	367	93	
PPr10P+	235	600-660	650	2	4,3
PPr10P		25-110	-	3	
		235-400	337	63	
Papel	235	400-500	452	14	12,3
		600-700	665	7	

Fonte: Produção do próprio autor.

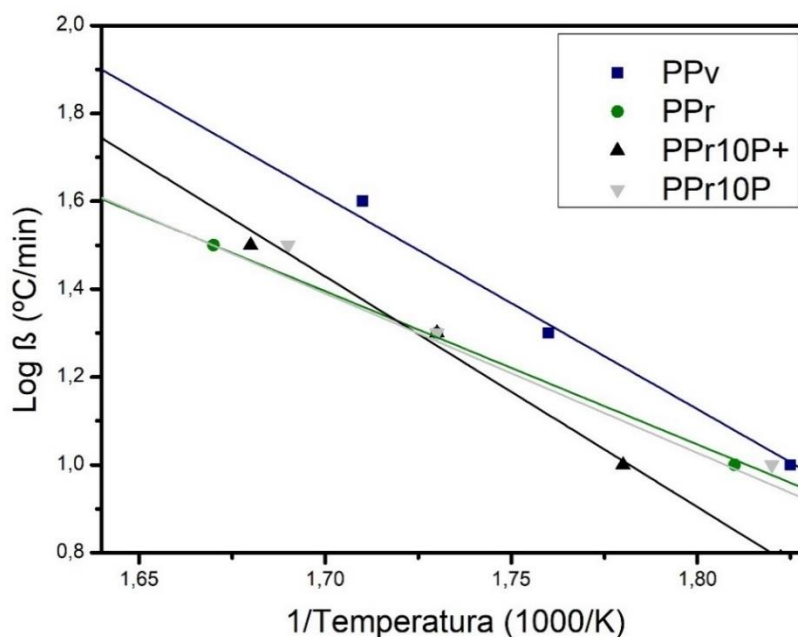
4.4 ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

O gráfico obtido entre $\log(\beta)$ e $1/T$ por meio das curvas isoconversionais pelo método FWO, deu início ao cálculo da cinética de decomposição para as amostras de PPv, PPr, e compósitos nas taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C/min para o grau de conversão de 5%, apresentado na Figura 18.

É importante ressaltar que o estudo da cinética de decomposição térmica dessas amostras foi realizado com base nas curvas de decomposição térmica obtidas em uma atmosfera reativa oxidante (ar sintético), simulando uma atmosfera ambiente, ou seja, buscando se aproximar da realidade dos materiais em serviço. O grau de conversão adotado em 5% de perda de massa por TGA foi selecionado como o limite no qual a partir deste o material já estaria se decompondo, afetando suas propriedades. Além disso, quando se analisa a decomposição da porção polimérica do material, desconsiderando os 5% de massa iniciais, garante-se que seja o polímero e não apenas a volatilização da umidade.

Analizando as curvas isoconversionais para cada amostra (Figura 18), os resultados apresentaram retas lineares quase paralelas ajustadas ao experimento (dados teóricos), exceto para a amostra PPr10P+. Por não apresentarem a mesma inclinação, sugere-se que o mecanismo de decomposição é diferente para cada amostras estudada (SAUERBRUNN; GILL, 1992).

Figura 18 – Gráfico das curvas isoconversionais FWO para o grau de conversão de 5% para as amostras PPv, PPr e compósitos.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os valores de energia de ativação calculados usando o método FWO estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Energia de ativação para o grau de conversão de 5% para as amostras PPv, PPr e compósitos.

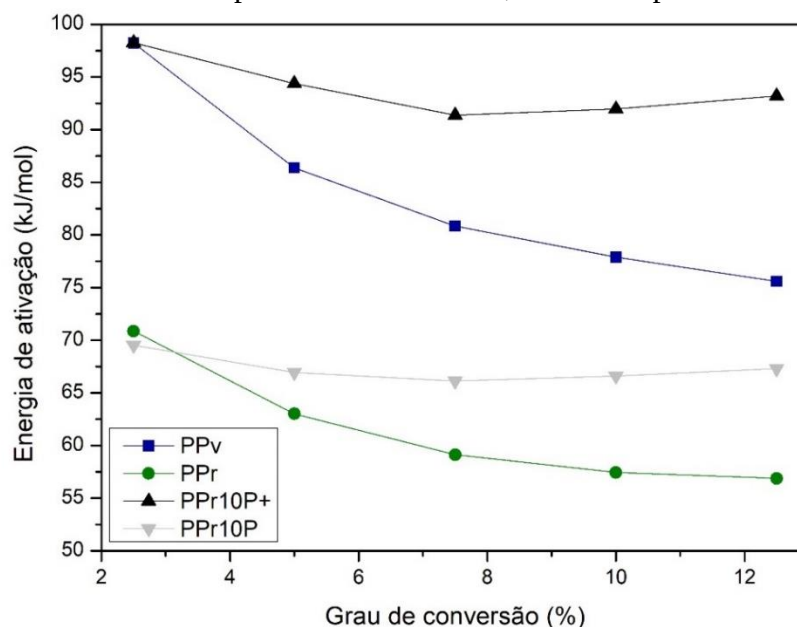
Amostra*	Ea (kJ/mol)
PPv	86,36
PPr	63,01
PPr10P+	94,38
PPr10P	66,94
*a = 5%	

Fonte: Produção do próprio autor.

O valor de Ea para o PPv a 5% de conversão é 27% maior que o valor de Ea da amostra reciclada (Tabela 7). Já para os compósitos, o valor de Ea aumenta com a adição do agente compatibilizante. O material que apresenta maior estabilidade térmica é o PPr10P+, ou seja, a utilização do agente compatibilizante nesse compósito aumentou sua estabilidade térmica.

Esse comportamento pode ser também observado na Figura 19, com o gráfico da Ea em função dos graus de conversão utilizados.

Figura 19 – Variação da energia de ativação estimada pelo método FWO em função do grau de conversão para as amostras PPv, PPr e compósitos.



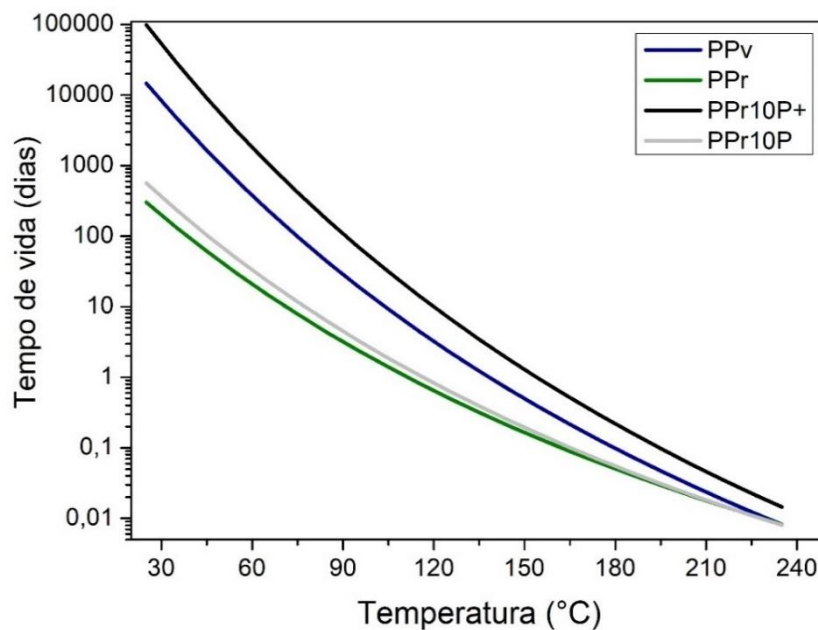
Fonte: Produção do próprio autor.

As curvas para o PPv e PPr (Figura 19) indicam uma queda da Ea até 10% de conversão, onde o processo de decomposição térmica é facilitado. Assim, a energia necessária para quebrar as ligações primárias da cadeia polimérica do PP é reduzida após essa conversão. Para os compósitos, a partir de aproximadamente 8% de conversão, ocorre um aumento nos valores de Ea indicando que a utilização do PPr e principalmente do agente compatibilizante dificulta o processo de decomposição. No caso do PPv os maiores valores de Ea estão relacionados à incorporação de aditivos do PP comercial.

Comparando de forma geral as curvas da Figura 19, nota-se que o mecanismo de decomposição é mais acentuado e com comportamento similar para as amostras PPv e PPr, apresentando maior queda na Ea para as menores conversões e inferindo que o mecanismo de decomposição se mantém com a reciclagem do polímero. Enquanto tal mecanismo é menos acentuado para os compósitos, demonstrando uma decomposição menos brusca (BATISTA *et al.*, 2015).

A previsão de vida útil é uma abordagem valiosa para evitar falhas prematuras de materiais em serviço. A análise cinética de decomposição pode ser utilizada para a previsão do tempo de vida, tomando a perda de massa como critério de decomposição (BATISTA *et al.*, 2015; PAIK; KAR, 2008). Essa análise considerou o tempo de vida quando a amostra sofreu uma perda de massa de 5%, ou seja, está em sua conversão de 5% na curva TGA. Os resultados da estimativa do tempo de vida útil na faixa de temperatura de 25 a 235 °C, considerada faixa de estabilidade térmica dos materiais objetos de análise determinada por TGA, são mostrados na Figura 20.

Figura 20 – Variação do tempo de vida útil em função da temperatura das amostras PPv, PPr e compósitos com grau de conversão de 5%.



Fonte: Produção do próprio autor.

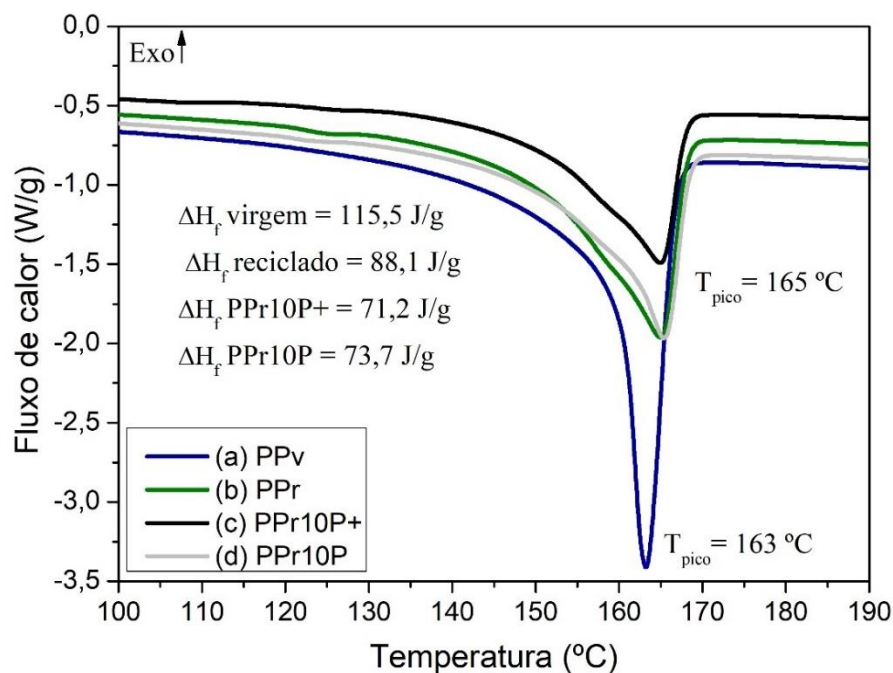
O tempo de vida depende fortemente da temperatura e diminui exponencialmente com o seu aumento. A partir da Figura 20 fica claro que o tempo de vida aumenta para os materiais com maiores energias de ativação. A amostra PPr10P+ apresenta o maior tempo de vida útil, sendo 98.720 dias (270 anos) para 25 °C. Para a mesma temperatura, o PPv apresenta um tempo de vida útil de 14.642 dias (40 anos), o PPr10P de 564 dias (1 ano e meio) e o PPr, com o menor tempo de vida útil de 302 dias. Vale ressaltar que, do ponto de vista térmico, o papel sem agente compatibilizante consegue aumentar o tempo de vida útil do PP reciclado para a amostra PPr10P.

De maneira geral foi possível observar uma similaridade no comportamento cinético de decomposição térmica entre o PPv e PPr10P+ e entre o PPr e PPr10P. Tanto os aditivos do PPv, quanto a presença do agente compatibilizante na amostra PPr10P+ aumentaram o valor de E_a indicando maior estabilidade térmica dos materiais e maiores tempos de vida para todo o intervalo de temperatura estudado.

4.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada com o objetivo de identificar possíveis mudanças no comportamento térmico provenientes do processo de reciclagem mecânica e da incorporação do reforço natural e do agente compatibilizante, como mudanças nas temperaturas de fusão e de cristalização, entalpias de fusão e grau de cristalinidade. As curvas dinâmicas de DSC para as amostras PPv e PPr e para os compósitos são apresentadas nas Figuras 21 e 22, e os parâmetros térmicos como temperaturas de fusão (T_f) e cristalização (T_c), entalpias de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c), bem como o grau de cristalinidade (X) são apresentados na Tabela 8.

Figura 21 – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento das amostras PPv, PPr e compósitos.



Fonte: Produção do próprio autor.

A fim de eliminar o histórico térmico das amostras, o primeiro aquecimento não foi considerado. As curvas obtidas durante o segundo aquecimento (Figura 21) e durante o resfriamento (Figura 22) foram consideradas para determinar as temperaturas e entalpias de fusão e cristalização, respectivamente.

Os picos endotérmicos apresentados na Figura 21 ocorreram durante o segundo aquecimento da curva dinâmica obtida por DSC, e se referem à fusão das amostras. A fusão é uma transição de primeira ordem característica de polímeros semicristalinos, e a temperatura de fusão dos polímeros deve ser obtida considerando-se o pico máximo, onde a sua cristalinidade desaparece. Tal comportamento é de grande importância para o processamento de polímeros (AHMED *et al.*, 2017; CANEVAROLO JR., 2017).

O PPv apresenta temperatura de fusão em 163 °C com entalpia de fusão de 115,5 J/g (Tabela 8). Valores similares para PP virgem em forma de *pellet* foram reportados na literatura (HIRAYAMA *et al.*, 2017; MAT-SHAYUTI *et al.*, 2016; TECHAWINYUTHAM *et al.*, 2016). O PPr apresentou temperatura de fusão em 165 °C com entalpia de fusão de 88,1 J/g (Tabela 8). Foi observado uma segunda transição de fusão menos evidente na região entre 120 e 130 °C para as amostras PPr e para os compósitos. Essa transição implica que os materiais caracterizados, que possuem matriz reciclada, não são baseados apenas em PP puro, mas sim podem ser acidentalmente misturados com polietileno (PE), que possui temperatura de fusão na região destacada (HA; KIM, 2012; LI *et al.*, 2018). Grande parte dos resíduos sólidos urbanos (RSU) é composta por polímeros mistos, como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET), que estão entre os resíduos plásticos mais comuns (BOGATAJ *et al.*, 2019). Uma avaliação da composição da mistura de poliolefinas foi efetuada a partir da Equação (2), calculando a razão entre a entalpia de fusão do contaminante (PE) e a entalpia de fusão do PP reciclado. O percentual estimado do contaminante PE na composição da amostra PP reciclado foi de 0,2%, indicando que, mesmo se manifestando de forma sutil na análise por DSC, o material se encontra em pouquíssima quantidade, o que não interfere diretamente nas propriedades do material em questão. Na literatura, os efeitos de uma metodologia de reciclagem de circuito fechado do PP foram avaliados pelos autores que obtiveram valores semelhantes para a temperatura de fusão de 166 °C e 165 °C das amostras PP virgem e reciclado duas vezes, respectivamente (TAPPER *et al.*, 2018). Com relação aos compósitos, pode-se afirmar que suas temperaturas de fusão são similares a do PPr (165 °C), com menores entalpias de fusão (em torno de 20%) em relação ao

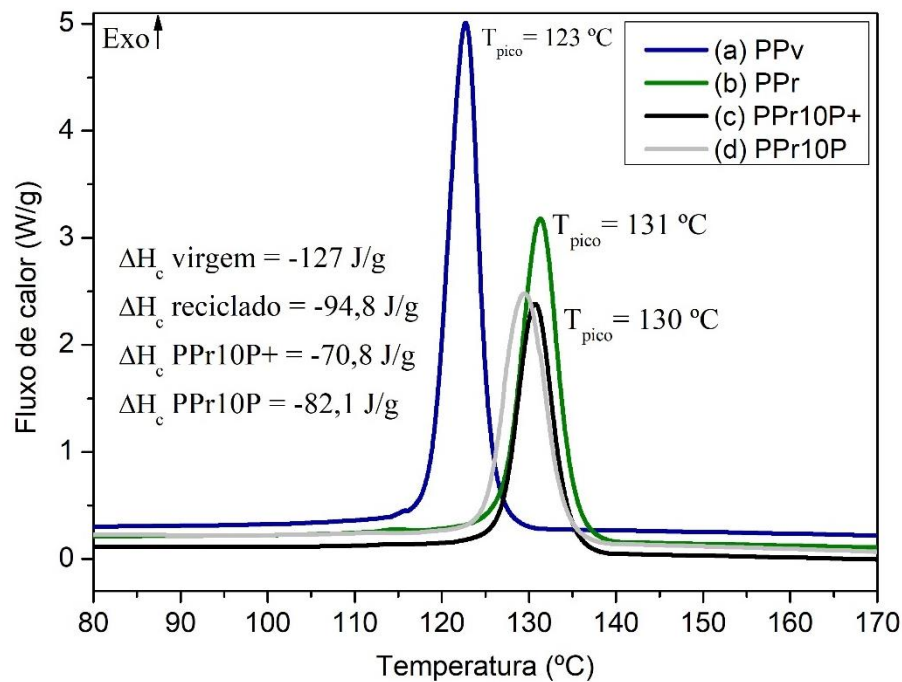
PPv. Resultados com menores valores de temperaturas e entalpias de fusão para materiais similares foram reportados na literatura (CIOFFI *et al.*, 2022; SURYADIANSYAH *et al.*, 2007), devido à menor cristalinidade obtida nos polímeros reciclados.

A partir das entalpias de fusão obtidas, foi possível calcular o grau de cristalinidade das amostras, importante característica de um polímero, pois interfere nas propriedades mecânicas do material (KONG; HAY, 2002). O grau de cristalinidade do PPv (55,2%) mostrou-se maior em relação ao PPr (42,1%) possivelmente por conta do processo de reciclagem que leva à maior mobilidade da cadeia devido à cisão de cadeias (de menor tamanho) e também a presença de aditivos e contaminantes que podem afetar o grau de cristalinidade, não formando cristais (NGAOWTHONG *et al.*, 2019). Por sua vez, a amostra PPr apresentou maiores valores em relação às amostras de compósitos. Com a incorporação do papel residual, os compósitos apresentaram uma diminuição em 10% no grau de cristalinidade, calculado a partir da entalpia de fusão, em relação ao PPr reciclado. Mesmo o papel residual, material usado como carga de reforço, apresentando um elevado IC (67%), calculado pela técnica de DRX, os compósitos não apresentaram maiores valores para o grau de cristalinidade em relação ao PPr. Tais mudanças nos valores discutidos acima podem ser atribuídas a dificuldade de movimentação da cadeia por meio da carga atuando como obstáculo, o que resulta na diminuição da formação de cristais (CIOFFI *et al.*, 2022).

O processo de cristalização também tem grande importância no processamento de polímeros, pois influencia em propriedades como densidade e cristalinidade e, consequentemente, nas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do material (CANEVAROLO JR., 2017). Os picos exotérmicos apresentados na Figura 22 ocorreram durante o resfriamento da curva dinâmica obtida por DSC, e se referem à cristalização das amostras.

O PPv apresentou valores de temperatura e entalpia de cristalização similares ao PP comercial em forma de *pellet* reportado na literatura (HIRAYAMA *et al.*, 2017; MATSHAYUTI *et al.*, 2016; TECHAWINYUTHAM *et al.*, 2016). O PPr apresentou pico de cristalização em 131 °C com entalpia de cristalização de 94,8 J/g, 25% menor em relação ao material comercial. No estudo da reciclagem mecânica do PP para aplicação em plásticos de refrigeração foram observados menores valores de temperatura (125,5 °C) e entalpia (102,5 J/g) de cristalização para a amostra de PP reciclado (HA; KIM, 2012).

Figura 22 – Curvas de DSC referentes ao resfriamento das amostras de PPv, PPr e compósitos.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para os compósitos, a adição de 10% em massa de papel residual manteve a temperatura de cristalização similar e diminuiu a entalpia de cristalização em 25% e 15% para as amostras PPr10P+ e PPr10P, respectivamente. Esses efeitos são, em geral, relacionados à incorporação do reforço na matriz polimérica (ZANDER *et al.*, 2019), e também podem estar relacionados com a presença do agente compatibilizante, que causou uma mudança maior na entalpia de cristalização. Na literatura, Iyer, Lechanski e Torkelson (2016) relataram um aumento de 3 a 8 °C na temperatura de cristalização e de 1 a 3% no grau de cristalinidade para PP reforçado com papel residual preparado por pulverização por cisalhamento de estado sólido, em relação ao PP virgem. Enquanto que Zander *et al.* (2019) observaram que não houve alteração na temperatura de fusão, ocorreu um aumento de aproximadamente 1 °C na temperatura de cristalização e uma diminuição de 4% no grau de cristalinidade para compósitos de PP reciclados reforçados com 10% de papel residual em relação ao PP reciclado sem reforço.

Tabela 8 – Parâmetros de fusão e cristalização das amostras PPv, PPr e compósitos.

Amostra	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PPv	163	115,5	55,2	123	-127
PPr	165	88,1	42,1	131	-94,8
PPr10P+	165	71,2	37,8	130	-70,8
PPr10P	165	73,7	39,2	130	-82,1

Fonte: Produção do próprio autor.

De modo geral, foi observado que as temperaturas de fusão e cristalização do PPr e dos compósitos foram maiores em relação ao PPv, se mantendo similares entre as amostras com matriz reciclada. Com base nesses valores de temperatura de fusão, a faixa de temperatura para o processamento do material foi, então, estipulada entre 170 e 220 °C, garantindo que todo o material se encontra no estado fundido e abaixo da temperatura de estabilidade térmica determinada em 235 °C pela análise de TGA (Tabela 6). A maior temperatura de cristalização do PPr sugere um aumento na sua taxa de cristalização, indicando que a cristalização dessas amostras começou a uma temperatura mais alta do que o PPv, uma vez que o processo de reciclagem pode possibilitar maior mobilidade das cadeias poliméricas, acelerando e antecipando o processo de cristalização (LI *et al.*, 2018; NGAOWTHONG *et al.*, 2019). Os valores de entalpia de fusão e grau de cristalinidade dos compósitos diminuíram em comparação com o PPr, sendo maiores para a amostra sem agente compatibilizante (PPr10P), em relação a amostra aditivada (PPr10P+) indicando que a adição do agente compatibilizante, para a quantidade de agente utilizado (1% em massa) atuou como barreira para a movimentação das cadeias, dificultando a formação de cristais.

Na literatura, foi estudado o efeito da reciclagem no comportamento térmico de compósitos de PP/fibra de sisal e foram reportados para a amostra de PP virgem valores da temperatura e entalpia de fusão na ordem de 161,7 °C e 88,6 J/g, respectivamente, valores de temperatura e entalpia de cristalização de 124,7 °C e -96,2 J/g e cristalinidade de 42,8%. Já para a amostra de PP reciclado foram observados valores da temperatura e entalpia de fusão na ordem de 160,3 °C e 88,8 J/g, respectivamente, valores de temperatura e entalpia de cristalização de 125 °C e -93,2 J/g e cristalinidade de 42,9% (NGAOWTHONG *et al.*, 2019).

A partir da reciclagem mecânica de recipientes de iogurte grego de PP, os autores obtiveram valores de temperatura de fusão de 167,8 °C, temperatura de cristalização de 121,8 °C e cristalinidade de 31,5% para a amostra PP reciclado. Já para as amostras de PP virgem

foram observados valores de temperatura de fusão de 163,7 °C, temperatura de cristalização de 111,9 °C e cristalinidade de 39,2% (ZANDER *et al.*, 2019). Ou seja, diminuição do grau de cristalinidade e aumento na temperatura de cristalização.

Yiga *et al.* (2020) trabalharam com PP misturado com casca de arroz e café (10 e 20% em peso). Eles identificaram um comportamento semelhante, diminuindo as entalpias de cristalização e fusão com a incorporação das cargas de enchimento.

Um menor teor de polímero no compósito significa que menos energia é necessária para fundir/cristalizar o polímero. Além disso, a diminuição da cristalinidade pode estar relacionada à aglomeração da fibra natural, que pode atuar como um obstáculo ou impureza, diminuindo a mobilidade da cadeia polimérica (BOMFIM *et al.*, 2021; CIOFFI *et al.*, 2022). Essas propriedades térmicas mostram que a incorporação do papel residual na matriz de PPr resultou em similares valores de temperaturas de fusão e cristalização, menores valores para as entalpias de fusão e cristalização, e para o grau de cristalinidade. No entanto, esse resultado não interfere nos processos de manufatura desses materiais.

4.6 REOLOGIA

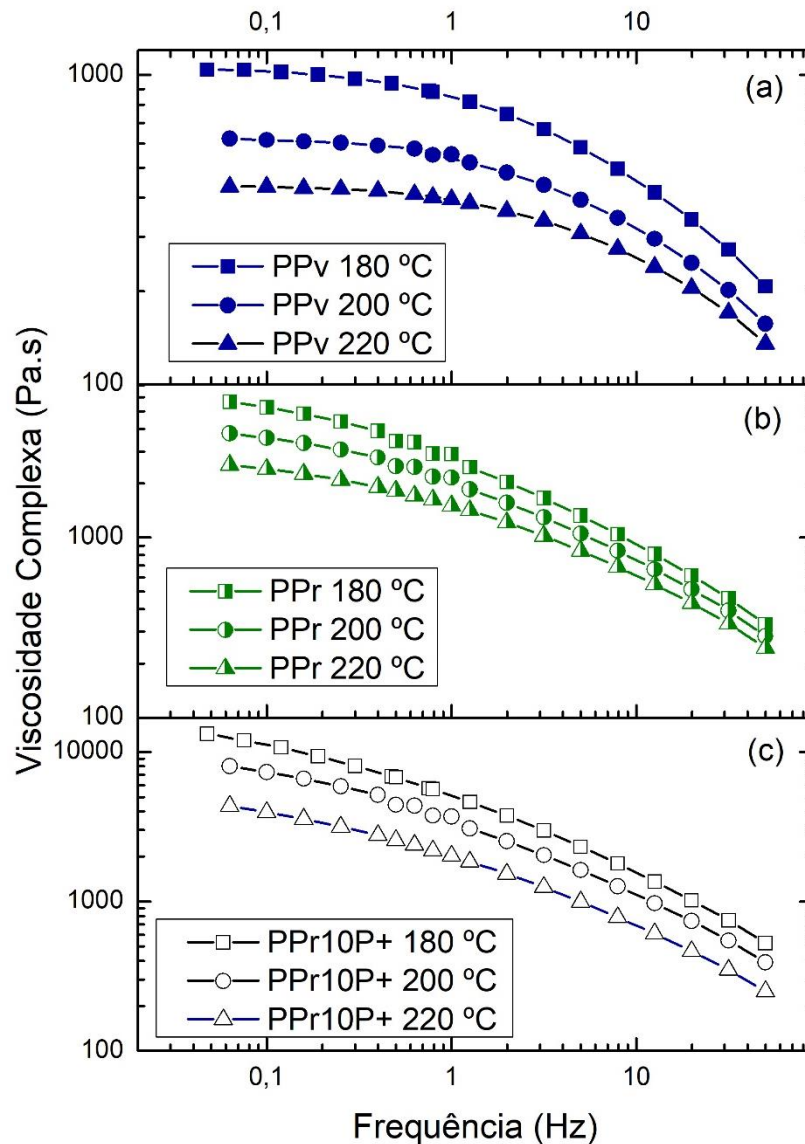
As curvas de viscosidade complexas para amostras PPv, PPr e PPr10P+ em diferentes temperaturas (180, 200 e 220 °C) são apresentadas na Figura 23. As temperaturas foram selecionadas de acordo com o perfil de temperatura das amostras para processamento por extrusão e deposição de fundido por impressão 3D.

As amostras, principalmente PPv, apresentam um sutil platô de comportamento Newtoniano para baixas frequências, seguido de um comportamento pseudoplástico em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (não-Newtoniano) relacionado à natureza viscoelástica da matriz e às ligações poliméricas no compósito (ARES *et al.*, 2010).

Observa-se que a viscosidade muda com a frequência e a temperatura. A viscosidade, que pode ser definida como a resistência ao fluxo, diminui com o aumento da temperatura para todas as amostras devido a maior mobilidade das cadeias poliméricas, causadas por movimentos intermoleculares e pelo volume livre entre moléculas (BERTOLINO *et al.*, 2021; BRETAS; D'ÁVILA, 2005). O aumento da frequência pode estar associado ao aumento do cisalhamento. Maior cisalhamento do material sugere uma tendência a orientar a cadeia polimérica em direção

ao fluxo, diminuindo a resistência ao fluxo. Diminuindo essa resistência com o alinhamento da cadeia em direção ao fluxo, diminui-se a resistência ao fluxo e consequentemente a viscosidade.

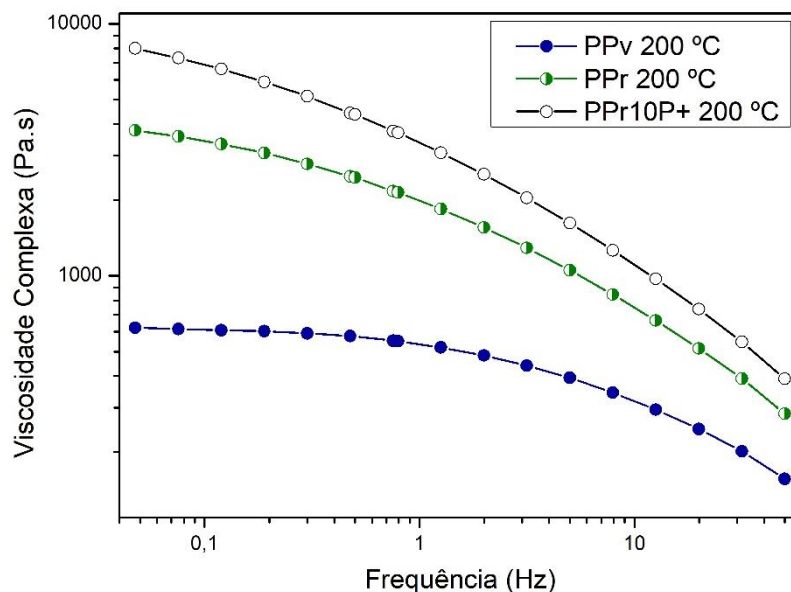
Figura 23 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade complexa das amostras PPv (a), PPr (b) e PPr10P+ (c) em função da frequência em coordenadas logarítmicas. As temperaturas são de 180 °C (*quadrado*), 200 °C (*círculo*) e 220 °C (*triângulo*).



Fonte: Produção do próprio autor.

A Figura 24 apresenta o efeito da reciclagem e da incorporação de cargas (papel residual) nas curvas de viscosidade complexas de cisalhamento para amostras PPv, PPr e PPr10P+. Em contraste com o efeito de temperatura, maior viscosidade complexa pode ser observada para as amostras recicladas (PPr) e reforçadas (PPr10P+).

Figura 24 – Viscosidade complexa das amostras PPv (*símbolo azul sólido*), PPr (*símbolo verde meio sólido*) e PPr10P+ (*símbolo preto aberto*) em função da frequência em coordenadas logarítmicas para teste à 200 °C.

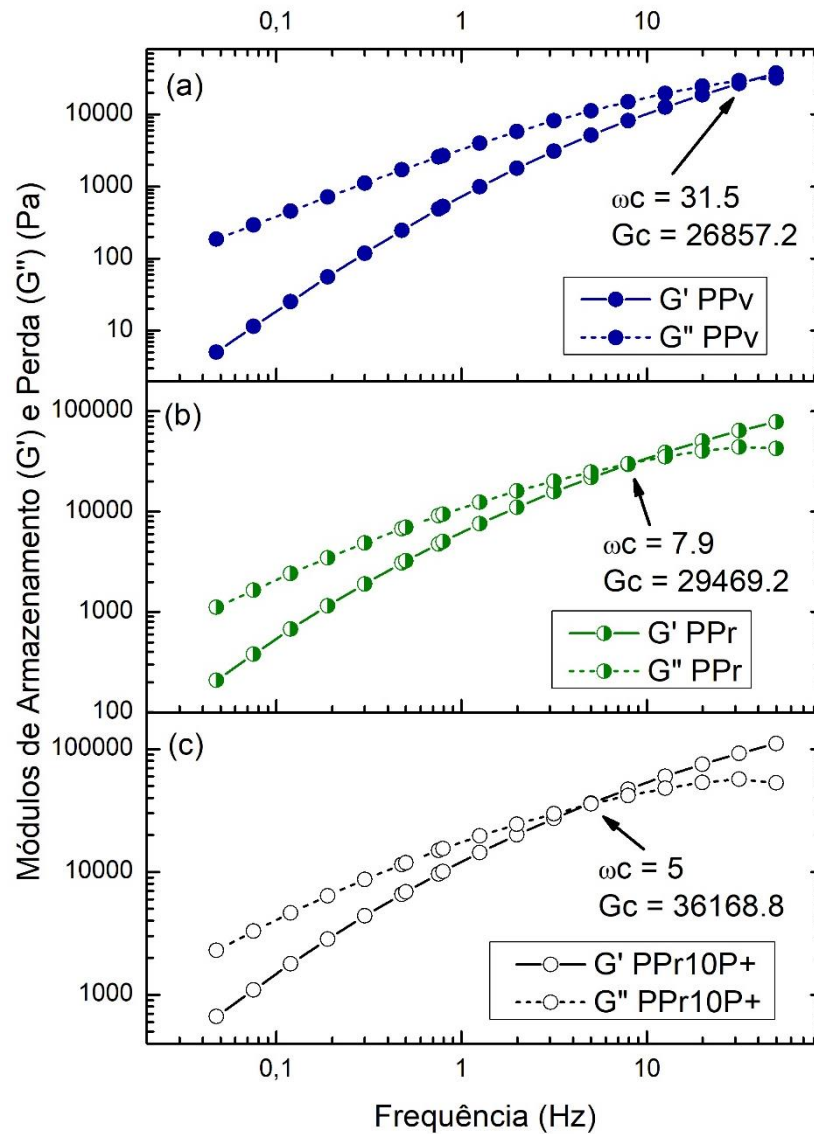


Fonte: Produção do próprio autor.

A partir do primeiro ponto em menor frequência para 200 °C (temperatura do perfil de processamento), a viscosidade inicial (zero cisalhamento) aumentou 6 vezes comparando PPv (*símbolo sólido*) e PPr (*símbolo meio sólido*), de 600 Pa.s para 3800 Pa.s, respectivamente, em decorrência da presença de cargas e aditivos no material (ARES *et al.*, 2010; VIDAKIS *et al.*, 2021). Além disso, ao adicionar o papel residual, a viscosidade inicial aumentou 2 vezes, de 3800 Pa.s do PPr (*símbolo meio sólido*) para 8000 Pa.s da amostra PPr10P+ (*símbolo aberto*) devido à mobilidade limitada das cadeias poliméricas no estado de fusão causada pelo reforço (ARES *et al.*, 2010), indicando que o mesmo está interagindo com a matriz. A adição de cargas dificulta a mobilidade da cadeia, sendo necessária uma maior taxa de cisalhamento para o material começar a fluir, aumentando sua viscosidade.

A Figura 25 apresenta os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') das amostras. Para os módulos de armazenamento (G') e perda (G'') é observado que, na zona terminal (baixas frequências), o G'' é maior que o G' . Tanto G' quanto G'' aumentam com a reciclagem e com a incorporação do reforço na amostra, com o aumento da frequência. Tal incremento pode ser atribuído ao aumento da interação entre matriz e reforço (BARZEGARI *et al.*, 2012).

Figura 25 – Módulo de armazenamento (linha *sólida*) e perda (linha *de traço*) para amostras PPv (a), PPr (b) e PPr10P+ (c) em função da frequência a 200 °C em coordenadas logarítmicas.



Fonte: Produção do próprio autor.

Em contraste, o ponto de cruzamento ($G' = G''$) diminui do PP virgem para PP reciclado, e do PP reciclado para o Compósito. Em outras palavras, o ponto de cruzamento muda para frequências mais baixas para amostras recicladas e, em seguida, com a incorporação do reforço (MAZZANTI; MOLLICA; EL KISSI, 2016). A frequência de cruzamento (ω_c) diminui, indicando um aumento no tempo médio de relaxação (λ). Tempo de relaxação está relacionado ao tempo em que a cadeia retorna a sua conformação preferencial após aplicação de uma tensão ou deformação constante no fundido. A diminuição da declividade com a adição do reforço, é

um indicativo de comportamento pseudosólido para os compósitos, em que o papel forma uma rede tridimensional apresentando, no estado fundido dos compósitos, um comportamento similar a um sólido. A partir dessas curvas, os valores do módulo de cruzamento (G_c), que é o valor de G' e G'' na frequência de cruzamento (ω_c), onde o módulo dinâmico é igual ($G' = G''$), podem ser obtidos. Os valores obtidos a partir das curvas são relatados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores do módulo de cruzamento (G_c), frequência de cruzamento (ω_c) e tempo de relaxação (λ) das amostras de PPv, PPr e PPr10P+ para 200 °C.

Amostra	G_c (kPa)	ω_c (Hz)	ω_c (rad/s)	λ (s/rad)
PP virgem	26,9	31,5	197,8	0,005
PP reciclado	29,5	7,9	49,6	0,020
PPr10P+	36,2	5,0	31,4	0,032

Fonte: Produção do próprio autor.

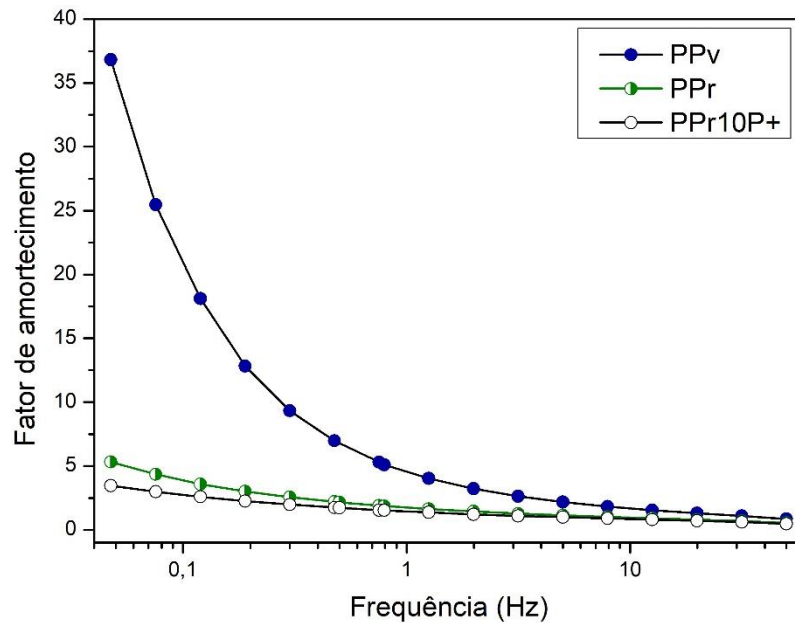
De acordo com a Tabela 9, embora o G_c aumente, o ω_c diminui devido à menor mobilidade do fundido com a adição de partículas de papel residual (ARES *et al.*, 2010; BARZEGARI *et al.*, 2012; SPICKER *et al.*, 2019). Assim, quanto menor o ω_c , maior o tempo de relaxação (λ), gerando menor mobilidade da cadeia devido ao maior emaranhamento molecular (DAI *et al.*, 2019), indicando boa interação matriz/reforço.

Em relação aos módulos dinâmicos, as amostras apresentam um comportamento viscoelástico líquido ($G'' > G'$) em baixas frequências. Em frequências mais altas, após o ponto de cruzamento, apresentam um comportamento viscoelástico sólido ($G'' < G'$), onde a frequência de cruzamento (ω_c) se desloca em frequências mais baixas (MAZZANTI *et al.*, 2016; MAZZANTI; MOLLICA, 2020).

O fator de amortecimento ($\tan \delta$) é plotado em função da frequência para as amostras PPv, PPr e PPr10P+ a 200 °C (Figura 26).

O fator de amortecimento é considerado um parâmetro de elasticidade e implica o grau de dissipação viscoelástica do material. $\tan \delta > 1$ significa um componente viscoso predominante, enquanto $\tan \delta < 1$ significa uma maior parcela de componente elástico (AZIZI; GHASEMI, 2009).

Figura 26 – $\tan \delta$ em função da frequência para amostras PPv, PPr e PPr10P+ a 200 °C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Observa-se que a $\tan \delta$ diminui com a reciclagem (PPr) e com a incorporação do reforço (PPr10P+), indicando que a dissipação viscosa dessas amostras é maior que a do PPv (MAZZANTI; MOLLICA, 2020). Explicado devido à restrição mecânica mais forte causada pela interação reforço-matriz (AZIZI; GHASEMI, 2009). A $\tan \delta$ do PPv diminui drasticamente com a frequência. Já as amostras recicladas (PPr) e reforçadas (PPr10P+) apresentam sutil redução do fator de amortecimento com a frequência e uma seção de platô em torno de 10 Hz. Esse platô indica a relaxação das amostras (AZIZI; GHASEMI, 2009). Corroborando as curvas do fator de amortecimento e os resultados do tempo de relaxamento, quanto maior o tempo de relaxação (λ), mais a curva apresenta um comportamento plano. Vale ressaltar que o PPv e o PPr são materiais de matrizes diferentes, provenientes de *pellets* industriais e copos descartáveis, respectivamente, o que acarreta em características reológicas diferentes.

A vantagem da utilização desses materiais sustentáveis é que a matriz é totalmente reciclada e uma quantidade de reforço natural é incorporada. Tanto as amostras recicladas (PPr) quanto os compósitos (PPr10P+) apresentam maiores valores de viscosidade complexa em relação ao PP virgem, com menores platôs. Diante dessas curvas, é possível destacar que os compósitos seguem majoritariamente o comportamento da matriz. Os resultados reológicos gerais são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades reológicas gerais [viscosidade complexa (η^*), módulo de cruzamento (G_c), frequência de cruzamento (ω_c) e fator de amortecimento ($\tan \delta$)].

Parâmetros	η^*	G_c	ω_c	$\tan \delta$
↑ Temperatura de ensaio	↓	—	—	—
↑ Incorporação de carga	↑	↑	↓	↓
Reciclagem da matriz	↑	↑	↓	↓
Agente compatibilizante	↑	↑	—	↓

Fonte: Produção do próprio autor.

A reometria rotacional foi importante para medir as propriedades viscoelásticas materiais em análise, relacionadas às interações carga-matriz, dispersão da carga e influência de aditivos. De modo geral, a viscosidade complexa se apresentou relativamente alta, diminuindo com a taxa de cisalhamento e a frequência. Em contraste, diminui com o aumento da temperatura, maior viscosidade complexa foi observada para a amostra reciclada (PPr) e para o compósito em relação com PP virgem, influenciada pela reciclagem e incorporação da carga. Uma análise das curvas dos módulos de armazenamento e perda indica que tanto G' quanto G'' aumentam com a reciclagem e incorporação das amostras, aumentando a frequência. Além disso, o ponto de cruzamento ($G' = G''$) aumenta por conta do processo de reciclagem, da aditivação e da incorporação da carga, diminuindo a frequência de cruzamento (ω_c) e aumentando o tempo de relaxação (λ), gerando menor mobilidade da cadeia devido ao maior emaranhamento molecular. Desta forma, o PP reciclado e o compósito apresentaram comportamento reológico que possibilita realizar o processamento de filamentos por extrusão e a impressão 3D.

4.7 ANÁLISE DOS FILAMENTOS

Depois de obtidas e analisadas as propriedades físicas, térmicas e reológicas dos materiais em questão, foram, então, produzidos por extrusão, os filamentos sustentáveis a partir das amostras PPr, PPr10P+ e PPr10P. O filamento da Braskem FL100PP em PP com 1,75 mm de diâmetro e densidade de 0,91 g/cm³ para uso em FDM foi adquirido a fim de comparação de um material comercial com propriedades conhecidas. As bobinas contendo os filamentos fabricados e o comercial se encontram na Figura 27.

Figura 27 – Filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) fabricados por extrusão condicionados em bobinas para impressão 3D.



Fonte: Produção do próprio autor.

Foi observado que o filamento comercial FL100PP apresenta uma coloração esbranquiçada translúcida (em detalhe na Figura 27), superfície bem lisa e diâmetro médio de $(1,70 \pm 0,05)$ mm (Tabela 11), medido com paquímetro digital. Já os filamentos fabricados a partir do PPr (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) apresentaram uma coloração acinzentada opaca (Figura 27). O filamento reciclado FLPPr apresentou uma superfície lisa e menor homogeneidade longitudinal que o comercial, apresentando-se tortuoso em alguns pontos (Figura 27). Isso ocorre devido ao processo de reciclagem que gera menor mobilidade do material fundido, com um aumento nos valores de viscosidade complexa, acarretando um material com propriedades viscoelásticas com maior predominância da componente viscosa, conforme observado pelos dados de reologia, porém com menor densidade, o que proporcionou maior irregularidade, e conseqüente dificuldade durante o processo de extrusão. Os compósitos apresentaram superfície visualmente áspera (Figura 27) por conta da adição do papel residual, mesmo em pouca quantidade (10%). Os três filamentos sustentáveis apresentaram diâmetro médio de $(1,70 \pm 0,10)$ mm (Tabela 11), medido com paquímetro digital, o que não prejudicou a posterior impressão 3D.

Seções de filamentos de 1,5 mm, pesando aproximadamente 0,04 g para cada amostra foram utilizados para o cálculo da densidade por picnometria. A Tabela 11 apresenta os valores de densidade para o filamento comercial, reciclado e compósitos.

Tabela 11 – Valores de densidade e diâmetro para as amostras de filamentos comercial (FL100PP) e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P).

Amostra*	Densidade (g/cm ³)	Diâmetro (mm)
FL100PP	1,26 ± 0,06	1,70 ± 0,05
FLPPr	1,09 ± 0,06	1,68 ± 0,10
FLPPr10P+	1,29 ± 0,07	1,67 ± 0,10
FLPPr10P	1,48 ± 0,08	1,59 ± 0,10

*(massa ~ 0,04 g)

Fonte: Produção do próprio autor.

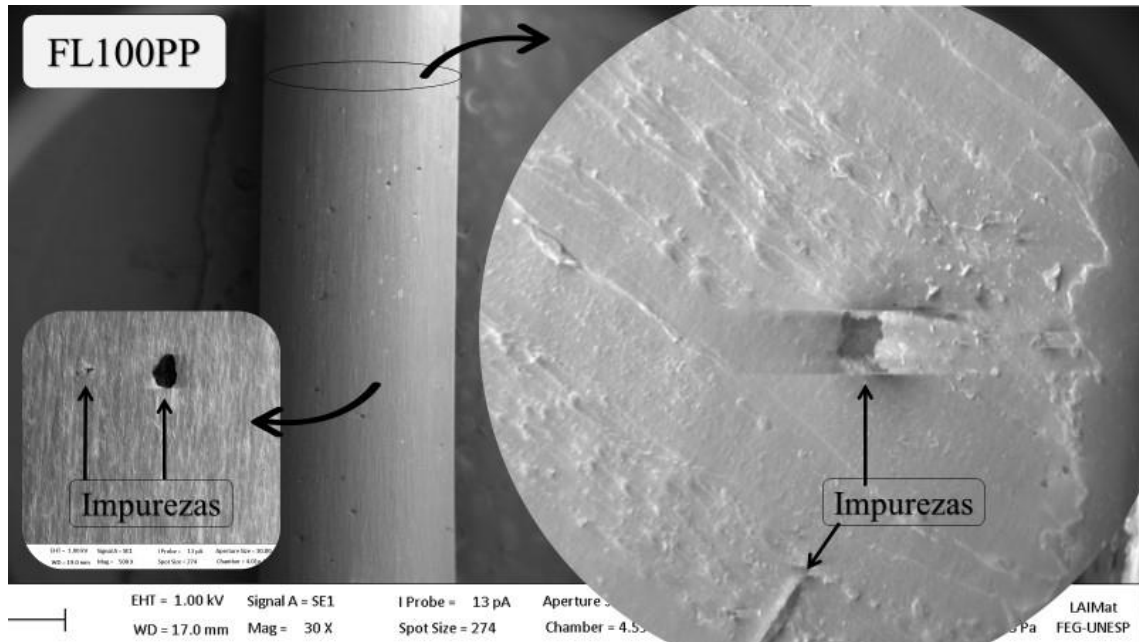
O filamento comercial apresentou uma densidade maior (1,26 g/cm³) que os polipropilenos isotáticos comerciais encontrados na literatura (0,91 g/cm³) (CARASCHI; LEÃO, 2002; HISHAM A. MADDAH, 2016; LILA *et al.*, 2018; SAIKRISHNAN *et al.*, 2020). Foi observada uma diminuição de 15% da densidade da amostra reciclada em relação a amostra comercial, explicada pelo processo de reciclagem que pode ocasionar defeitos no material gerando vazios, observados pela micrografia que segue na Figura 29. Com a adição do papel residual, esse valor aumentou em 15% para o compósito aditivado (FLPPr10P+) e em 25% para o compósito sem agente compatibilizante (FLPPr10P). Tal comportamento é explicado pela maior densidade do papel residual (1,6 – 2,2 g/cm³) em relação à matriz reciclada utilizada (1,09 g/cm³) (ELLOUMI *et al.*, 2018; JAMES *et al.*, 2007; SURYADIANSYAH *et al.*, 2007).

Um comportamento oposto foi relatado por pesquisadores para amostras de PP reciclado reforçado com casca de arroz, onde a densidade diminuiu com o aumento do teor de fibra devido à menor densidade da fibra em relação ao PP reciclado (MORALES *et al.*, 2021).

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada a análise morfológica dos filamentos impressos 3D quanto à sua superfície e seção transversal, e dos cpds obtidos a partir dos filamentos impressos quanto à seção transversal de impressão e superfície da fratura após o ensaio de tração, a fim de verificar as características morfológicas das amostras e o efeito do papel residual na interface dos compósitos.

Nas Figuras 28 a 31 estão apresentadas as micrografias dos filamentos comercial (FL100PP), reciclado (FLPPr) e dos compósitos (FLppr10P+ e FLPPr10P), respectivamente.

Figura 28 – Micrografia do filamento FL100PP, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.



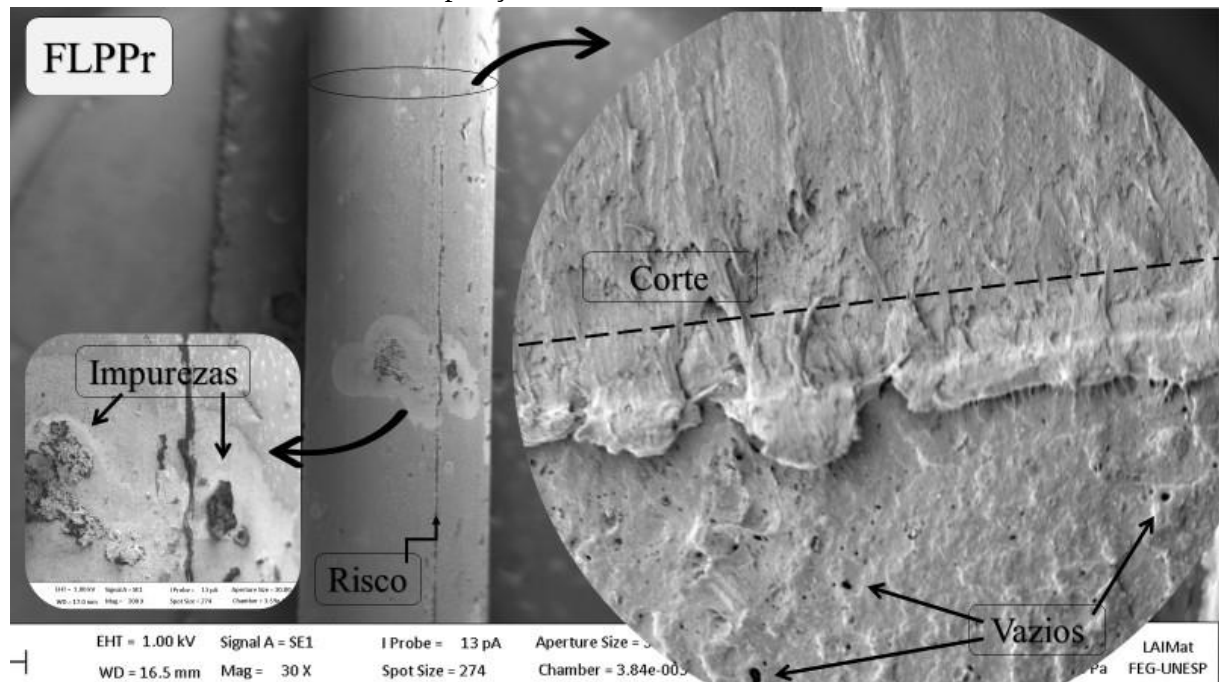
Fonte: Produção do próprio autor.

O filamento comercial (Figura 28) apresenta uma superfície lisa e regular com pouquíssimas intercorrências, tais como falhas, defeitos ou impurezas (observadas em detalhe na imagem). Na seção transversal, foi observada uma superfície regular com a presença de impurezas sobressalentes à superfície, presentes por conta do manuseio do material.

O filamento de PPr (Figura 29) apresenta uma superfície lisa e regular apresentando uma mancha pontual (em destaque na ampliação lateral esquerda) e um risco longitudinal na direção do fluxo de extrusão. Na imagem ampliada é possível destacar a presença de algumas impurezas não identificadas, e ratificar a presença do risco longitudinal. Na seção transversal foram observados alguns pequenos vazios, e identificado o rastro ocasionado pelo corte feito com a lâmina para obtenção da amostra para a análise.

Na literatura, pesquisadores avaliaram qualidade dos filamentos fabricados a partir de diferentes tipos de PP comerciais, e observaram a morfologia de sua superfície por MEV. Foi relatado que a superfície fica mais lisa para maiores temperaturas de processamento (BERTOLINO *et al.*, 2021). Outro estudo observou que altas velocidades de rotação da extrusora produziram filamentos em PP reciclado com uma cavidade central, devido ao tempo limitado para os *pellets* fundirem e se misturarem. Vazios internos dispersos também foram observados na área da seção transversal dos filamentos de PP reciclado (POLLINE *et al.*, 2021).

Figura 29 – Micrografia do filamento FLPPr, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.



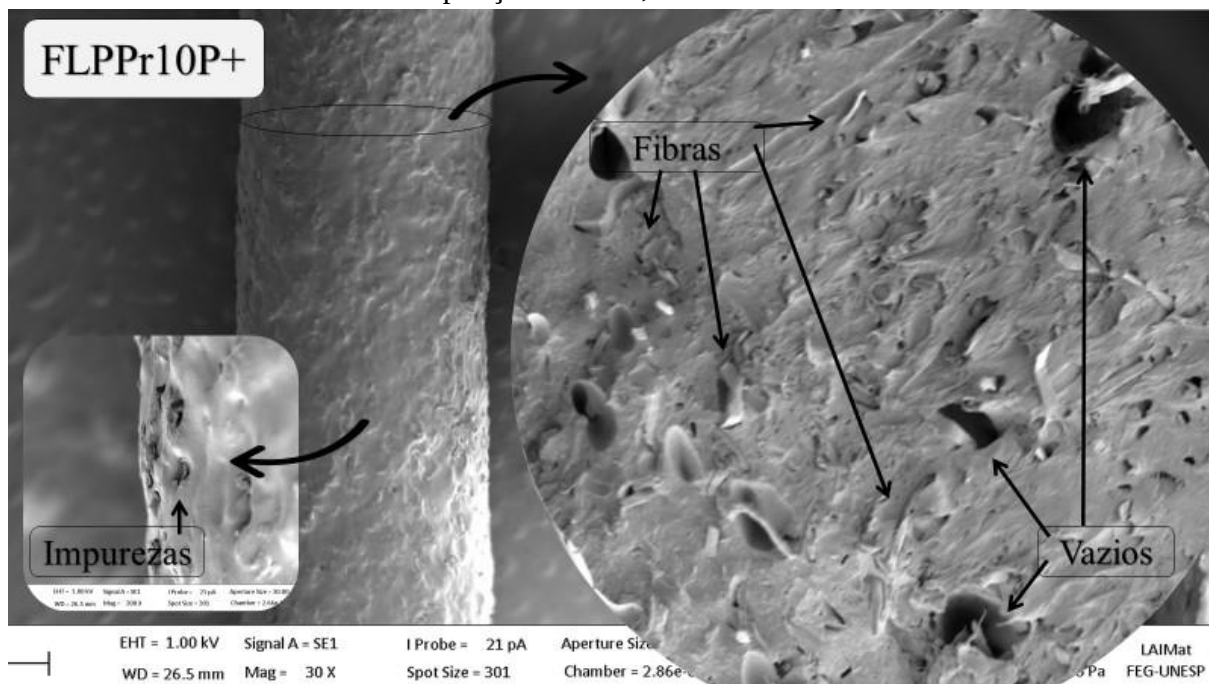
Fonte: Produção do próprio autor.

Os filamentos obtidos a partir dos compósitos (Figuras 30 e 31) com e sem agente compatibilizante apresentaram uma superfície áspera e regular, com impurezas superficiais.

Na imagem ampliada das Figuras 30 e 31, é possível destacar a presença de algumas dessas impurezas podendo ser o próprio papel residual utilizado como reforço ou alguma impureza proveniente do processo de extrusão. Na seção transversal foram observados alguns vazios, e a presença evidente das fibras de papel residual.

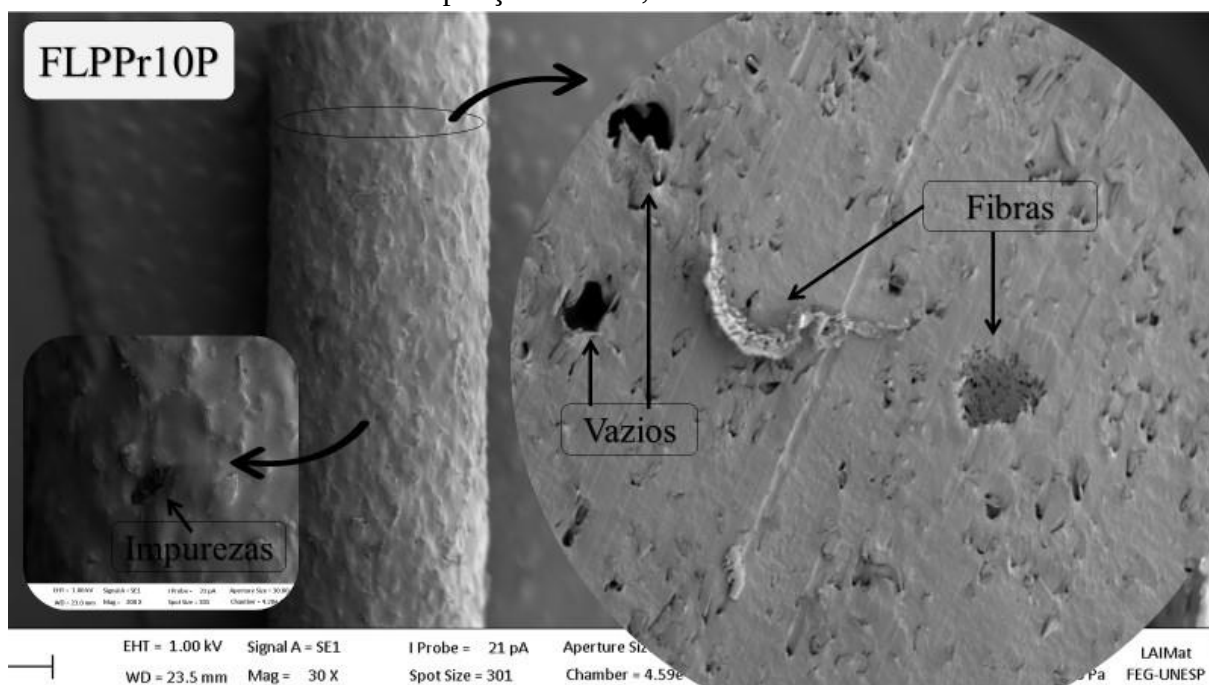
Pesquisadores mostraram, a partir da micrografia, que fibras se projetaram da seção transversal de um filamento compósito de PP reciclado com 30% em massa de *harakeke*, mas também evidenciaram arrancamento da fibra e aparecimento de vazios (STOOF; PICKERING, 2018), defeito que não foi observado para os compósitos fabricados nesse estudo indicando melhor adesão fibra-matriz, e apresentando menos defeitos do que os reportados na literatura. O *harakeke*, conhecido como linho-da-Nova-Zelândia, é uma espécie de plantas perenes com distribuição natural na Nova Zelândia e na Ilha Norfolk, naturalizada em diversas regiões temperadas e subtropicais, cultivada como importante fonte de fibra e como planta ornamental.

Figura 30 – Micrografia do filamento FLPPr10P+, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 31 – Micrografia do filamento FLPPr10P, sua superfície e seção transversal com ampliações de 30x, 200x e 500x.



Fonte: Produção do próprio autor.

4.8 ANÁLISE DOS CDPS IMPRESSOS 3D

Inicialmente, alguns testes preliminares de impressão 3D foram efetuados a partir do filamento compósito FLPPr10P+ utilizando uma impressora 3D core XY de bancada, projetada e construída por alunos de graduação do Grupo de pesquisa do Laboratório de Análise de Imagens de Materiais (LAIMat) da UNESP, campus de Guaratinguetá, com especificações de desempenho similares às do modelo Ultimaker 2 Extended, trabalho vinculado aos Projetos Fapesp: 2018/20674-0 e PIBIC 46472 (2018). O filamento foi impresso em uma mesa de vidro com desmoldante na forma de corpo de prova de tração tipo V (Figura 32), orientação de impressão 90°, espessura de camada de 0,2 mm com bico de 0,5 mm a 200 °C.

Figura 32 – Cdp tipo V obtido via impressão 3D em testes iniciais a partir do filamento compósito sustentável FLPPr10P+



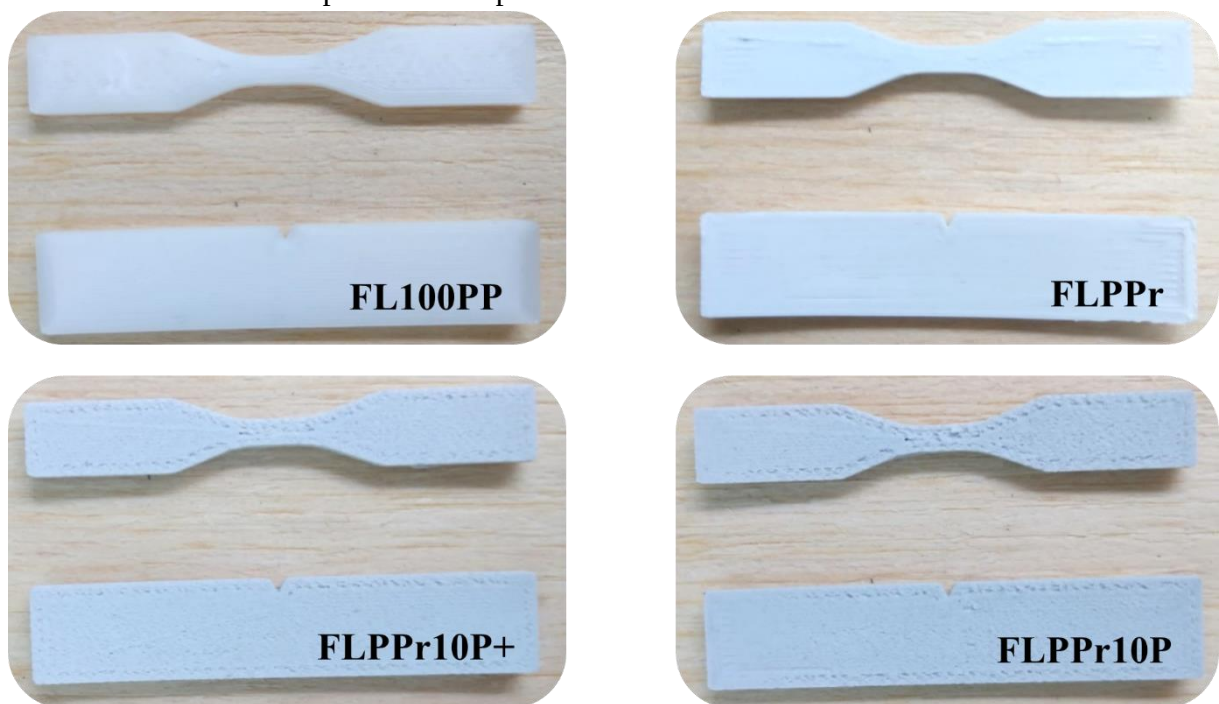
Fonte: Produção do próprio autor.

A partir da Figura 32 foi possível observar, por meio de uma análise visual, que o cdp impresso 3D, apesar de ser uma poliolefina muito difícil de imprimir, não apresentou defeitos provenientes do processo de impressão 3D tais como falta ou pulo de camadas, empenamento (*warping*) ou rachaduras. Sendo assim, os resultados preliminares obtidos foram um indicativo de que a proposta do projeto de Doutorado era viável tecnicamente, e desta foi dado seguimento aos estudos de obtenção e das propriedades dos materiais desenvolvidos para que fossem produzidos mais filamentos e novos corpos de prova para os ensaios mecânicos.

Assim sendo, os filamentos sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) foram obtidos por extrusão e impressos na impressora 3D S3X na forma de corpos de prova de tração tipo V e impacto Charpy a partir das respectivas normas ASTM. O filamento comercial em polipropileno FL100PP foi também impresso 3D na forma de cdps e utilizado como material base para comparação das propriedades mecânicas. Os cdps impressos 3D estão apresentados na Figura 33.

É possível observar, por meio de uma análise visual (Figura 33), uma evolução na coloração e na superfície dos cdps impresso 3D, do branco quase transparente com superfície lisa da amostra FL100PP comercial, para o cinza mais opaco com superfície áspera para as amostras de compósitos. Mesmo tratando-se de amostras recicladas de poliolefina e preenchidas com fibra natural, em geral, tais amostras não apresentaram defeitos provenientes do processo de impressão 3D, exceto por um leve empenamento (*warping*) para a amostra reciclada FLPPr e pouquíssimas falhas superficiais para as amostras de compósitos.

Figura 33 – Cdps objetos de análise do estudo para ensaio de tração (tipo V) e impacto, obtidos via impressão 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis.



Fonte: Produção do próprio autor.

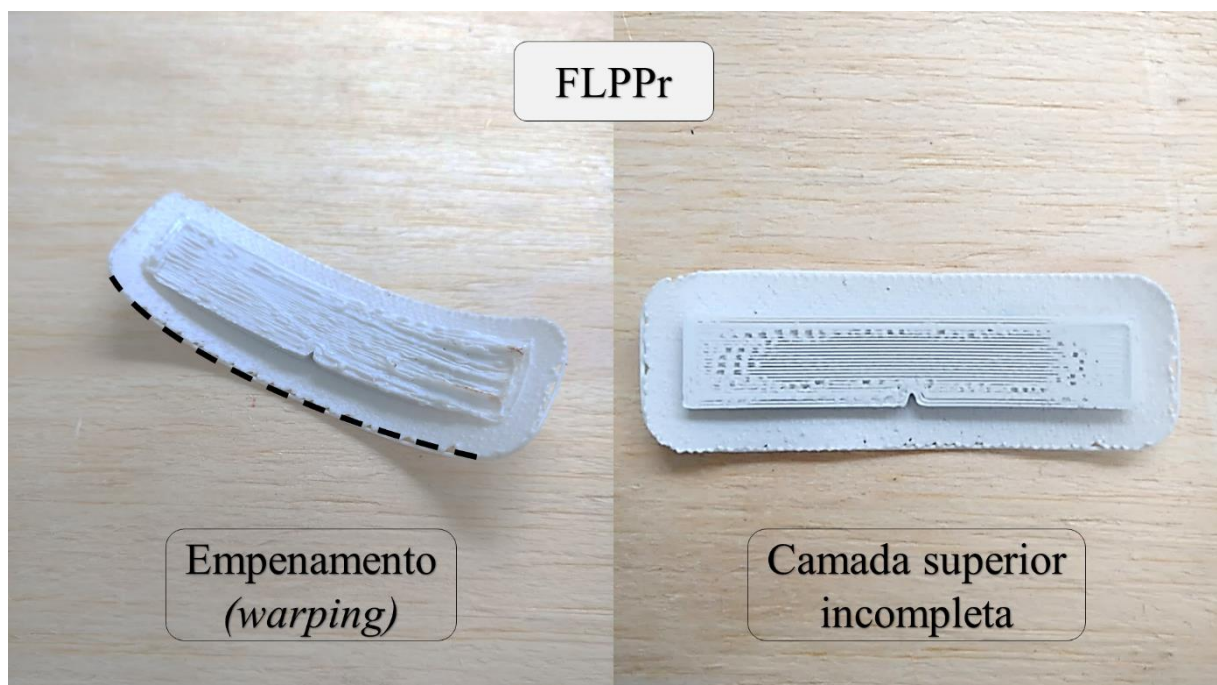
Problemas com impressões distorcidas, adesão à mesa de impressão, deslocamento de camada e outros erros, que normalmente ocorrem no processo de impressão 3D, podem fazer com que se perca tempo, material e recursos investidos. A maioria desses erros pode ser facilmente evitada conhecendo-se as propriedades do material a ser impresso e adequando os parâmetros de impressão para cada caso, por isso a importância do presente estudo de fazer uma análise detalhada e aprofundada das propriedades térmicas e reológicas dos materiais desenvolvidos focando no processamento por impressão 3D. Alguns dos erros mais comuns são falta ou pulo de camadas, falta de aderência na primeira camada, contração (*warping*), sub

extrusão, camada superior incompleta, entre outros (BUDINOFF; MCMAINS, 2021; R.A. LYNGBY *et al.*, 2017).

Para a impressão 3D, o PP é adequado para fabricação de peças que sejam leves, impermeáveis e duráveis. Entretanto, por se tratar de uma poliolefina, o principal problema é sua baixa adesão à mesa de impressão, que pode causar diversas falhas, especialmente o empenamento (*warping*).

Nesse estudo, durante os testes e ajustes de impressão para obtenção dos cdps, a amostra reciclada FLPPr apresentou alguns defeitos recorrentes, mostrados na Figura 34.

Figura 34 – Principais defeitos da impressão 3D observados para a amostra de filamento reciclado FLPPr.



Fonte: Produção do próprio autor.

Os dois defeitos mais comuns observados durante a impressão dos cdps para os ensaios mecânicos foram o empenamento seguido de camada superior incompleta, principalmente para a amostra reciclada FLPPr. As demais amostras, ou não apresentaram, ou apresentaram de forma sutil o defeito de empenamento ou falha na camada superior. O fato da amostra em questão (FLPPr) ter sido fabricada a partir do PP, que é um polímero semicristalino, e ainda ser reciclada são fatores que ocasionaram a ocorrência de tais defeitos mencionados. Entretanto, algumas soluções foram tomadas durante o processamento para evitar esses defeitos, tais como

adequar a temperatura da mesa e o resfriamento (*fan cooling*) durante a impressão, utilizar uma cabine fechada, fazer uso das ferramentas de aderência à mesa (*raft*), adequar e garantir a quantidade de camadas superiores, garantir a não sub extrusão do material no bico de deposição do fundido por meio da utilização de seções dos filamentos mais homogêneos.

Na literatura é reportado que a incorporação de carga de enchimento também pode minimizar e/ou prevenir a obtenção de peças impressas com encolhimento (*shrinking*) ou empenamento (*warping*) (SHULGA *et al.*, 2020). Isso pode ser comprovado no presente trabalho, visto que os cdps impressos a partir dos filamentos de compósito sustentável não apresentaram esses defeitos conforme observado nas imagens da Figura 33.

Outro fator importante a respeito dos parâmetros de impressão é a porcentagem, o tipo e a orientação do preenchimento das peças impressas 3D. Tais parâmetros foram definidos com base na ficha técnica do filamento comercial FL100PP (Anexo A). Nesse estudo, os cdps de tração foram impressos com 75% de preenchimento no padrão em grade ($\pm 45^\circ$), ou seja, 3/4 da peça foi preenchida com camada de filamento variando 45° ao sentido longitudinal do cdp, conforme descrito no tópico 3.2.6 da metodologia. A combinação desses parâmetros prospecta um comportamento com tendência ortotrópica do material em tração, ou seja, com a carga distribuída em seus ângulos de deposição de camadas. Já os cdps de impacto foram impressos com 100% de preenchimento no padrão em linhas (0°), ou seja, toda a peça foi preenchida com camada de filamento apenas no sentido longitudinal do cdp. A combinação desses parâmetros prospecta um comportamento anisotrópico do material em relação a resistência ao impacto, uma vez que a carga é aplicada no sentido transversal ao sentido longitudinal do cdp de impacto impresso 3D.

4.9 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A partir dos dados e propriedades obtidos pelas caracterizações físicas, térmicas e reológicas da matriz reciclada (PPr) e dos compósitos (PPr10P+ e PPr10P) foi possível fabricar os filamentos sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) por extrusão para, então, via impressão 3D (FDM), obter os corpos de prova para as caracterizações mecânicas e posterior análise morfológica. O filamento comercial em PP FL100PP foi utilizado como material base para comparação.

Vale ressaltar que as amostras ensaiadas mecanicamente possuem dimensões com base em suas respectivas normas ASTM, porém foram impressas 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis, apresentando valores de propriedades mecânicas inferiores, aos valores usuais encontrados na literatura para cdps moldados por injeção ou compressão, tais como resistência à tração em torno de 35 MPa e resistência ao impacto em torno de 30 J/m (BENSALAH *et al.*, 2017; CIOFFI *et al.*, 2022; MAHFOUDH *et al.*, 2013; TECHAWINYUTHAM *et al.*, 2016). Além disso, a porcentagem, direção e tipo de preenchimento de deposição de camadas também influenciam nas propriedades mecânicas dos materiais impressos 3D.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores das propriedades mecânicas de tração, impacto e dureza para o material comercial e para os materiais desenvolvidos no presente trabalho. Como comparação foram utilizados também os valores de algumas propriedades mecânicas do filamento comercial utilizado (FL100P) impresso 3D, que estão descritos na ficha técnica do produto (Anexo A) e apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas de tração, impacto e dureza para os materiais impressos 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis.

Amostras	Tensão máx. (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Deformação σ máx. (%)	Resistência ao Impacto (J/m)	Dureza (Shore D)
FL100PP*	16	1470	-	1350	-
FL100PP	$17,4 \pm 0,2$	$259 \pm 17,5$	$23,7 \pm 1,1$	$1055 \pm 104,3$	$40,3 \pm 2,9$
FLPPr	$21,6 \pm 2,7$	$376 \pm 61,0$	$13,5 \pm 1,5$	$225 \pm 149,6$	$47,5 \pm 2,6$
FLPPr10P+	$17,6 \pm 1,2$	$337 \pm 26,4$	$12,2 \pm 0,7$	$34 \pm 5,7$	$45,8 \pm 3,2$
FLPPr10P	$19,0 \pm 1,6$	$378 \pm 41,3$	$12,3 \pm 0,7$	$44 \pm 5,4$	$40,1 \pm 3,8$

* (datasheet Braskem)

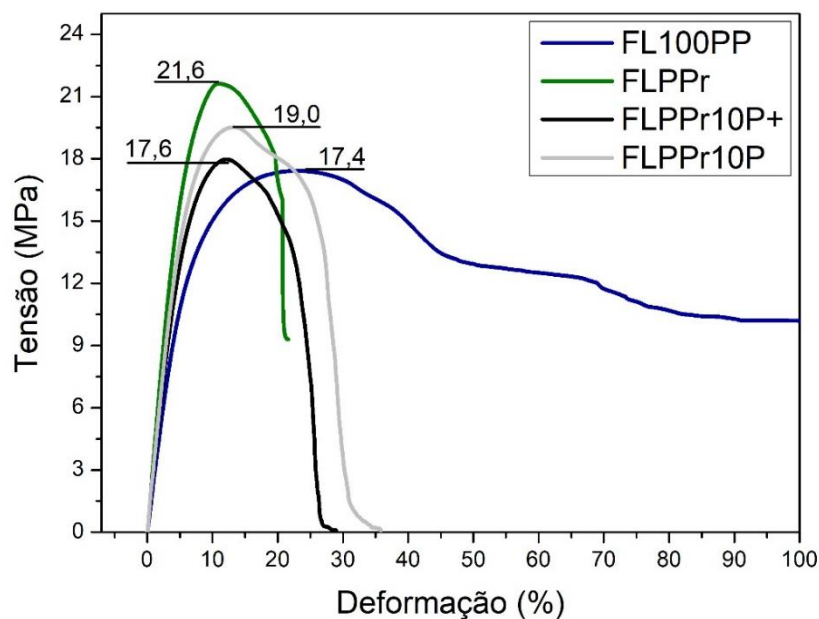
Fonte: Produção do próprio autor.

As curvas tensão x deformação obtidas a partir do ensaio de tração das amostras FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P estão apresentadas na Figura 35, a partir da qual é possível observar que o PP comercial apresentou um comportamento dúctil, com menor resistência à tração em relação demais amostras. Após o processo de reciclagem, PPr e compósitos exibiram um comportamento frágil, e menores valores para a deformação na ruptura

foram identificados para as amostras PPr (~21%), seguido de FLPPr10P+ (~25%) e FLPPr10P (~30%), em relação ao PP comercial (>100%).

O PP comercial apresentou resistência à tração (17,4 MPa) maior em relação a ficha técnica do fabricante (16 MPa). Com relação ao filamento PP comercial ensaiado mecanicamente, o PPr apresentou maior valor de resistência à tração (21,6 MPa) e módulo de elasticidade (376 MPa), ou seja, o material resistiu a uma maior tensão aplicada e apresentou maior rigidez, porém rompeu mais rapidamente, apresentando comportamento frágil. Na literatura, foram encontrados menores e maiores valores para a resistência à tração de PP reciclado impressos 3D entre 17 e 31 MPa (MORALES *et al.*, 2021; STOOF; PICKERING, 2018; VIDAKIS *et al.*, 2020; ZANDER *et al.*, 2019), indicando propriedades mecânicas dentro do esperado a partir do método de obtenção por impressão 3D.

Figura 35 – Gráfico tensão x deformação do ensaio de tração das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P.



Fonte: Produção do próprio autor.

Por outro lado, quando o papel residual foi adicionado, houve uma queda na resistência à tração de 18,5% para FLPPr10P+ e de 12,0% para FLPPr10P. Tal comportamento evidencia que o agente compatibilizante não foi efetivo para aumentar a resistência mecânica do material em relação à matriz pura (PPr), conforme reportado em outros trabalhos (BOMFIM *et al.*, 2021; QIAO *et al.*, 2003; ZANDER *et al.*, 2018), provavelmente por não ter proporcionado uma

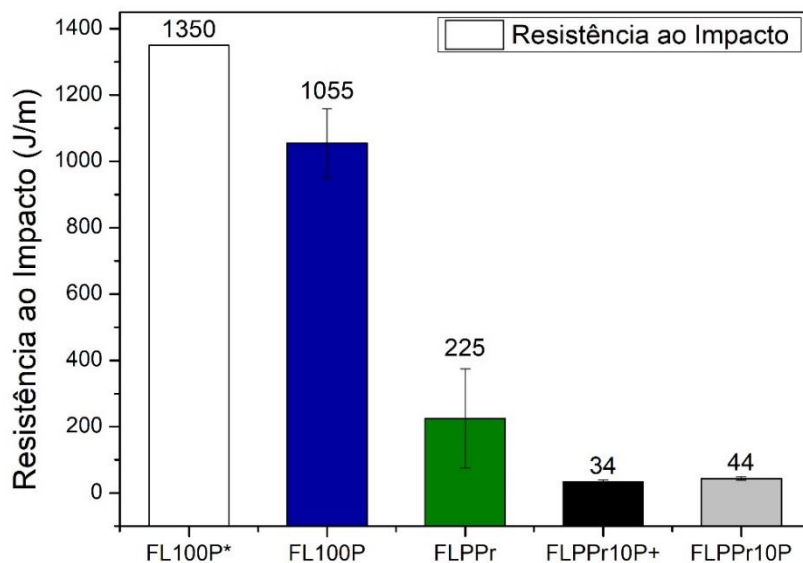
adesão adequada entre matriz e reforço como esperado. Isso ocorre em parte devido ao comportamento hidrofóbico do PP, contrário à fibra natural. Essa incompatibilidade resulta em baixa adesão interfacial entre matriz e fibra (CARASCHI; LEÃO, 2002). Além disso, a diminuição da resistência à tração está relacionada com uma dispersão não homogênea do papel residual na matriz polimérica, evidenciada pela morfologia da fratura por meio do MEV (Figuras 30 e 31), e baixa interação entre os materiais, causando aglomerados, que agem como concentradores de tensão (BOMFIM *et al.*, 2021; CIOFFI *et al.*, 2022; ESSABIR *et al.*, 2018; MORALES *et al.*, 2021; ZULKIFLI *et al.*, 2015). Pode-se concluir que o comportamento de resistência à tração das amostras com matriz reciclada (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P) foi similar, considerando o desvio-padrão.

Com relação ao módulo de elasticidade, as amostras com matriz reciclada apresentaram valores similares entre si (aproximadamente 360 MPa, considerando o desvio padrão), sendo em torno de 30% maiores em relação a amostra comercial com 259 MPa (FL100PP). Todos os filamentos impressos 3D apresentaram valores de módulo consideravelmente menores em relação à ficha técnica do fabricante (1470 MPa). Para os compósitos com (FLPPr10+) e sem (FLPPr10) agente compatibilizante foi possível concluir que o valor do módulo foi similar ao FLPPr (considerando o desvio padrão, mesmo adicionando-se 10% em massa de fibra e compatibilizando o PPr. Embora tal resultado tenha sido identificado, no geral, a adição de fibras naturais gera um material mais rígido e mais frágil (BOMFIM *et al.*, 2021; CIOFFI *et al.*, 2022), comportamento não identificado neste trabalho.

A resistência ao impacto do material está relacionada com a energia absorvida do material após receber o impacto. As propriedades de resistência ao impacto obtidas a partir do ensaio de impacto Charpy das amostras FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P estão apresentadas na Figura 36 e na Tabela 12.

De modo geral, todas as amostras impressas 3D apresentaram menores valores de resistência ao impacto em relação ao valor apresentado na ficha técnica do fabricante. O PP comercial apresentou uma tenacidade próxima ao valor do fabricante, considerando o desvio-padrão, porém, expressivamente maior que as demais amostras com matriz reciclada. Na literatura, foram encontrados menores valores de resistência ao impacto na faixa de 360 a 850 J/m (HASSANABADI *et al.*, 2015; QIAO *et al.*, 2003; 2003; YUAN *et al.*, 1999) em relação ao valor de 1055 J/m para a amostra comercial.

Figura 36 – Resistência ao impacto Charpy das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P.



Fonte: Produção do próprio autor.

O valor de 225 J/m para a amostra FLPPr está significativamente acima de valores previamente reportados para cdps de PP reciclado fabricados por outros processos como injeção e extrusão (BOMFIM *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2018). Isso se dá pelo fato de que as camadas nos cdps de impacto foram impressas na direção perpendicular à força de impacto aplicada durante o ensaio, aumentando sua resistência. Tal evidência pode ser confirmada pelo estudo mecânico do polipropileno por meio de múltiplos processos de reciclagem, apresentando valores de resistência ao impacto variando de 350 a 615 J/m, aproximadamente, entre os ciclos de reciclagem (VIDAKIS *et al.*, 2020).

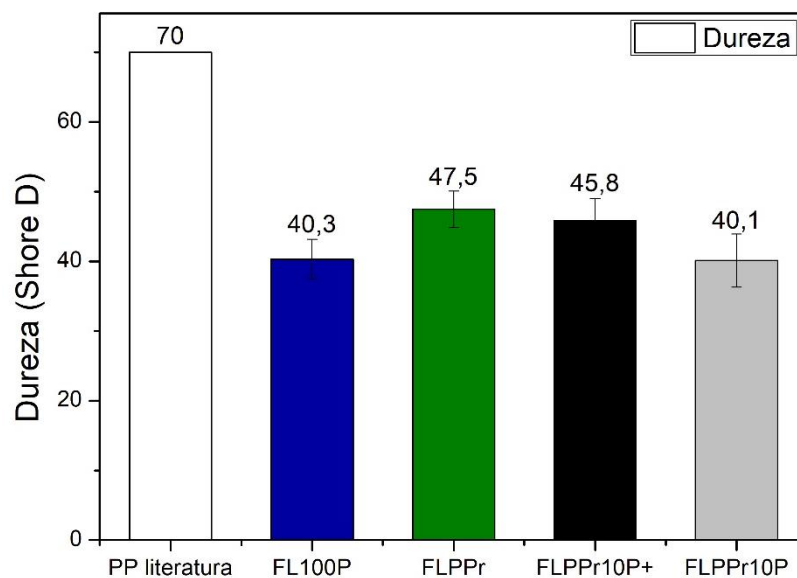
Após a adição do papel residual, ambos compósitos exibiram uma diminuição de tenacidade em relação a matriz reciclada (FLPPr), sendo mais expressiva (85%) para o compósito com agente compatibilizante, corroborando com a diminuição das demais propriedades mecânicas e mostrando que o agente compatibilizante não surtiu o efeito esperado, conforme observado nas análises térmica e mecânica (HASSANABADI *et al.*, 2015).

As propriedades de dureza obtidas a partir do ensaio de dureza Shore D para termoplásticos das amostras FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P estão apresentadas na Figura 37 e na Tabela 12.

Todas as amostras impressas 3D apresentaram menores valores de dureza em relação aos valores encontrados na literatura para PP comercial. A amostra do filamento comercial

(FL100PP) juntamente com a amostra do compósito sem agente compatibilizante (FLPPr10P) apresentaram os menores valores de Dureza na ordem de 40 Shore D. A dureza do compósito com agente compatibilizante (45,8 Shore D) é maior que das demais amostras, com exceção do PPr que apresenta o maior valor de dureza (47,5 Shore D), dentre todas as amostras impressas 3D analisadas. A partir da adição do papel residual foi notada uma tendência decrescente em comparação com o material reciclado (FLPPr). Um comportamento contrário, ou seja, aumento da dureza, foi observado para compósitos de polipropileno misturados com diferentes cargas (CARASCHI; LEÃO, 2002; RATNAKUMAR *et al.*, 2020).

Figura 37 – Dureza (Shore D) das amostras impressas 3D FL100PP, FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P



Fonte: Produção do próprio autor.

No geral, o filamento de PPr apresentou propriedades mecânicas comparáveis e, em alguns casos superiores, ao filamento comercial de PP. O papel residual atua como concentrador de tensão nos compósitos, diminuindo suas propriedades de resistência, especialmente em altas taxas de deformação (como no teste de impacto). O compósito sem agente compatibilizante mostrou melhores propriedades mecânicas do que o aditivado, o que, em conjunto com os resultados anteriores, corroboram com a não necessidade do uso do agente compatibilizante, para o objeto de análise, com exceção da energia de ativação e consequente tempo de vida útil em que o compósito aditivado apresentou melhores resultados.

4.10 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MEV)

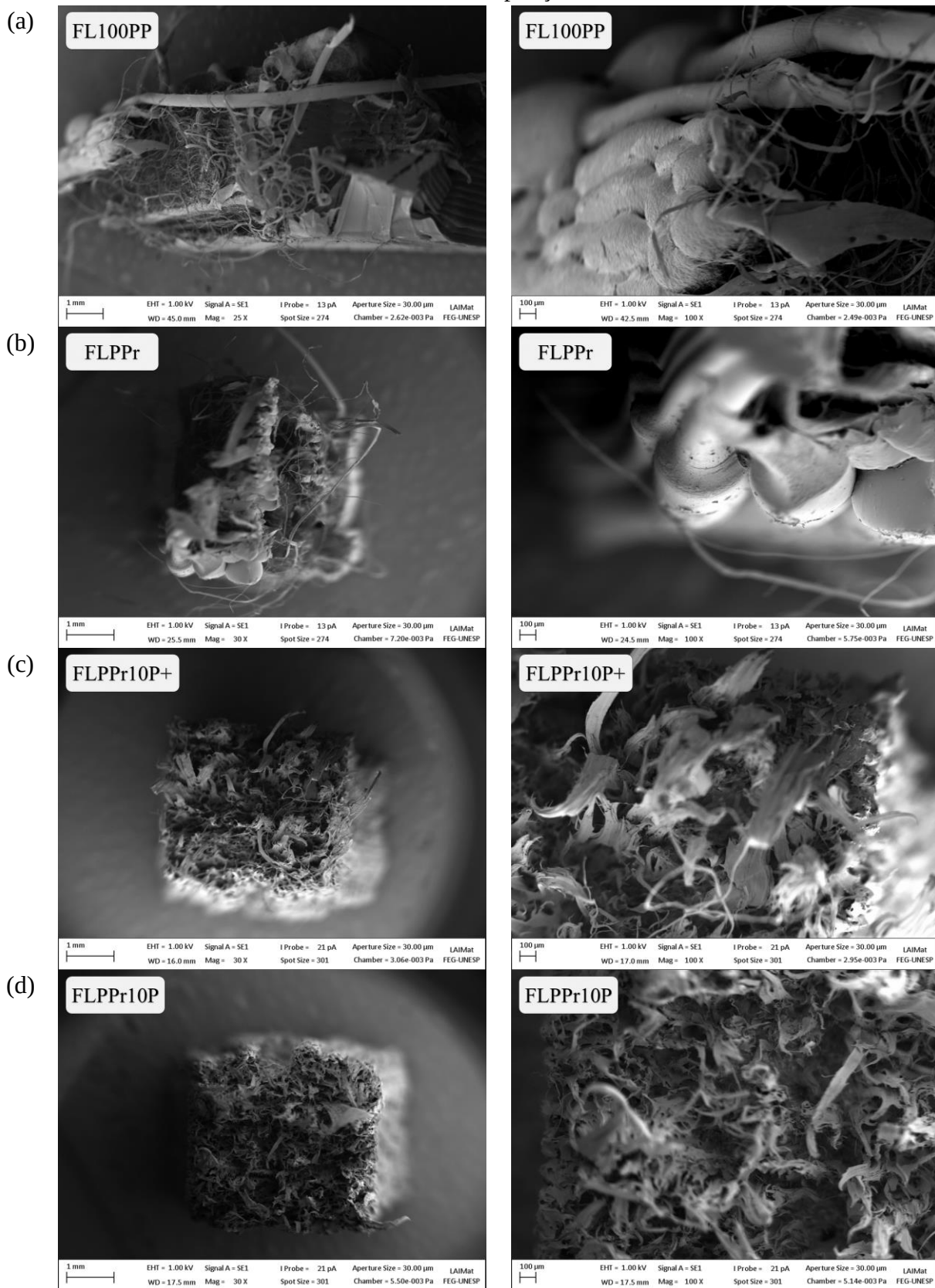
A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para analisar os aspectos morfológicos da superfície de fratura após o ensaio de tração e a seção transversal dos cdps impressos 3D e verificar a interação entre matriz e reforço nos compósitos.

A Figura 38 resume as imagens de fractografia apresentando as características morfológicas da superfície fraturada dos cdps impressos 3D em detalhes.

A partir das micrografias dos cdps fabricados com PP comercial (FL100PP) (Figura 38a) é possível observar um emaranhamento do polímero na forma de fios alongados devido ao seu comportamento mais dúctil com elevada deformação plástica (deformação total maior que 100%), conforme observado na curva tensão x deformação da Figura 32. Tal comportamento foi menos evidente para a amostra FLPPr (Figura 38b), que apresentou poucos fios emaranhados na sua fratura e menor deformação total (22%), indicando que o processo de reciclagem proporcionou uma mudança de comportamento mecânico do material, diminuindo a ductilidade do mesmo, conforme pode ser comprovado pelos resultados do comportamento mecânico apresentados e discutidos anteriormente (Tabela 12). Nas imagens ampliadas 200x para as amostras FL100PP e FLPPr (Figuras 38a, 38b) é possível observar ainda a sobreposição de camadas que foram depositadas durante o processamento FDM por impressão 3D.

Para os compósitos, a partir das imagens da superfície de fratura dos cdps, foi observado um comportamento similar entre as amostras FLPPr10P+ e FLPPr10P. Por serem compostos de uma matriz de PP reciclado, que apresenta um comportamento mais frágil em relação ao PP comercial, porém com uma tendência de estiramento do polímero, os compósitos também apresentaram esse leve estiramento da matriz polimérica durante o ensaio, que se confunde com a morfologia anteriormente discutida das fibras de papel residual, não favorecendo a identificação dessas nas imagens analisadas. Essa não evidência das fibras indica que a matriz se encontra ao redor das fibras, sugerindo maior resistência ao arrancamento delas, ocasionada pela adequada interação.

Figura 38 – Micrografia da superfície de fratura dos cdps impressos 3D a partir dos filamentos comercial e sustentáveis com ampliações de 25/30x e 100x.



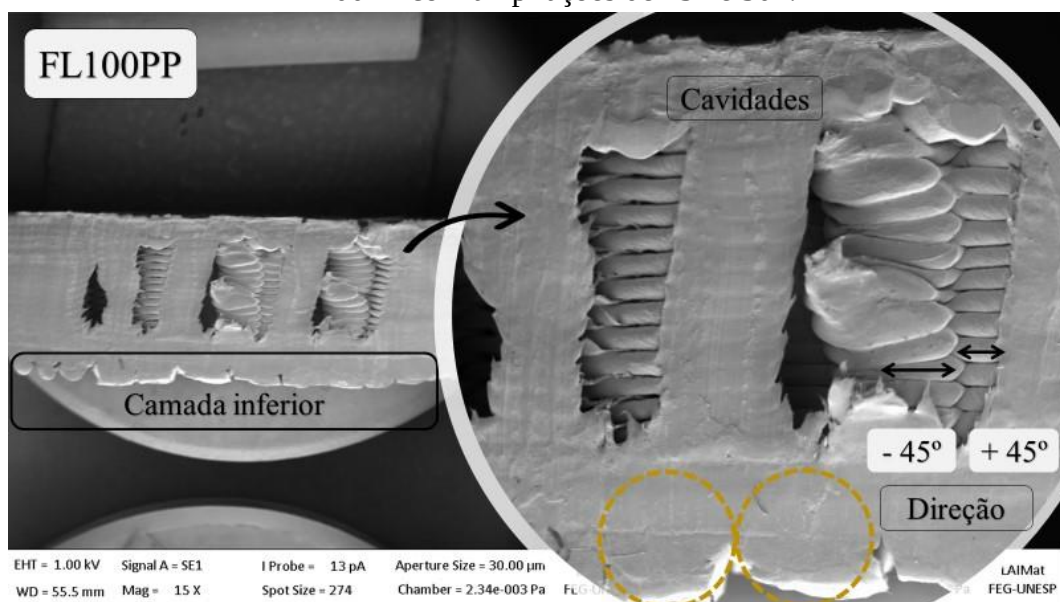
Fonte: Produção do próprio autor.

De modo geral, os defeitos mais comuns como vazios, descolamento da fibra ou “*pull-out*” da fibra não foram observados, sugerindo que a mistura entre matriz e reforço ocasionou uma boa dispersão e interação interfacial. Algumas cavidades intermediárias devido às lacunas físicas entre camadas (que não foram completamente preenchidas durante a deposição de camadas do fundido) foram constatadas, provenientes dos 25% de não preenchimento dos cdps de tração tipo V.

Por se tratar de cdps fabricados por impressão 3D, apresentam aspectos e características diferentes de peças e amostras fabricadas por processos mais comumente utilizados como injeção ou extrusão por exemplo. Sendo assim, mais detalhes e outros aspectos puderam ser analisados e discutidos a partir das micrografias da seção transversal das amostras em questão.

As Figuras 39 a 42 apresentam a seção transversal dos cdps impresso 3D a partir dos filamentos comercial FL100PP e sustentáveis (FLPPr, FLPPr10P+ e FLPPr10P), respectivamente. A “camada inferior” indicada nas Figuras 39 a 42 se refere à parte que ficou em contato com o *raft*, que por sua vez fica aderido à mesa de impressão.

Figura 39 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento comercial FL100PP com ampliações de 15x e 50x.

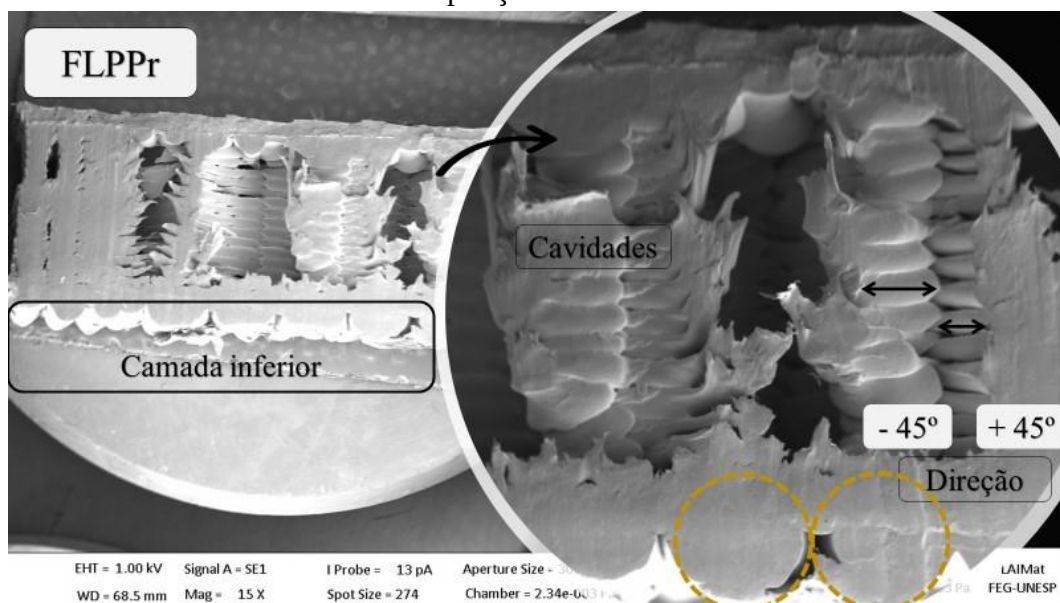


Fonte: Produção do próprio autor.

Como pode ser observado na Figura 39, as características de sobreposição de camadas uniformes da impressão 3D por FDM corroboram com as especificações da ficha técnica do

fornece em termos de resolução da impressora. Na imagem ampliada da Figura 39 é possível verificar uma ordenação no direcionamento sequenciado por camadas nos sentidos opostos $\pm 45^\circ$ de deposição do fundido. Não foram identificados defeitos nas camadas depositadas. Apenas falta de preenchimento (cavidades) inerentes do processo de deposição de camadas da impressão 3D. A seção transversal do cdp impresso 3D da amostra reciclada FLPPr também apresentou características de sobreposição de camadas uniformes da impressão 3D por FDM (Figura 40), com um aspecto similar ao filamento comercial impresso FL100PP.

Figura 40 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr com ampliações de 15x e 50x.

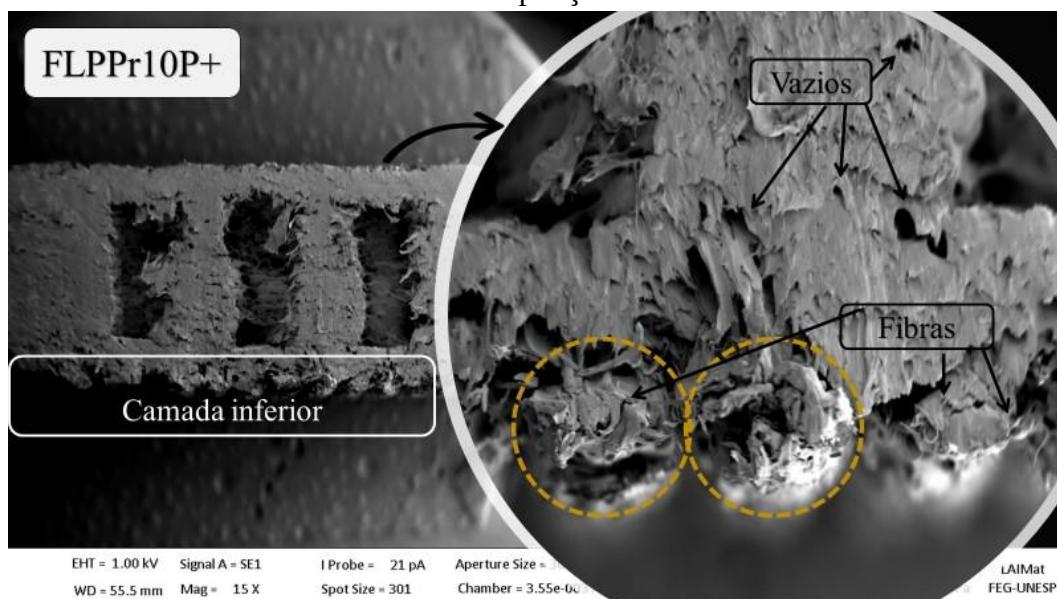


Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 40 identifica-se, também, uma ordenação no direcionamento sequenciado por camadas nos sentidos opostos $\pm 45^\circ$ de deposição do fundido. Também foi possível identificar os espaços preenchidos (75% da peça) e as cavidades (25% da peça) decorrentes do padrão de preenchimento selecionado para esse tipo de cdp durante a impressão 3D. Não foram identificados defeitos nas camadas depositadas, apenas falta de preenchimento inerentes do processo de deposição de camadas da impressão 3D.

As seções transversais dos cdps obtidos com os filamentos sustentáveis de compósito (Figuras 41 e 42) apresentaram um aspecto mais poroso e áspero em relação às amostras comercial e reciclada, por conta da presença do papel residual em sua composição.

Figura 41 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr10P+ com ampliações de 15x e 100x.

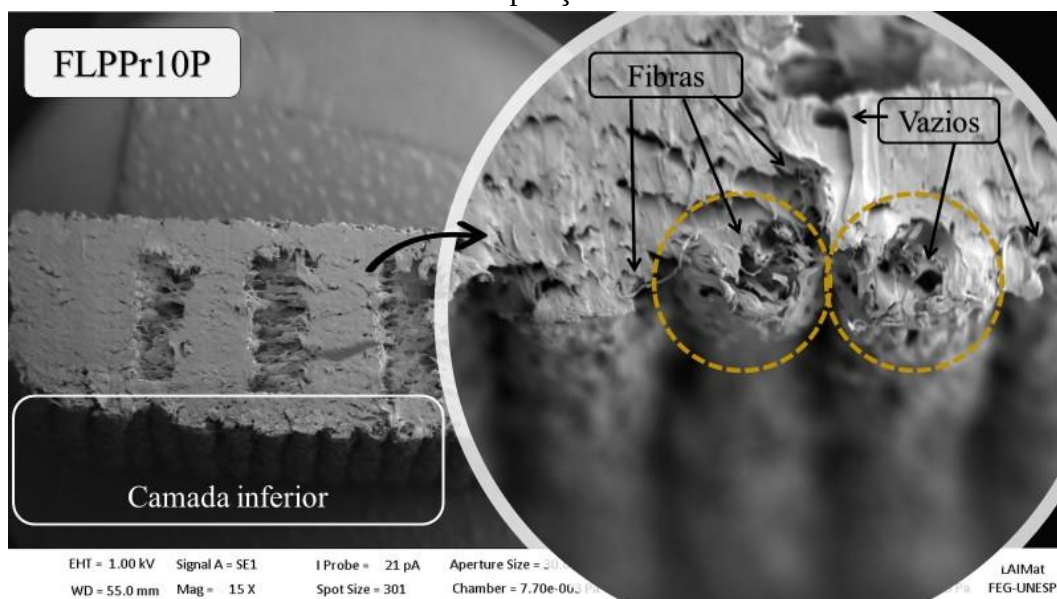


Fonte: Produção do próprio autor.

O aspecto morfológico das amostras preenchidas se mostrou similar, não sendo observadas mudanças entre eles, indicando que a utilização do agente compatibilizante, para o caso em análise, não causou mudanças significativas. Na imagem ampliada das Figuras 41 e 42 é possível evidenciar a deposição de camadas sobrepostas do processo de impressão 3D. Também foram destacadas dispersão de fibra uniforme, fibras expostas do papel residual, padrão de preenchimento com algumas partes da peça não preenchidas, e alguns vazios.

Pesquisadores encontraram um comportamento contrário a partir da micrografia do compósito de PP com papel residual (30% em massa) sem agente compatibilizante misturados termocineticamente apresentando adesão inadequada entre fibra e matriz. Porém, ao adicionarem diferentes porcentagens de MAPP ou EDD (0.5, 1.0, 2.0, 3.0%), a fratura ocorreu diretamente na matriz, como resultado de uma melhor adesão (SURYADIANSYAH *et al.*, 2007). Com base nesses resultados pode-se inferir que a utilização de maior teor de agente compatibilizante pode melhorar algumas propriedades. Para o caso do objeto em análise dessa tese, sugere-se que o agente compatibilizante não apresentou comportamento esperado, para alguns resultados, devido ao menor teor utilizado (1% em massa).

Figura 42 – Micrografia da seção do cdp impresso 3D a partir do filamento reciclado FLPPr10P com ampliações de 15x e 100x.



Fonte: Produção do próprio autor.

Outra pesquisa analisou as propriedades mecânicas de compósitos de PP e fibras de papel reciclados misturados termo cineticamente. Comparando amostras com 30% e 50% (em massa) de fibra, observaram, pelas micrografias da superfície de fratura, que o compósito com 30% apresenta melhor adesão matriz-fibra do que os compósitos com 50% de papel, diminuindo sua resistência à tração e à flexão (XIAOLIN *et al.*, 2013). Maiores porcentagem de fibras também acarretaram menores propriedades de resistência à tração, assim como para a porcentagem de 10% utilizada no objeto em análise nesse estudo.

A partir dessas imagens de microscopia, para todas as amostras analisadas é possível destacar, de maneira geral, que, as cavidades observadas para todas as amostras dos materiais desenvolvidos neste trabalho, e os vazios observados para as amostras de compósitos provavelmente atuaram como concentradores de tensão durante o ensaio de tração, contribuindo assim para uma fragilização desses materiais, não observada para a amostra comercial que se comportou de forma mais dúctil.

5 CONCLUSÃO

A partir da reciclagem de copos plásticos descartáveis e de resíduos de papel de escritório, foi possível obter tanto o polipropileno reciclado quanto compósitos com propriedades que possibilitaram a fabricação de filamentos sustentáveis para utilização na impressão 3D. O efeito da adição de papel residual como carga reforço e do anidrido maleico (MAPP) como agente compatibilizante foi analisado e discutido.

Avaliando os resultados alcançados foi possível concluir que a reciclagem do polipropileno, em relação ao PP virgem, não alterou significativamente suas propriedades térmicas, aumentou sua viscosidade complexa e diminuiu seu tempo de vida útil, o que não prejudicou seu processo de extrusão para obtenção do filamento e impressão 3D.

A adição do papel residual e do agente compatibilizante não alterou significativamente as propriedades térmicas desses materiais, analisadas por TGA e DSC, contudo a aditivação aumentou consideravelmente a vida útil e a viscosidade do compósito. Com relação à obtenção dos filamentos, a adição do papel residual mudou principalmente o aspecto visual, apresentando uma superfície mais áspera e maior quantidade de vazios e impurezas quando comparado ao filamento de PP reciclado e comercial.

A análise desses dados possibilitou a impressão 3D dos filamentos sustentáveis na forma de corpos de prova de tração e impacto. A adição do papel, neste caso, facilitou o processo de impressão minimizando problemas tais como empenamento (*warping*) e falha na camada superior. Por outro lado, a aditivação não proporcionou mudanças significativas na impressão. Com base nas micrografias foi possível observar que a mistura entre matriz reciclada e carga de reforço ocasionou uma boa dispersão e interação interfacial, com dispersão uniforme de fibra, fibras expostas, além de alguns vazios, não impactando no padrão de preenchimento.

Os ensaios mecânicos indicaram que o PP reciclado apresentou propriedades mecânicas comparáveis e, em alguns casos superiores, ao filamento comercial de PP. E que o papel residual e o tipo de preenchimento na impressão 3D atuaram como concentradores de tensão nos compósitos, diminuindo suas propriedades de resistência, especialmente em altas taxas de deformação (teste de impacto). Em oposição aos outros resultados, o compósito sem agente compatibilizante apresentou melhores propriedades mecânicas que o aditivado.

Assim sendo, o PP reciclado seguido do filamento compósito sem agente compatibilizante se mostraram materiais promissores para a fabricação de filamentos para

impressão 3D. Uma vez acertados os parâmetros de extrusão e de impressão 3D, o material apresentou propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas comparáveis ou até melhores que o PP comercial, tornando desnecessário, neste caso, o uso do agente compatibilizante, e emergindo como potenciais substitutos ou concorrentes no mercado de manufatura aditiva.

A grande contribuição da presente tese, tanto para a literatura quanto para a manufatura aditiva, se baseia no ineditismo da obtenção de filamentos sustentáveis para impressão 3D a partir de uma matriz de PP reciclado de copos plásticos descartáveis combinada com papel residual e sua completa caracterização física, morfológica e mecânica que, em geral, apresentou propriedades similares ao PP comercial, estimulando a utilização de novas tecnologias de fabricação e a reciclagem, promovendo conscientização com relação ao impacto ambiental, ao desenvolvimento sustentável e contribuindo com questões socioeconômicas de acordo com os pilares da sustentabilidade.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise do ciclo de vida para mensurar possíveis impactos ambientais causados como resultado da reciclagem e do processo de fabricação.
- Estudo da viabilidade econômica da utilização desses filamentos compósitos.

5.2 PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORAMENTO

5.2.1 Trabalhos publicados em periódicos

OLIVEIRA, D. M. de; BOMFIM, A. S. C. de; BENINI, K. C. C. de C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; RODRIGUE, D. Waste Paper as a Valuable Resource: An Overview of Recent Trends in the Polymeric Composites Field. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 426, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/2/426>.

MAIA, L. S.; BOMFIM, A. S. C. de; OLIVEIRA, D. M. de; PINHATI, F. R.; DA CONCEIÇÃO, M. O. T.; BARUD, H. S.; MEDEIROS, S. A.; ROSA, D. S.; MULINARI, D. R. Tuning of renewable sponge-like polyurethane physical-chemical and morphological properties using the pullulan as a reactive filler. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], n. October 2022, p. 1–13, 2023. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.53619>.

CIOFFI, M. G. A.; **OLIVEIRA, D. M. de**; BOMFIM, A. S. C. de; BENINI, K. C. C. de C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Thermo-Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Recycled Office Waste Paper. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2116517>.

BOMFIM, A. S. C. de; **OLIVEIRA, D. M. de**; WALLING, E.; BABIN, A.; HERSANT, G.; VANEECKHAUTE, C.; DUMONT, M.-J.; RODRIGUE, D. Spent Coffee Grounds Characterization and Reuse in Composting and Soil Amendment. **Waste**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 2–20, 2022.

PEREIRA, P. H. F.; ARANTES, V.; PEREIRA, B.; ORNAGHI, H. L.; **OLIVEIRA, D. M. de**; SANTAGNELI, S. H.; CIOFFI, M. O. H. Effect of the chemical treatment sequence on pineapple peel fiber: chemical composition and thermal degradation behavior. **Cellulose**, [s. l.], v. 29, n. 16, p. 8587–8598, 2022.

BOMFIM, A. S. C. de; **OLIVEIRA, D. M. de**; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. de C.; DUMONT, M.-J.; RODRIGUE, D. Valorization of Spent Coffee Grounds as Precursors for Biopolymers and Composite Production. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 437, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/3/437>.

ORNAGHI, H. L.; ORNAGHI, F. G.; NEVES, R. M.; **OLIVEIRA, D. M. de**; POLETTO, M. Thermal decomposition of wood fibers: Thermal simulation using the f-test statistical tool. **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 55, n. 3–4, p. 231–241, 2021.

BOMFIM, A. S. C. de; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. de C.; **OLIVEIRA, D. M. de**; FERNANDES, M. F.; CIOFFI, M. O. Sustainable application of recycled espresso coffee capsules: Natural composite development for a home composter product. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 297, 2021.

OLIVEIRA, D. M. de; BENINI, K. C. C. de C.; MONTICELI, F. M.; SCHUKRAFT, J. P.; DE BOMFIM, A. S. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Permeability of untreated and atmospheric plasma treated coconut fiber mats. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 095323, 2019.

BOMFIM, A. S. C. de; MACIEL, M. M. Á. D.; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. de C.; **OLIVEIRA, D. M. de**; CIOFFI, M. O. H. Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules. **Waste Management**, [s. l.], v. 83, p. 123–130, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.006>.

REFERÊNCIAS

- ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE**, São Paulo, p. 60, 2022. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/panorama/>. Acesso em: 1 dez. 2022.
- AGARWAL, U. P.; RALPH, S. A.; REINER, R. S.; BAEZ, C. New cellulose crystallinity estimation method that differentiates between organized and crystalline phases. **Carbohydrate Polymers**, Madison, v. 190, p. 262–270, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.003>. Acesso em: 20 ago. 2020.
- AHMED, A. K.; ATIQULLAH, M.; PRADHAN, D. R.; AL-HARTHI, M. A. Crystallization and melting behavior of i-PP: a perspective from Flory's thermodynamic equilibrium theory and DSC experiment. **RSC Advances**, Dhahran, v. 7, n. 67, p. 42491–42504, 2017. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA06845J>. Acesso em: 28 ago. 2020.
- AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, Serdang, v. 66, p. 347–354, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.050>. Acesso em: 14 jul. 2021.
- ALSUBARI, S.; ZUHRI, M. Y. M.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R.; ILYAS, R. A.; ASYRAF, M. R. M. Potential of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites in Sandwich Structures: A Review on Its Mechanical Properties. **Polymers**, Serdang, v. 13, n. 3, p. 423, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/3/423>. Acesso em: 21 out. 2021.
- ARES, A.; BOUZA, R.; PARDO, S. G.; ABAD, M. J.; BARRAL, L. Rheological, Mechanical and Thermal Behaviour of Wood Polymer Composites Based on Recycled Polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, Ferrol, v. 18, n. 3, p. 318–325, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-010-0208-x>. Acesso em: 4 jan. 2022.
- ATTARAN, M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. **Business Horizons**, Bakersfiel, v. 60, n. 5, p. 677–688, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>. Acesso em: 14 jun. 2019.
- AUMNATE, C.; POTIYARAJ, P.; SAENGOW, C.; GIACOMIN, A. J. Reinforcing polypropylene with graphene-polylactic acid microcapsules for fused-filament fabrication. **Materials & Design**, Bangkok, v. 198, p. 109329, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109329>. Acesso em: 25 out. 2021.
- AWAD, S. A.; KHALAF, E. M. Investigation of improvement of properties of polypropylene modified by nano silica composites. **Composites Communications**, Anbar-Ramadi, v. 12, n. September 2018, p. 59–63, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.12.008>. Acesso em: 27 ago. 2020.
- AZIZI, H.; GHASEMI, I. Investigation on the dynamic melt rheological properties of polypropylene/wood flour composites. **Polymer Composites**, Tehran, v. 30, n. 4, p. 429–435, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.20573>. Acesso em: 4 jan.

2022.

BARZEGARI, M. R.; ALEMDAR, A.; ZHANG, Y.; RODRIGUE, D. Mechanical and rheological behavior of highly filled polystyrene with lignin. **Polymer Composites**, Quebec, v. 33, n. 3, p. 353–361, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.22154>. Acesso em: 14 fev. 2022.

BATISTA, N. L.; COSTA, M. L.; IHA, K.; BOTELHO, E. C. Thermal degradation and lifetime estimation of poly(ether imide)/carbon fiber composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, São José dos Campos, v. 28, n. 2, p. 265–274, 2015. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705713484740>. Acesso em: 27 dez. 2022.

BENSALAH, H.; GUERAOU, K.; ESSABIR, H.; RODRIGUE, D.; BOUHFID, R.; QAIS, A. el kacem. Mechanical, thermal, and rheological properties of polypropylene hybrid composites based clay and graphite. **Journal of Composite Materials**, Rabat, v. 51, n. 25, p. 3563–3576, 2017. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021998317690597>. Acesso em: 12 fev. 2022.

BERTOLINO, M.; BATTEGAZZORE, D.; ARRIGO, R.; FRACHE, A. Designing 3D printable polypropylene: Material and process optimisation through rheology. **Additive Manufacturing**, Alessandria, v. 40, n. February, p. 101944, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.101944>. Acesso em: 15 fev. 2022.

BOGATAJ, V. Ž.; FAJS, P.; PEÑALVA, C.; OMAHEN, M.; ČOP, M.; HENTTONEN, A. Utilization of recycled polypropylene, cellulose and newsprint fibres for production of green composites. **Detritus**, Celje, v. Volume 07, n. September, p. 1, 2019. Disponível em: <https://digital.detritusjournal.com/doi/13857-252>. Acesso em: 27 out. 2021.

BOMFIM, A. S. C. de. **Reciclagem de cápsulas de café expresso para a obtenção de compósitos reforçados com a borra de café aplicados no design de uma composteira doméstica**. 2020. 126 f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/192078>. Acesso em: 11 jul. 2020.

BOMFIM, A. S. C. de; MACIEL, M. M. Á. D.; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. de C.; OLIVEIRA, D. M. de; CIOFFI, M. O. H. Effect of different degradation types on properties of plastic waste obtained from espresso coffee capsules. **Waste Management**, Guaratinguetá, v. 83, p. 123–130, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.006>. Acesso em: 25 fev. 2019.

BOMFIM, A. S. C. de; VOORWALD, H. J. C.; BENINI, K. C. C. de C.; OLIVEIRA, D. M. de; FERNANDES, M. F.; CIOFFI, M. O. H. Sustainable application of recycled espresso coffee capsules: Natural composite development for a home composter product. **Journal of Cleaner Production**, Guaratinguetá, v. 297, p. 126647, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621008672>. Acesso em: 29 jul. 2021.

BORA, R. R.; WANG, R.; YOU, F. Waste Polypropylene Plastic Recycling toward Climate Change Mitigation and Circular Economy: Energy, Environmental, and Technoeconomic

Perspectives. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, New York, v. 8, n. 43, p. 16350–16363, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.0c06311>. Acesso em: 27 out. 2021.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.**: Brasília, Brasil, p. 80, 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 27 jul. 2020.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. Reologia de polímeros fundidos. *In*: UFSCAR, Editora (org.). **Editora UFSCar**. São Carlos: EdUFSCar, 2005. p. 257.

BRITES, F.; MALÇA, C.; GASPAR, F.; HORTA, J. F.; FRANCO, M. C.; BISCAIA, S.; MATEUS, A. Cork Plastic Composite Optimization for 3D Printing Applications. **Procedia Manufacturing**, Marinha Grande, v. 12, n. December 2016, p. 156–165, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2017.08.020>. Acesso em: 28 nov. 2019.

BUDINOFF, H. D.; MCMAINS, S. Will it print: a manufacturability toolbox for 3D printing. **International Journal on Interactive Design and Manufacturing**, Tucson, v. 15, n. 4, p. 613–630, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12008-021-00786-w>. Acesso em: 1 dez. 2022.

CAMPANO, C.; MIRANDA, R.; MERAYO, N.; NEGRO, C.; BLANCO, A. Direct production of cellulose nanocrystals from old newspapers and recycled newsprint. **Carbohydrate Polymers**, Madrid, v. 173, p. 489–496, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.073>. Acesso em: 3 nov. 2019.

CANEVAROLO JR., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. *In*: ARTLIBER EDITORA LTDA. (org.). 3. ed. São Paulo: [s. n.], 2017. p. 1–448. Disponível em: www.artliber.com.br. Acesso em: 22 ago. 2020.

CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Woodflour as Reinforcement of Polypropylene. **Materials Research**, Maringá, v. 5, n. 4, p. 405–409, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392002000400003&lng=en&tlng=en. Acesso em: 29 dez. 2022.

CHEGDANI, F.; WANG, Z.; EL MANSORI, M.; BUKKAPATNAM, S. T. S. Multiscale tribo-mechanical analysis of natural fiber composites for manufacturing applications. **Tribology International**, College Station, v. 122, n. December 2017, p. 143–150, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.030>. Acesso em: 24 jan. 2020.

CIOFFI, M. G. A.; OLIVEIRA, D. M. de; BOMFIM, A. S. C. de; DE CARVALHO BENINI, K. C. C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Thermo-Mechanical Properties of Polypropylene Composites Filled with Recycled Office Waste Paper. **Journal of Natural Fibers**, Guaratinguetá, v. 00, n. 00, p. 1–13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2116517>. Acesso em: 23 maio 2022.

CMMAD. Nosso futuro comum. **Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, p. 430, 1991. Disponível em:

[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4245128/mod_resource/content/3/Nosso Futuro Comum.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4245128/mod_resource/content/3/Nosso_Futuro_Comum.pdf). Acesso em: 27 jul. 2020.

CRUZ SANCHEZ, F. A.; BOUDAUD, H.; CAMARGO, M.; PEARCE, J. M. Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy. **Journal of Cleaner Production**, Houghton, v. 264, p. 121602, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121602>. Acesso em: 25 out. 2021.

DAI, L.; WANG, X.; ZHANG, J.; WANG, F.; OU, R.; SONG, Y. Effects of lubricants on the rheological and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Harbin, v. 136, n. 25, p. 47667, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.47667>. Acesso em: 4 jan. 2022.

DAMINABO, S. C.; GOEL, S.; GRAMMATIKOS, S. A.; NEZHAD, H. Y.; THAKUR, V. K. Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. **Materials Today Chemistry**, Bedfordshire, v. 16, p. 100248, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100248>. Acesso em: 9 nov. 2021.

DANIAL, W. H.; ABDUL MAJID, Z.; MOHD MUHID, M. N.; TRIWAHYONO, S.; BAKAR, M. B.; RAMLI, Z. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Johor, v. 118, p. 165–169, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.072>. Acesso em: 22 ago. 2020.

DAS, S. Mechanical and water swelling properties of waste paper reinforced unsaturated polyester composites. **Construction and Building Materials**, Rajasthan, v. 138, p. 469–478, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.041>. Acesso em: 20 nov. 2020.

DAS, S. Mechanical properties of waste paper/jute fabric reinforced polyester resin matrix hybrid composites. **Carbohydrate Polymers**, Rajasthan, v. 172, p. 60–67, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.036>. Acesso em: 20 nov. 2020.

ECYCLE. **Copo descartável: impactos e alternativas**. São Paulo: [s. n.], 2016. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/3475-copo-descartavel-impactos>. Acesso em: 14 jan. 2019.

ELLOUMI, A.; MAKHLOUF, M.; ELLEUCHI, A.; BRADAI, C. The potential of deinking paper sludge for recycled HDPE reinforcement. **Polymer Composites**, Sfax, v. 39, n. 3, p. 616–623, 2018. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.23975>. Acesso em: 2 dez. 2022.

ELSEVIER B.V. **Sustainability Science in a Global Landscape**. Amsterdam: [s. n.], 2015. Disponível em: <https://www.elsevier.com/about/corporate-responsibility/sustainability-science-in-a-global-landscape>. Acesso em: 27 jul. 2020.

ERCEG, M.; KREŠIĆ, I.; VRANDEČIĆ, N. S.; JAKIĆ, M. Different approaches to the kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene oxide). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Split, v. 131, n. 1, p. 325–334, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-017-6349-6>. Acesso em: 27 jul. 2020.

ESSABIR, H.; RAJI, M.; LAAZIZ, S. A.; RODRIQUE, D.; BOUHFID, R.; QAISS, A. el

kacem. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds. **Composites Part B: Engineering**, Rabat, v. 149, p. 1–11, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836817341604>. Acesso em: 6 out. 2021.

FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, Singapore, v. 270, p. 168–175, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.034>. Acesso em: 14 jan. 2019.

G20. **About the G20**. New Delhi: [s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.g20.org/about-the-g20.html>. Acesso em: 10 nov. 2021.

G20 2021 ROME UPDATE. **2021 Rome Update on the G20 Action Plan on the 2030 Agenda for Sustainable Development and G20 Development Commitments**. Rome: [s. n.], 2021. Disponível em: https://www.g20.org/wp-content/uploads/2021/11/2021-Rome-Update_26.10.2021.pdf. Acesso em: 11 nov. 2021.

GHOLAMPOUR, A.; OZBAKKALOGLU, T. **A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications**. Melbourne: Springer US, 2020. v. 55. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>. Acesso em: 27 out. 2021.

GOBBI, C. N.; SANCHES, V. M. L.; PACHECO, E. B. A. V.; GUIMARÃES, M. J. de O. C.; DE FREITAS, M. A. V. Management of plastic wastes at Brazilian ports and diagnosis of their generation. **Marine Pollution Bulletin**, Rio de Janeiro, v. 124, n. 1, p. 67–73, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X17305854>. Acesso em: 20 ago. 2020.

GOBIKANNAN, T.; BERIHUN, H.; AKLILU, E.; PAWAR, S. J.; AKELE, G.; AGAZIE, T.; BIHONEGN, S. Development and characterization of sisal fiber and wood dust reinforced polymeric composites. **Journal of Natural Fibers**, Limerick, v. 18, n. 11, p. 1924–1933, 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15440478.2019.1710649>. Acesso em: 28 dez. 2022.

GOYAL, T. M.; KUKREJA, P. The Sustainable Development Agenda: Evaluating the G20 as a Stage for National and Collective Goals. **ORF Issue Brief**, New Delhi, n. 419, p. 18, 2020. Disponível em: https://www.orfonline.org/wp-content/uploads/2020/11/ORF_IssueBrief_419_G20-SDGs.pdf. Acesso em: 11 nov. 2021.

GUAN, N.; HU, C.; GUAN, L.; ZHANG, W.; YUN, H.; HU, X. A Process Optimization and Performance Study of Environmentally Friendly Waste Newspaper/Polypropylene Film Layered Composites. **Materials**, Guangzhou, v. 13, n. 2, p. 413, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/2/413>. Acesso em: 27 jul. 2021.

GUPTA, R. K. **Polymer and Composite Rheology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 2000. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781482273700>. Acesso em: 14 jan. 2020.

HA, K. H.; KIM, M. S. Application to refrigerator plastics by mechanical recycling from

polypropylene in waste-appliances. **Materials and Design**, Busan, v. 34, p. 252–257, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.014>. Acesso em: 27 ago. 2020.

HAMZEH, Y.; ASHORI, A.; MIRZAEI, B. Effects of Waste Paper Sludge on the Physico-Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Wood Flour Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, Tehran, v. 19, n. 1, p. 120–124, 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-010-0255-3>. Acesso em: 29 dez. 2022.

HAO, H.; CHANG, T.; CUI, L.; SUN, R.; GAO, R. Theoretical Study on the Mechanism of Hydrogen Donation and Transfer for Hydrogen-Donor Solvents during Direct Coal Liquefaction. **Catalysts**, Tokyo, v. 8, n. 12, p. 648, 2018. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2073-4344/8/12/648>. Acesso em: 27 dez. 2022.

HASSANABADI, H. M.; ALEMDAR, A.; RODRIGUE, D. Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: Coupling agent optimization. **Journal of Applied Polymer Science**, Quebec, v. 132, n. 34, p. n/a-n/a, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.42438>. Acesso em: 14 dez. 2022.

HERIANTO; ATSANI, S. I.; MASTRISISWADI, H. Recycled Polypropylene Filament for 3D Printer: Extrusion Process Parameter Optimization. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Gadjah Mada, v. 722, n. 1, p. 012022, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/722/1/012022>. Acesso em: 24 jan. 2020.

HIRAYAMA, D.; SARON, C.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; ANCELOTTI JUNIOR, A. C. Polypropylene Composites Manufactured from Recycled Carbon Fibers from Aeronautic Materials Waste. **Materials Research**, Itajubá, v. 20, n. suppl 2, p. 519–525, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000800519&lng=en&tlng=en. Acesso em: 27 jul. 2020.

HISHAM A. MADDAH. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. **American Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016. Disponível em: <http://article.sapub.org/10.5923.j.ajps.20160601.01.html>. Acesso em: 6 dez. 2022.

HOFSTÄTTER, T.; PEDERSEN, D. B.; TOSELLO, G.; HANSEN, H. N. State-of-the-art of fiber-reinforced polymers in additive manufacturing technologies. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Lyngby, v. 36, n. 15, p. 1061–1073, 2017. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684417695648>. Acesso em: 27 jul. 2020.

HORA, A. da; NADER, L.; MENDES, R. Papel e Celulose. In: BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (org.). **Visão 2035: Brasil, país desenvolvido. Agendas setoriais para alcance da meta**. 1. ed. Rio de Janeiro: [s. n.], 2018. p. 119–142. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/16222/1/PRCapLiv214161_papel%26celulose_compl_P.pdf. Acesso em: 22 ago. 2020.

HUANG, L.; WU, Q.; WANG, Q.; WOLCOTT, M. Interfacial crystals morphology modification in cellulose fiber/polypropylene composite by mechanochemical method. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Qingdao, v. 130, p. 105765, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X20300038>. Acesso em:

25 out. 2021.

HUDA, M.; DRZAL, L.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. **Composites Science and Technology**, East Lansing, v. 66, n. 11–12, p. 1813–1824, 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353805003957>. Acesso em: 29 dez. 2022.

IGLESIAS, M. C.; GOMEZ-MALDONADO, D.; VIA, B. K.; JIANG, Z.; PERESIN, M. S. Pulping Processes and Their Effects on Cellulose Fibers and Nanofibrillated Cellulose Properties: A Review. **Forest Products Journal**, Alabama, v. 70, n. 1, p. 10–21, 2020. Disponível em: <https://meridian.allenpress.com/fpj/article/70/1/10/438781/Pulping-Processes-and-Their-Effects-on-Cellulose>. Acesso em: 25 out. 2021.

IISD. Sustainable Development Timeline. **International Institute for Sustainable Development**, Winnipeg, 2012. Disponível em: <https://www.iisd.org/publications/guide/sustainable-development-timeline-2012>. Acesso em: 27 jul. 2020.

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**, Evanston, v. 83, p. 47–55, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.09.011>. Acesso em: 20 nov. 2019.

JAMES, A. R.; SBARSKI, I.; MASOOD, S. H.; KOSIOR, E. Thermal and melt rheological behaviour of composites produced from waste paper and plastic. **Journal of Polymer Engineering**, Melbourne, v. 27, n. 1, p. 55–74, 2007. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/POLYENG.2007.27.1.55/html>. Acesso em: 2 dez. 2022.

JANG, J.; LEE, E. Improvement of the flame retardancy of paper-sludge/polypropylene composite. **Polymer Testing**, Seoul, v. 20, n. 1, p. 7–13, 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941899000720>. Acesso em: 27 out. 2021.

JESKE, H.; SCHIRP, A.; CORNELIUS, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochimica Acta**, Braunschweig, v. 543, p. 165–171, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.05.016>. Acesso em: 27 ago. 2020.

JIANG, Q.; XING, X.; JING, Y.; HAN, Y. Preparation of cellulose nanocrystals based on waste paper via different systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, Nanjing, v. 149, p. 1318–1322, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813019372344>. Acesso em: 25 out. 2021.

JMAL, H.; BAHLOULI, N.; WAGNER-KOCHER, C.; LERAY, D.; RUCH, F.; MUNSCH, J. N.; NARDIN, M. Influence of the grade on the variability of the mechanical properties of polypropylene waste. **Waste Management**, Strasbourg, v. 75, p. 160–173, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.006>. Acesso em: 13 jul. 2019.

JOSHI, G.; NAITHANI, S.; VARSHNEY, V. K.; BISHT, S. S.; RANA, V. Potential use of waste paper for the synthesis of cyanoethyl cellulose: A cleaner production approach towards sustainable environment management. **Journal of Cleaner Production**, Dehradun, v. 142, p. 3759–3768, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.089>. Acesso em: 14 jan. 2019.

KERNI, L.; SINGH, S.; PATNAIK, A.; KUMAR, N. A review on natural fiber reinforced composites. **Materials Today: Proceedings**, Jammu, v. 28, p. 1616–1621, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.851>. Acesso em: 27 out. 2021.

KISS, P.; STADLBAUER, W.; BURGSTALLER, C.; ARCHODOULAKI, V.-M. Development of high-performance glass fibre-polypropylene composite laminates: Effect of fibre sizing type and coupling agent concentration on mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Wels, v. 138, p. 106056, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X20302955>. Acesso em: 25 out. 2021.

KOIVURANTA, E.; HIETALA, M.; ÄMMÄLÄ, A.; OKSMAN, K.; ILLIKAINEN, M. Improved durability of lignocellulose-polypropylene composites manufactured using twin-screw extrusion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oulu, v. 101, p. 265–272, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.024>. Acesso em: 25 fev. 2019.

KONG, Y.; HAY, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. **Polymer**, Birmingham, v. 43, n. 14, p. 3873–3878, 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102002355>. Acesso em: 28 ago. 2020.

KUMAR, P. S. S.; ALLAMRAJU, K. V. A review of natural fiber composites [Jute, Sisal, Kenaf]. **Materials Today: Proceedings**, Hyderabad, v. 18, p. 2556–2562, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.113>. Acesso em: 24 jan. 2020.

KUMAR, V.; PATHAK, P.; BHARDWAJ, N. K. Waste paper: An underutilized but promising source for nanocellulose mining. **Waste Management**, Yamuna Nagar, v. 102, p. 281–303, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.041>. Acesso em: 22 ago. 2020.

LAMIM-GUEDES, V. Desenvolvimento sustentável ou Sustentabilidade?. **Revista Educação Ambiental em Ação**, Novo Hamburgo, v. 52, 2015. Disponível em: <https://www.revistaes.org/artigo.php?idartigo=2047>. Acesso em: 27 jul. 2020.

LAMIM-GUEDES, V. Educação para a Sustentabilidade , Educação Ambiental , Educação Global ... qual educação queremos?. **Global Education Magazine**, São Paulo, v. 8, p. 52–55, 2014. Disponível em: <http://54.36.164.77/~elartepe/globaleducationmagazine.com/educacao-para-sustentabilidade-educacao-ambiental-educacao-global-qual-educacao-queremos/>. Acesso em: 27 jul. 2020.

LAMIM-GUEDES, V. Consciência negra, justiça ambiental e sustentabilidade. **Sustainability in Debate**, Brasília, v. 3, n. 2, p. 223–238, 2013. Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/sust/article/view/15525>. Acesso em: 3 ago. 2020.

LASSU. **Pilares da Sustentabilidade**. São Paulo: [s. n.], 2020. Disponível em: <http://lassu.usp.br/sustentabilidade/pilares-da-sustentabilidade>. Acesso em: 15 ago. 2020.

LEI, W.; FANG, C.; ZHOU, X.; LI, Y.; PU, M. Polyurethane elastomer composites reinforced with waste natural cellulosic fibers from office paper in thermal properties. **Carbohydrate polymers**, Xi'an, v. 197, n. June, p. 385–394, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.036>. Acesso em: 22 ago. 2020.

LEI, W.; FANG, C.; ZHOU, X.; YIN, Q.; PAN, S.; YANG, R.; LIU, D.; OUYANG, Y. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials. **Carbohydrate Polymers**, Xi'an, v. 181, n. September 2017, p. 376–385, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.059>. Acesso em: 22 ago. 2020.

LEI, W.; ZHOU, X.; FANG, C.; LI, Y.; SONG, Y.; WANG, C.; HUANG, Z. New approach to recycle office waste paper: Reinforcement for polyurethane with nano cellulose crystals extracted from waste paper. **Waste Management**, Xi'an, v. 95, p. 59–69, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.003>. Acesso em: 22 ago. 2020.

LI, Y.; JIA, S.; DU, S.; WANG, Y.; LV, L.; ZHANG, J. Improved properties of recycled polypropylene by introducing the long chain branched structure through reactive extrusion. **Waste Management**, Taiyuan, v. 76, p. 172–179, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.040>. Acesso em: 12 maio 2022.

LILA, M. K.; SINGHAL, A.; BANWAIT, S. S.; SINGH, I. A recyclability study of bagasse fiber reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, Uttarakhand, v. 152, p. 272–279, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.05.001>. Acesso em: 12 jun. 2019.

LIMA, P. D. M.; COLVERO, D. A.; GOMES, A. P.; WENZEL, H.; SCHALCH, V.; CIMPAN, C. Environmental assessment of existing and alternative options for management of municipal solid waste in Brazil. **Waste Management**, Aveiro, v. 78, p. 857–870, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.007>. Acesso em: 18 nov. 2019.

LONGHITANO, G. A.; NUNES, G. B.; CANDIDO, G.; DA SILVA, J. V. L. The role of 3D printing during COVID-19 pandemic: a review. **Progress in Additive Manufacturing**, Campinas, v. 6, n. 1, p. 19–37, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40964-020-00159-x>. Acesso em: 9 nov. 2021.

MAHFOUDH, A.; CLOUTIER, A.; RODRIGUE, D. Characterization of UHMWPE/wood composites produced via dry-blending and compression molding. **Polymer Composites**, Quebec, v. 34, n. 4, p. 510–516, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.22455>. Acesso em: 14 dez. 2022.

MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998. 1998. Disponível em: Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook. Acesso em: 27 jul. 2020.

MAT-SHAYUTI, M. S.; ABDULLAH, M. Z.; MEGAT-YUSOFF, P. S. M. Thermal properties and morphology of Polypropylene/Polycarbonate/Polypropylene-Graft-Maleic anhydride blends. **MATEC Web of Conferences**, Mara, v. 69, p. 03001, 2016. Disponível em: <http://www.matec-conferences.org/10.1051/matecconf/20166903001>. Acesso em: 27 jul. 2020.

MAZZANTI, V.; MOLLICA, F. A Review of Wood Polymer Composites Rheology and Its

Implications for Processing. **Polymers**, Ferrara, v. 12, n. 10, p. 2304, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/10/2304>. Acesso em: 14 dez. 2022.

MAZZANTI, V.; MOLLICA, F.; EL KISSI, N. Rheological and mechanical characterization of polypropylene-based wood plastic composites. **Polymer Composites**, Ferrara, v. 37, n. 12, p. 3460–3473, 2016. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.23546>. Acesso em: 14 dez. 2022.

MELHORAMENTOS. **Michaelis**. São Paulo: Editora Melhoramentos, 2020. Disponível em: <https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/sustentar/>. Acesso em: 14 set. 2020.

MÉNDEZ, A.; FIDALGO, J. M.; GUERRERO, F.; GASCÓ, G. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Madrid, v. 86, n. 1, p. 66–73, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237009000710>. Acesso em: 14 jan. 2019.

MIKULA, K.; SKRZYPCZAK, D.; IZYDORCZYK, G.; WARCHOŁ, J.; MOUSTAKAS, K.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. 3D printing filament as a second life of waste plastics—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Wrocław, v. 28, n. 10, p. 12321–12333, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11356-020-10657-8>. Acesso em: 21 out. 2021.

MIRÓN, V.; FERRÁNDIZ, S.; JUÁREZ, D.; MENGUAL, A. Manufacturing and characterization of 3D printer filament using tailoring materials. **Procedia Manufacturing**, Alcoi, v. 13, p. 888–894, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.151>. Acesso em: 12 maio 2022.

MORALES, M.; ATENCIO MARTINEZ, C.; MARANON, A.; HERNANDEZ, C.; MICHAUD, V.; PORRAS, A. Development and Characterization of Rice Husk and Recycled Polypropylene Composite Filaments for 3D Printing. **Polymers**, Bogotá, v. 13, n. 7, p. 1067, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/7/1067>. Acesso em: 21 out. 2021.

MORENO, D. D. P.; SARON, C. Low-density polyethylene waste/recycled wood composites. **Composite Structures**, Lorena, v. 176, p. 1152–1157, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822317306335>. Acesso em: 20 ago. 2020.

MOULD, S.; BARBAS, J.; MACHADO, A. V.; NÓBREGA, J. M.; COVAS, J. A. Measuring the rheological properties of polymer melts with on-line rotational rheometry. **Polymer Testing**, Guimarães, v. 30, n. 6, p. 602–610, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.05.002>. Acesso em: 14 jan. 2020.

NAIR, A. S.; AL-BATTASHI, H.; AL-AKZAWI, A.; ANNAMALAI, N.; GUJARATHI, A.; AL-BAHRY, S.; DHILLON, G. S.; SIVAKUMAR, N. Waste office paper: A potential feedstock for cellulase production by a novel strain *Bacillus velezensis* ASN1. **Waste Management**, Muscat, v. 79, p. 491–500, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.014>. Acesso em: 25 ago. 2020.

NGAOWTHONG, C.; BORŮVKA, M.; BĚHÁLEK, L.; LENFELD, P.; ŠVEC, M.; DANGTUNGEE, R.; SIENGCHIN, S.; RANGAPPA, S. M.; PARAMESWARANPILLAI, J.

Recycling of sisal fiber reinforced polypropylene and polylactic acid composites: Thermo-mechanical properties, morphology, and water absorption behavior. **Waste Management**, Bangkok, v. 97, p. 71–81, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X19304945>. Acesso em: 20 ago. 2020.

OLADAPO, B. I.; ISMAIL, S. O.; AFOLALU, T. D.; OLAWADE, D. B.; ZAHEDI, M. Review on 3D printing: Fight against COVID-19. **Materials Chemistry and Physics**, Leicester, v. 258, n. August 2020, p. 123943, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123943>. Acesso em: 9 nov. 2021.

OLIVEIRA, D. M. de; BOMFIM, A. S. C. de; BENINI, K. C. C. de C.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C.; RODRIGUE, D. Waste Paper as a Valuable Resource: An Overview of Recent Trends in the Polymeric Composites Field. **Polymers**, Guaratinguetá, v. 15, n. 2, p. 426, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/2/426>. Acesso em: 28 dez. 2022.

OMRANI, E.; MENEZES, P. L.; ROHATGI, P. K. State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, Milwaukee, v. 19, n. 2, p. 717–736, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jestch.2015.10.007>. Acesso em: 25 out. 2019.

ONU. **Organização das Nações Unidas Brasil**. Brasília: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/>. Acesso em: 14 ago. 2020.

ORUE, A.; SANTAMARIA-ECHART, A.; ECEIZA, A.; PEÑA-RODRIGUEZ, C.; ARBELAIZ, A. Office waste paper as cellulose nanocrystal source. **Journal of Applied Polymer Science**, Donostia-San Sebastian, v. 134, n. 35, p. 45257, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.45257>. Acesso em: 18 jan. 2020.

PAIK, P.; KAR, K. K. Kinetics of thermal degradation and estimation of lifetime for polypropylene particles: Effects of particle size. **Polymer Degradation and Stability**, Kanpur, v. 93, n. 1, p. 24–35, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007003345>. Acesso em: 20 nov. 2020.

PARANDOUSH, P.; LIN, D. A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. **Composite Structures**, Manhattan, v. 182, p. 36–53, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>. Acesso em: 25 out. 2019.

PENSAMENTOVERDE. **Impactos que a qualidade de um simples copo descartável pode causar no consumo, no meio ambiente e no seu bolso**. São Paulo: [s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.pensamentoverde.com.br/wecycle/impactos-que-a-qualidade-de-um-simples-copo-descartavel-pode-causar-no-consumo-no-meio-ambiente-e-no-seu-bolso/>. Acesso em: 14 jan. 2019.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. de F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. de C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites : a review. **Polimeros**, Fortaleza, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1722>. Acesso em: 25 out. 2019.

PERVAIZ, S.; QURESHI, T. A.; KASHWANI, G.; KANNAN, S. 3D Printing of Fiber-Reinforced Plastic Composites Using Fused Deposition Modeling: A Status Review. **Materials**, Dubai, v. 14, n. 16, p. 4520, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/16/4520>. Acesso em: 9 nov. 2021.

PIVNENKO, K.; ERIKSEN, M. K.; MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A.; ERIKSSON, E.; ASTRUP, T. F. Recycling of plastic waste: Presence of phthalates in plastics from households and industry. **Waste Management**, Lyngby, v. 54, p. 44–52, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.05.014>. Acesso em: 25 out. 2019.

PIXABAY. **Banco de imagens**. Munchen: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://pixabay.com/pt/>. Acesso em: 14 jul. 2020.

POLLINE, M.; MUTUA, J. M.; MBUYA, T. O.; ERNEST, K. Recipe Development and Mechanical Characterization of Carbon Fibre Reinforced Recycled Polypropylene 3D Printing Filament. **Open Journal of Composite Materials**, Nairobi, v. 11, n. 03, p. 47–61, 2021. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/doi.aspx?doi=10.4236/ojcm.2021.113005>. Acesso em: 31 dez. 2022.

QIAO, X.; ZHANG, Yong; ZHANG, Yinxi. Ink-Eliminated Paper Sludge Flour as Filler for Polypropylene. **Polymers and Polymer Composites**, Shanghai, v. 11, n. 4, p. 321–326, 2003. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/096739110301100407>. Acesso em: 27 out. 2021.

QIAO, X.; ZHANG, Yong; ZHANG, Yinxi; ZHU, Y. Ink-eliminated waste paper sludge flour-filled polypropylene composites with different coupling agent treatments. **Journal of Applied Polymer Science**, Shanghai, v. 89, n. 2, p. 513–520, 2003. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12281>. Acesso em: 27 out. 2021.

R.A. LYNGBY; J. WILM; E.R. EIRÍKSSON; J.B. NIELSEN; J.N. JENSEN; H. AANÆS; D.B. PEDERSEN. In-line 3D print failure detection using computer vision. **Euspen**, Lyngby, n. October, 2017. Disponível em: <https://www.euspen.eu/knowledge-base/AM17133.pdf>. Acesso em: 1 dez. 2022.

RAGAERT, K.; HUYSVELD, S.; VYNCKE, G.; HUBO, S.; VEELAERT, L.; DEWULF, J.; DU BOIS, E. Design from recycling: A complex mixed plastic waste case study. **Resources, Conservation and Recycling**, Ghent, v. 155, n. March 2019, p. 104646, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104646>. Acesso em: 24 jan. 2020.

RAJASEKARAN, D.; MAJI, P. K. Recycling of plastic wastes with poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymer as compatibilizer and their conversion into high-end product. **Waste Management**, Saharanpur, v. 74, p. 135–143, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.018>. Acesso em: 25 out. 2019.

RATNAKUMAR, A.; RATHNAYAKE, W. S. M.; KARUNANAYAKE, L.; SAMARASEKARA, A. M. P. B.; AMARASINGHE, D. A. S. Microcrystalline Cellulose as Reinforcing Agents for Polypropylene Composites. **Tropical Agricultural Research**, Moratuwa, v. 31, n. 3, p. 106, 2020. Disponível em: <https://tar.sljol.info/article/10.4038/tar.v31i3.8401/>. Acesso em: 29 dez. 2022.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion 5E**. 5. ed. Cincinnati: Hanser, 2014. 2014. Disponível em: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/pdf/10.3139/9781569905395.fm>. Acesso em: 18 jan. 2020.

RIBEIRO, L. S.; ÓRFÃO, J. J. de M.; PEREIRA, M. F. R. Direct catalytic production of sorbitol from waste cellulosic materials. **Bioresource Technology**, Porto, v. 232, p. 152–158, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417301153>. Acesso em: 18 jan. 2021.

SAIKRISHNAN, S.; JUBINVILLE, D.; TZOGANAKIS, C.; MEKONNEN, T. H. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling. **Polymer Degradation and Stability**, Ontario, v. 182, p. 109390, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390>. Acesso em: 23 maio 2022.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; PEREJÓN, A.; CRIADO, J. M. Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway. **Polymer Degradation and Stability**, Sevilla, v. 94, n. 11, p. 2079–2085, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009002481>. Acesso em: 18 jan. 2020.

SANCHEZ, F. A. C.; BOUDAUD, H.; CAMARGO, M.; PEARCE, J. M. Plastic recycling in additive manufacturing: A systematic literature review and opportunities for the circular economy. **Journal of Cleaner Production**, Houghton, v. 264, p. 121602, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121602>. Acesso em: 9 nov. 2021.

SANGUANWONG, A.; PAVASANT, P.; JARUNGLUMLERT, T.; NAKAGAWA, K.; FLOOD, A.; PROMMUAK, C. Hydrophobic cellulose aerogel from waste napkin paper for oil sorption applications. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, Rayong, v. 35, n. 1, p. 137–147, 2020. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/npprj-2018-0075/html>. Acesso em: 25 out. 2021.

SANJAY, M. R.; MADHU, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: a comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, Belagavi, v. 172, p. 566–581, 2017. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617323946>. Acesso em: 25 out. 2019.

SAUERBRUNN, S.; GILL, P. **Decomposition Kinetics Using TGA (by TA Instruments)**. New Castle: [s. n.], 1992.

SCHOLZ, I.; BRANDI, C. The G20 and the 2030 Agenda for Sustainable Development. In: **ECONOMICS OF G20**. Ontario: [s. n.], 2020. v. 2, p. 117–133. Disponível em: https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811214776_0005. Acesso em: 11 nov. 2021.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 2006.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An Empirical Method for

Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, New Orleans, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051755902901003>. Acesso em: 14 jan. 2019.

SERRANO, A.; ESPINACH, F. X.; TRESSERRAS, J.; PELLICER, N.; ALCALA, M.; MUTJE, P. Study on the technical feasibility of replacing glass fibers by old newspaper recycled fibers as polypropylene reinforcement. **Journal of Cleaner Production**, Girona, v. 65, p. 489–496, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.003>. Acesso em: 27 out. 2021.

SFARRA, S.; PERILLI, S.; AMBROSINI, D.; PAOLETTI, D.; NARDI, I.; DE RUBEIS, T.; SANTULLI, C. A proposal of a new material for greenhouses on the basis of numerical, optical, thermal and mechanical approaches. **Construction and Building Materials**, Monteluco di Roio, v. 155, n. 1, p. 332–347, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817316628>. Acesso em: 28 dez. 2022.

SHULGA, E.; KARAMOV, R.; S. SERGEICHEV, I.; D. KONEV, S.; I. SHURYGINA, L.; S. AKHATOV, I.; D. SHANDAKOV, S.; G. NASIBULIN, A. Fused Filament Fabricated Polypropylene Composite Reinforced by Aligned Glass Fibers. **Materials**, Moscow, v. 13, n. 16, p. 3442, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/16/3442>. Acesso em: 25 out. 2021.

SINGH, B.; KUMAR, R.; CHOCHAN, J. S. Polymer matrix composites in 3D printing: A state of art review. **Materials Today: Proceedings**, Mohali, v. 33, p. 1562–1567, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.335>. Acesso em: 9 nov. 2021.

SPICKER, C.; RUDOLPH, N.; KÜHNERT, I.; AUMNATE, C. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene. **Food Packaging and Shelf Life**, Madison, v. 19, n. January, p. 174–183, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.01.002>. Acesso em: 27 out. 2021.

SRIDHAR, V.; PARK, H. Extraction of Microfibrillar Cellulose From Waste Paper by NaOH/Urethane Aqueous System and Its Utility in Removal of Lead from Contaminated Water. **Materials**, Busan, v. 13, n. 12, p. 2850, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/12/2850>. Acesso em: 22 ago. 2020.

STOOF, D.; PICKERING, K. Sustainable composite fused deposition modelling filament using recycled pre-consumer polypropylene. **Composites Part B: Engineering**, Hamilton, v. 135, n. June 2017, p. 110–118, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.005>. Acesso em: 14 jul. 2019.

SURYADIANSYAH; ISMAIL, H.; AZHARI, B. Waste Paper Filled Polypropylene Composites: the Comparison Effect of Ethylene Diamine Dilaureate as a New Compatibilizer with Maleic Anhydride Polypropylene. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Nibong Tebal, v. 26, n. 1, p. 51–67, 2007. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0731684407069953>. Acesso em: 23 maio 2021.

TADMOURT, W.; KHIARI, K.; BOULAL, A.; TARABET, L. Waste paper valorization for bioethanol production: Pretreatment and acid hydrolysis optimization. **Energy Sources, Part**

A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Adrar, p. 1–20, 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15567036.2020.1815908>. Acesso em: 25 out. 2021.

TAJVIDI, M.; EBRAHIMI, G. Water uptake and mechanical characteristics of natural filler–polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Tehran, v. 88, n. 4, p. 941–946, 2003. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.12029>. Acesso em: 29 dez. 2022.

TAN, L. J.; ZHU, W.; ZHOU, K. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. **Advanced Functional Materials**, Singapore, v. 30, n. 43, p. 2003062, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.202003062>. Acesso em: 9 nov. 2021.

TAO, Y.; LIU, M.; HAN, W.; LI, P. Waste office paper filled polylactic acid composite filaments for 3D printing. **Composites Part B: Engineering**, Jinan, v. 221, p. 108998, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836821003863>. Acesso em: 25 out. 2021.

TAPPER, R. J.; LONGANA, M. L.; YU, H.; HAMERTON, I.; POTTER, K. D. Development of a closed-loop recycling process for discontinuous carbon fibre polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, Bristol, v. 146, n. March, p. 222–231, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.048>. Acesso em: 27 ago. 2020.

TECHAWINYUTHAM, L.; FRICK, A.; SIENGCHIN, S. Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAGPP)/Coconut Fiber Composites. **Advances in Mechanical Engineering**, Bangkok, v. 8, n. 5, p. 168781401664544, 2016. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/1687814016645446>. Acesso em: 25 fev. 2019.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K. Review: Raw Natural Fiber–Based Polymer Composites. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, Washington, v. 19, n. 3, p. 256–271, 2014. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/1023666X.2014.880016>. Acesso em: 3 ago. 2020.

UNEP. SINGLE-USE PLASTICS: A Roadmap for Sustainability. **United Nations Environment Programme**, Osaka, p. 90, 2018. Disponível em: <https://www.unep.org/resources/report/single-use-plastics-roadmap-sustainability>. Acesso em: 27 abr. 2020.

UNEP. **UN Environment Programme**. Nairobi: [s. n.], 2020. Disponível em: <https://www.unenvironment.org/>. Acesso em: 14 ago. 2020.

UNITED NATIONS. Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development. **United Nations**, New York, p. 40, 2018. Disponível em: <https://sdgs.un.org/2030agenda>. Acesso em: 18 maio 2020.

VAN, L.; ABDUL HAMID, N.; AHMAD, M. F.; AHMAD, A. N. A.; RUSLAN, R.; MUHAMAD TAMYEZ, P. F. Factors of Single Use Plastic Reduction Behavioral Intention. **Emerging Science Journal**, Johor, v. 5, n. 3, p. 269–278, 2021. Disponível em:

<https://www.ijournalse.org/index.php/ESJ/article/view/495>. Acesso em: 25 out. 2021.

VIDAKIS, N.; PETOUSIS, M.; TZOUNIS, L.; MANIADI, A.; VELIDAKIS, E.; MOUNTAKIS, N.; PAPAGEORGIOU, D.; LIEBSCHER, M.; MECHTCHERINE, V. Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Processes. **Sustainability**, Heraklion Crete, v. 13, n. 1, p. 159, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/1/159>. Acesso em: 25 out. 2021.

VIGNESHWARAN, S.; SUNDARAKANNAN, R.; JOHN, K. M.; JOEL JOHNSON, R. D.; PRASATH, K. A.; AJITH, S.; ARUMUGAPRABU, V.; UTHAYAKUMAR, M. Recent advancement in the natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, Krishnankoil, v. 277, p. 124109, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620341548>. Acesso em: 27 out. 2021.

VONES, K.; ALLAN, D.; LAMBERT, I.; VETTESE, S. 3D-printing ‘Ocean plastic’—Fostering childrens’ engagement with sustainability. **Materials Today Communications**, Edinburgh, v. 16, n. June 2017, p. 56–59, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.04.001>. Acesso em: 18 jun. 2019.

WANG, X.; JIANG, M.; ZHOU, Z.; GOU, J.; HUI, D. 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, Orlando, v. 110, p. 442–458, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>. Acesso em: 7 abr. 2022.

XIAOLIN, Z.; XIANGFENG, B.; RUMIN, W. Study on Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Wastepaper Fibre/Recycled Polypropylene Composites. **Polymers and Polymer Composites**, Xi'an, v. 21, n. 6, p. 395–402, 2013. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/096739111302100608>. Acesso em: 23 maio 2022.

XU, W.; PRANOVICH, A.; UPPSTU, P.; WANG, X.; KRONLUND, D.; HEMMING, J.; ÖBLOM, H.; MORITZ, N.; PREIS, M.; SANDLER, N.; WILLFÖR, S.; XU, C. Novel biorenewable composite of wood polysaccharide and polylactic acid for three dimensional printing. **Carbohydrate Polymers**, Turku, v. 187, n. August 2017, p. 51–58, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.069>. Acesso em: 7 out. 2021.

YIGA, V. A.; PAGEL, S.; LUBWAMA, M.; EPPLE, S.; OLUPOT, P. W.; BONTEN, C. Development of fiber-reinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: Mechanical and thermal properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, Kampala, v. 33, n. 9, p. 1269–1291, 2020. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0892705718823255>. Acesso em: 20 jun. 2021.

YU, H.; XU, Y.; NI, Y.; WU, Q.; LIU, S.; LI, L.; YU, S.; JI, Z. Enhanced enzymatic hydrolysis of cellulose from waste paper fibers by cationic polymers addition. **Carbohydrate Polymers**, Qingdao, v. 200, n. April, p. 248–254, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861718308713>. Acesso em: 25 ago. 2020.

YUAN, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, X. Maleated polypropylene as a coupling agent for polypropylene-waste newspaper flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Shanghai, v. 71, n. 2, p. 333–337, 1999. Disponível em:

[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990110\)71:2%3C333::AID-APP17%3E3.0.CO;2-Q](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1097-4628(19990110)71:2%3C333::AID-APP17%3E3.0.CO;2-Q). Acesso em: 14 jan. 2019.

ZANDER, N. E.; GILLAN, M.; BURCKHARD, Z.; GARDEA, F. Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials. **Additive Manufacturing**, Aberdeen, v. 25, n. November 2018, p. 122–130, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860418307802?dgcid=raven_sd_aip_email. Acesso em: 26 abr. 2022.

ZANDER, N. E.; PARK, J. H.; BOELTER, Z. R.; GILLAN, M. A. Recycled Cellulose Polypropylene Composite Feedstocks for Material Extrusion Additive Manufacturing. **ACS Omega**, Aberdeen, v. 4, n. 9, p. 13879–13888, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b01564>. Acesso em: 26 abr. 2022.

ZHANG, X.; LI, S.; XU, C.; LI, J.; WANG, Z. Study on the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/office waste paper fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Xi'an, v. 137, n. 45, p. 49390, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.49390>. Acesso em: 25 out. 2021.

ZHENG, B.; HU, C.; GUAN, L.; GU, J.; GUO, H.; ZHANG, W. Structural Characterization and Analysis of High-Strength Laminated Composites from Recycled Newspaper and HDPE. **Polymers**, Guangzhou, v. 11, n. 8, p. 1311, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/8/1311>. Acesso em: 28 dez. 2022.

ZHOU, Y.; FAN, M.; CHEN, L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: an overview. **Composites Part B: Engineering**, Fuzhou, v. 101, p. 31–45, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>. Acesso em: 9 nov. 2021.

ZINDANI, D.; KUMAR, K. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. **International Journal of Lightweight Materials and Manufacture**, Silchar, v. 2, n. 4, p. 267–278, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2019.08.004>. Acesso em: 30 abr. 2022.

ZULKIFLI, N. I.; SAMAT, N.; ANUAR, H.; ZAINUDDIN, N. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites. **Materials and Design**, Kuala Lumpur, v. 69, p. 114–123, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.053>. Acesso em: 18 jun. 2020.

ANEXO A – Ficha técnica do produto comercial adquirido na forma de filamento para impressão 3D (FL100PP Braskem)



FL100PP

FL100PP é um filamento de polipropileno com inerente baixa densidade, alta resistência à fadiga e à umidade para uso em Fabricação com Filamento Fundido (FFF).

Este filamento fornece um equilíbrio de força e resistência ao impacto, permitindo a produção de peças estanques à água, leves e resistentes à produtos químicos.

Configurações recomendadas de impressão

Parâmetro	Unidades	Faixa
Temperatura de Extrusão	°C	220 – 230
*Temperatura de mesa recomendada / Substrato	°C / Tipo	60– 80 / Cola líquida para adesão de PP (solúvel em água)
** Temperatura de mesa alternativa / Substrato	°C / Tipo	20– 40 / Spray adesivo
Velocidade de impressão (Primeira Camada)	mm/s	35 – 65 (60% velocidade)
Resfriamento (Primeira Camada)	%	50 – 100 [0]
Multiplicador de Extrusão	–	0,90 – 1,10
Percentual de Overlap	%	20 – 40
Brim	Camadas	≥ 5
Raft Air Gap	mm	0,1

* Recomenda-se a utilização de uma cola líquida para adesão especialmente desenvolvida para filamentos de polipropileno.

** Métodos tradicionais de adesão na mesa utilizados em impressões de PLA e ABS (fit crepe, spray para cabelo e cola bastão) não fornecerão adesão adequada para filamento de PP.

Propriedades de peças impressas

Parâmetro	Método	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,91
Resistência à Tração no Escamento*	D 638	MPa	16
Alongamento no Escamento *	Q	%	12
Módulo de Young *	D 638	MPa	1470
Módulo de Flexão *	D 790	MPa	850
Resistência ao Impacto Charpy (23°C)*	ISO 179	kJ/m ²	135
Temperatura de Deflexão Térmica (0,455 MPa)	D 648	°C	90
Temperatura de Amolecimento Vicat (10 N)	D 1525	°C	140

Observação: Propriedades obtidas usando amostras de teste impressas em direção X-Y nas seguintes condições: temperatura de impressão 220°C, temperatura de mesa 20°C, velocidade 4000 mm/min, 75% de preenchimento em grade (45°), 3 camadas de perímetro, nozle de 0,35 mm e altura de camada de 0,15 mm.

Observações finais

- Os valores constantes neste documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS: 80-05-7) em sua composição.
- Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a RISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9010-79-1.
- Em caso de dúvidas na utilização ou para informações regulatórias do produto, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.

A Braskem não garante as condições de impressão. Estas representam valores estimados com base em métodos de testes internos. As propriedades de peças impressas podem variar de acordo com as condições de impressão e equipamento utilizados.

Fonte: Site da [Braskem](https://braskem.com) - Filamentos para Impressão 3D.