

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Ingrid Amélia Dos Santos Matusinho

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BASEADOS EM POLIPROPILENO
RECICLADO E DERIVADOS DE PAPEL**

Belo Horizonte (MG)

2020

Ingrid Amélia Dos Santos Matusinho

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BASEADOS EM POLIPROPILENO
RECICLADO E DERIVADOS DE PAPEL**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel
em Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof.^a Dr.^a Patrícia
Santiago de Oliveira Patrício**

**CEFET-MG
Belo Horizonte (MG)**

2020

Ingrid Amélia Dos Santos Matusinho

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS BASEADOS EM POLIPROPILENO
RECICLADO E DERIVADOS DE PAPEL**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 11 de novembro de 2020

**Prof.^a Dr.^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
(Orientadora – CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado
(Avaliador - CEFET-MG)**

**Prof. Me. Ítalo Rocha Coura
(Avaliador – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus pela minha vida, saúde e por ter me dado força para chegar até aqui.

A minha família, em especial aos meus pais, Márcio Antônio e Sônia Regina, minhas irmãs, Cintia Emanuele e Marcela Dos Santos, por sempre me incentivarem a estudar e trilharem juntas comigo este caminho me apoiando e me dando forças.

Ao meu namorado André Corrêa, pelo seu apoio, companheirismo, amor e paciência que foram fundamentais nessa reta final.

A minha orientadora, a professora Dra. Patrícia S. O. Patrício por ter me instruído nessa etapa compartilhando seu conhecimento e por ter aceitado me orientar.

Aos meus colegas de laboratório pelo compartilhamento de conhecimento e auxílio na utilização de equipamentos.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite de avaliar o trabalho.

A todos que fizeram parte da minha trajetória e me ajudaram a chegar até aqui, meus eternos agradecimentos.

RESUMO

MATUSINHO, I. A. S.; PATRÍCIO, P. S. O. Desenvolvimento de materiais baseados em polipropileno e derivados de papel

O Banco Central do Brasil emite anualmente bilhões de cédulas monetárias, além da emissão, a instituição é encarregada pelo gerenciamento e saneamento do meio circulante, ou seja, é seu dever manter o dinheiro em circulação com boas condições de uso por meio do recolhimento e retirando de fluxo os que se apresentarem inadequados à circulação. Antigamente, realizava-se a incineração das cédulas recolhidas, porém, nos dias atuais o Banco destrói diariamente, de forma mecanizada, milhares de cédulas que não se apresentam adequadas para circulação, à consequência disso, é a geração de um grande aporte de detritos. Conforme proposto em Lei, também é de sua responsabilidade a gestão adequada de seus resíduos. Nesta circunstância, em decorrência da crescente preocupação com o gerenciamento dos resíduos sólidos, o presente trabalho propôs um método eficiente de recuperação dos mesmos. Baseado na elaboração de compósitos poliméricos utilizando os resíduos de cédula monetária como carga. As cédulas monetárias são impressas em papel fiduciário, que apresentam em sua composição fibras de algodão, tendo a celulose como seu maior composto. A incorporação de fibras naturais como carga de reforço em termoplásticos é bastante utilizada, sendo assim, os resíduos de cédula podem ser utilizada como uma alternativa de carga para estes polímeros. Desenvolveram-se compósitos, tendo como matriz polimérica o polipropileno reciclado, e como carga, os resíduos de cédulas monetárias. A produção foi realizada pela homogeneização da mistura, matriz e carga nas concentrações de 10, 20 e 30% em massa dos resíduos empregando-se uma máquina homogeneizadora de Laboratório, em seguida, o material foi triturado em um moinho de facas para promover uma maior agregação. A avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e estruturais foi realizada pela caracterização por Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Ensaio de tração, Ensaio de intemperismo acelerado e teste de molhabilidade. De acordo com os resultados obtidos à incorporação de resíduos de cédulas monetárias como carga ao polipropileno reciclado proporcionou ao polímero melhores propriedades mecânicas frente ao intemperismo. Os compósitos apresentaram maiores valores do módulo de *Young* e máximo de resistência à tração em relação à matriz pura submetida às mesmas condições. Sendo assim, a carga promoveu um aumento de sua estabilidade à degradação quando expostos ao intemperismo. Além disso, a incorporação de carga na concentração de 10% m/m proporcionou um aumento do módulo de *Young* do compósito em relação à matriz exposta e não exposta ao intemperismo. Em relação às propriedades térmicas dos materiais a incorporação dos resíduos levou a redução da estabilidade térmica dos compósitos quando comparado a matriz polimérica.

Palavras-chave: Resíduos de cédula monetária. Polipropileno reciclado. Compósitos.

ABSTRACT

MATUSINHO, I. A. S.; PATRÍCIO, P. S. O. Development of materials based in polypropylene and paper derivatives

The Central Bank of Brazil issues billions of banknotes annually, besides that the institution is in charge of the management and sanitation of this environment, that is, it is the Bank's obligation to keep the circulating notes in good conditions by collecting and taking out the money flow that is not suitable for circulation. In the past, it was common to incinerate the collected notes, but nowadays the Bank destroys each day, in a mechanic form, thousands of notes which are not suitable for circulation. The consequence is the generation of a large amount of waste. As proposed by law, it is also the Bank's responsibility to adequately manage this waste. In these circumstances, as a result of the growing concern with the management of the solid residues, the present work aims to propose an efficient method to recover this waste. This method is based on the elaboration of the polymeric composites by using the notes residues as filler contents. The banknotes are printed in fiduciary paper, which has cotton fibers in its composition, with cellulose as the biggest compound. The incorporation of natural fibers as reinforcement fillers in thermoplastic is quite common. With that said, the notes waste can be used as an alternative of filler content for these polymers. Some composites were developed by using recycled polypropylene as the polymeric matrix, and the banknotes residues as filler contents. The production was carried out by the homogenization of the mixture, matrix and filler content in concentrations of 10, 20 and 30% in mass of the residues, using a laboratory homogenizing machine. Then, the material was crushed in a knife mill to promote a greater homogenization. The assessment of the mechanical, thermal and structural properties was carried out through the characterization by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), tensile test, accelerated weathering test and wettability testing system. According to the results, the incorporation of banknotes residues as filler contents to recycled polypropylene provided the polymer better mechanical properties against weathering. The composites presented bigger *Young's* modulus values and maximum resistance against traction when compared to the pure matrix submitted to the same conditions. Therefore, the filler content promoted an increase of its stability against degradation when exposed to weathering. Furthermore, the incorporation of filler contents at a concentration of 10% w/w provided an increase of the composite *Young's* modulus in relation to the matrix exposed and non-exposed to weathering. Regarding the thermal properties of the material, the incorporation of the residues led to a reduction of the composites thermal stability when compared to the polymeric matrix.

Keywords: Banknotes residues. Recycled polypropylene. Composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da unidade de repetição do polipropileno.	3
Figura 2 – Representação esquemática dos arranjos táticos polipropileno.	4
Figura 3 – Representação esquemática da quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno. 5	
Figura 4 – Representação dos mecanismos de propagação por meio da reticulação e pela cisão- β em polipropileno.	6
Figura 5 – Representação da degradação termo-oxidativa do polipropileno.	6
Figura 6 – Elementos fluorescentes cédula da Segunda Família do Real.	11
Figura 7 – Fluxograma mostrando a classificação dos Materiais Compósitos	14
Figura 8 – Pellets de polipropileno reciclado comercial e Resíduos de cédula monetária.	17
Figura 9 - Homogeneizador de Laboratório (Drais).....	17
Figura 10– Materiais obtidos pela mistura (carga e matriz) e da matriz pura processadas no homogeneizador.	18
Figura 11 - Moinho de facas.	18
Figura 12 - Prensa hidráulica com aquecimento.	19
Figura 13 - Corpos de prova confeccionados.....	19
Figura 14 - Analisador Térmico DTG-60 marca Shimadzu.....	20
Figura 15 - Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier.....	20
Figura 16 - DSC-6000.....	21
Figura 17 - Aparato teste de molhabilidade.	21
Figura 18 - Equipamento de intemperismo acelerado.....	22
Figura 19 - Máquina universal de ensaios.....	22
Figura 20 - Fotografia do material obtido após a etapa de trituração.....	23
Figura 21 - Espectros e absorção na região do Infravermelho para os resíduos de cédula monetária.....	24
Figura 22 - Representação esquemática da unidade de repetição da molécula de celulose.	24
Figura 23 - Representação das Cédulas monetárias de R\$10,00, R\$50,00 e da Faixa holográfica presentes na cédula de 50 reais.	25
Figura 24 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos resíduos de cédulas monetárias (R\$10,00; R\$50,00 e faixa holográfica).	26
Figura 25. Espectro de absorção na região do Infravermelho do polipropileno reciclado.....	27
Figura 26 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos compósitos, resíduos de cédula e do PPR.	28
Figura 27- Curvas de TGA e DTG obtidas para as amostras da matriz pura, resíduos de cédula monetária e dos compósitos.	29

Figura 28 - Curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do resfriamento 250 a 25°C e aquecimento 25 a 250 °C para as amostras: PPR, PPR-C10%, PPR-C20% e PPR-C30%	31
Figura 29. Curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aquecimento 25 °C à 250 °C para as amostras: PPR, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.	34
Figura 30 - Fotografia da gota de água sobre as superfícies da matriz e dos compósitos.....	35
Figura 31. Valores médios do ângulo de contato em relação à incorporação.	36
Figura 32 - Curvas de deformação representativa para os materiais expostos ao intemperismo e para o PPRS não exposto.	37
Figura 33 - Valores médios da tensão máxima à tração obtida a partir das curvas de ensaio de tração.....	38
Figura 34 - Valores médios do módulo de Young obtidos a partir das curvas de ensaio de tração dos materiais.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Nomenclatura e teores de resíduos de cédula monetária em cada material.	18
Tabela 2. Atribuições de bandas as cédulas monetárias.....	26
Tabela 3 – Atribuições de bandas características do polipropileno reciclado identificadas nos compósitos.....	28
Tabela 4 - Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TG).	30
Tabela 5 - Dados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial: PPR, PPR-C10%, PPR-C20% e PPR-C30%.....	32
Tabela 6. Grau de cristalinidade (X_c) dos compósitos.	35
Tabela 7 – Valores dos ângulos de contato da matriz e dos compósitos.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
BCB	Banco Central do Brasil
CM	Cédulas monetárias
CMB	Casa da Moeda Brasil
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
MPa	Megapascal
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PP _i	Polipropileno isotático
PPR	Polipropileno reciclado comercial
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato
\approx	Aproximadamente
B	Beta
ΔH	Calor de fusão
\$	Cifrão
δ	Deformação angular
v_{assim}	Estiramento assimétrico
v_{sim}	Estiramento simétrico
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
J. g ⁻¹	Joule por grama
H	Horas
=	Igual
\pm	Mais ou menos
μl	Micrôlitros
mL	Mililitros
mg	Miligramas
mm	Milímetros
Min	Minutos
nm	Nanômetros
%	Percentual
Kgf	Quilograma Força
rpm	Rotações por minuto
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
ΔH°	Valor de referência do calor de fusão para material com 100% de cristalinidade
Δm	Variação de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Polipropileno.....	3
2.1.1	Breve histórico.....	3
2.1.2	Características e propriedades do PP.....	3
2.1.3	Processo de degradação.....	5
2.1.4	Resíduos de PP.....	8
2.1.5	Aplicações.....	9
2.2	Cédulas monetárias.....	10
2.3	Compósitos poliméricos com fibras naturais.....	14
3	METODOLOGIA.....	17
3.1	Materiais.....	17
3.2	Elaboração dos compósitos.....	17
3.3	Confecção dos corpos-de-prova.....	19
3.4	Caracterizações.....	20
3.4.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	20
3.4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	20
3.4.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	21
3.4.4	Teste de molhabilidade.....	21
3.4.5	Ensaio de intemperismo acelerado.....	22
3.4.6	Ensaio de tração.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	23
4.1	Elaboração dos compósitos.....	23
4.2	Caracterização da matriz, da carga e dos materiais compósitos.....	23

4.2.1	Espectroscopia na região do Infravermelho	23
4.2.2	Termogravimetria	29
4.2.3	Análise DSC	31
4.2.4	Grau de cristalinidade	34
4.2.5	Molhabilidade	35
4.2.6	Ensaio mecânico	37
5	CONCLUSÃO	42
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
	APÊNDICE	49
	APÊNDICE A – Curvas de termogravimetria derivativa (DTG)	49
	APÊNDICE B – Curvas tensão x deformação obtidas dos ensaios de Tração	51
	APÊNDICE C - Tratamento estatístico dos dados das curvas de deformação do ensaio mecânico	53

1 INTRODUÇÃO

As cédulas monetárias do real são emitidas pelo Banco Central do Brasil e detém um curto período de vida útil, apresentando um prazo de uso até que se tornem inadequadas à circulação devida suas más condições. Além da emissão e monitoramento, a instituição é encarregada pela atividade de saneamento do meio circulante, visando manter o dinheiro em circulação com boas condições de uso assumindo assim, responsabilidade com os resíduos gerados.

Essa atividade é exigida pela Lei nº 12.305/10 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo princípios e diretrizes relacionadas à gestão e ao gerenciamento de resíduos sólidos, assim como, às responsabilidades dos geradores, do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis a disposição final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos (BRASIL, 2010, p.1).

São recolhidas por ano milhões de cédulas monetárias pela rede bancária. Após recolhimento as cédulas são analisadas pelo Banco Central e as que não se apresentam em boas condições de circulação são destruídas. Antigamente a destruição era realizada pela incineração das mesmas, porém esta técnica tornou-se inadequada por propiciar a liberação de resíduos tóxicos ao ambiente, atualmente elas são trituradas e compactadas, conseqüentemente, há um grande acúmulo de resíduos sem direcionamento específico (BCB b, 2019).

Neste contexto, devido a crescente preocupação com a gestão de resíduos sólidos e ao enorme impacto ambiental por eles gerado, torna-se necessário a realização de estudos e aperfeiçoamentos de processos que sejam eficientes na recuperação ou reutilização dos resíduos de cédulas monetárias. Considerando-se que as cédulas monetárias são confeccionadas por papel de fibras de algodão revestidas por uma resina polimérica, uma possibilidade de destinação efetiva para esse resíduo é a sua utilização como cargas de preenchimento ou reforço para a produção de compósitos poliméricos (OLIVEIRA, 2017; PATRÍCIO; MATUSINHO, 2019).

Tendo em vista que a reciclagem do polipropileno a partir de processamento, submetido a vários ciclos térmicos degrada suas propriedades mecânicas e térmicas, em consequência às suas elevadas temperaturas de processamento. A elaboração de compósitos é uma alternativa para a demanda por melhores propriedades, sendo que a incorporação de fibras de celulose é utilizada como carga de reforço para diferentes polímeros.

Além disso, o polipropileno apresenta ampla aplicação, podendo ser utilizado tanto no processo de extrusão como na moldagem por injeção e agrega grandes possibilidades de ser reforçado com fibras sintéticas ou naturais para a confecção de itens duráveis, que necessitam de alta resistência mecânica (CALISTER; RETHWISCH, 2012; FILHO, 2017).

Dentro dessa perspectiva com o intuito de evitar o acúmulo dos resíduos de cédulas monetárias o presente trabalho tem como finalidade a aplicação de polímeros no desenvolvimento de uma metodologia fundamentada na recuperação de resíduos de cédulas monetária, notas de dinheiro, baseada no campo de materiais poliméricos, do tipo compósitos de matriz polimérica e cargas. Por meio da elaboração de compósitos, tendo como matriz polimérica o polipropileno reciclado, e como carga, os resíduos de cédulas monetárias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polipropileno

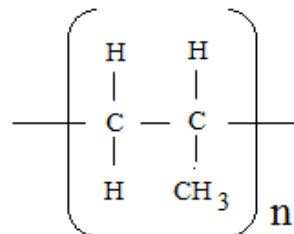
2.1.1 Breve histórico

Em meados da década de 1950, Karl Ziegler, desenvolveu catalisadores organometálicos que foram empregues por Giulio Natta na produção de polímeros estereoregulares, introduzindo assim, a polimerização estereoespecífica por meio da síntese do polipropileno isotático. Até aquele momento, o polipropileno só havia sido produzido em seu arranjo atático, um polímero de aspecto pastoso com poucas aplicações industriais. O novo produto obtido um material sólido, inseriu a aplicação da síntese estereoespecífica, possibilitando assim, a síntese de estruturas químicas de forma controlada. Em 1963 Ziegler e Natta dividiram Prêmio Nobel de Química, concedido pelas descobertas de um novo campo da química macromolecular, a polimerização estereoespecífica (CANEVAROLO, 2006; VINCI, 2009).

2.1.2 Características e propriedades do PP

O polipropileno (PP) é um polímero sintético derivado do petróleo pertencente à classe das poliolefinas, é sintetizado a partir da reação de polimerização do monômero propileno. Na Figura 1 está representada a unidade de repetição do polipropileno, um termoplástico semicristalino, que apresenta a capacidade de amolecer e fundir quando submetido a um aumento de temperatura e pressão, sendo capaz de ser moldados nestas condições. À medida que é resfriado se solidifica assumindo a forma do molde sendo, portanto, um processo reversível que pode ser efetuado inúmeras vezes (CALISTER; RETHWISCH, 2012; MICHAELI, 1995).

Figura 1 – Representação esquemática da unidade de repetição do polipropileno.



Fonte: Adaptado (CALISTER; RETHWISCH, 2012).

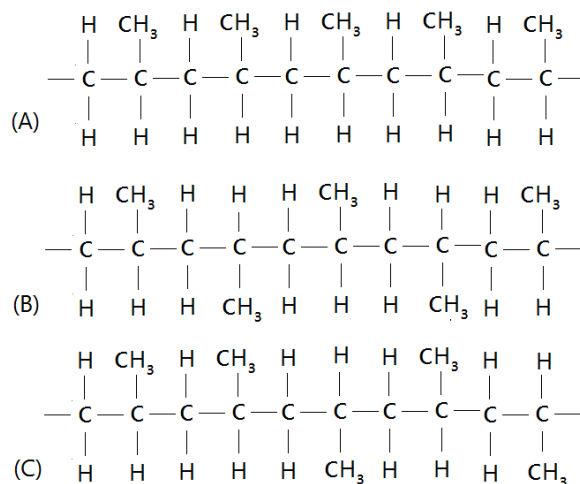
O PP possui propriedades interessantes para aplicações em diversos materiais do cotidiano como, por exemplo, baixa absorção de umidade, boa estabilidade térmica,

resistência mecânica, resistência química à solvente e fácil processabilidade. Suas propriedades de resistência à flexão e ao impacto são moderadas, entretanto, podem melhorar consideravelmente mediante a incorporação de materiais de reforços. Apresenta uma baixa densidade de 0,90 a 0,91 g.cm⁻³, temperatura de transição vítrea (T_g) de -18 °C, temperatura de fusão cristalina (T_m) de 175 °C e limite de resistência a tração entre 31,0 e 41,4 MPa (CALISTER; RETHWISCH, 2012).

As propriedades do PP dependem de muitos fatores, como: estrutura molecular, processamento ao qual é submetida durante sua transformação, morfologia, massa molecular, cristalinidade, incorporação de aditivos, degradação entre outros (MANRICH, 2005).

Dentre as características estruturais do polipropileno pode se destacar sua taticidade, ou seja, a forma como os grupos laterais se dispõem na cadeia polimérica, podendo os mesmos se alocar em três tipos de arranjos táticos: o isotático, o sindiotático e o atático. Visto que nos polímeros isotáticos os grupos laterais são dispostos na mesma face do plano estabelecido pelos átomos da cadeia principais, nos sindiotático são ordenados de modo alternados e nos atáticos não há uma regularidade nesta configuração. A representação das estruturas dos arranjos táticos: isotático, sindiotático e atático estão representadas na Figura 2 (CANEVAROLO, 2006).

Figura 2 – Representação esquemática dos arranjos táticos polipropileno.



(A) Isotático (B) Sindiotático (C) Atático
 Fonte: Adaptado (CALISTER; RETHWISCH, 2012).

Dependendo desses arranjos táticos, pode ocorrer a cristalização do polímero, tanto nas cadeias de arranjos isotáticos, como nas de configurações sindiotáticas. Podendo o grau de cristalização do PP variar entre 30 e 65%, e essa variação tem relação com a cinética de

cristalização e massa molecular do polímero. O PP isotático na temperatura ambiente, apresenta-se no estado sólido, com uma cristalinidade média de 60%. Sua cadeia é linear, apresenta boas propriedades físico-químicas como, por exemplo, maiores índices de rigidez e elevada temperatura de fusão, portanto, é o mais utilizado comercialmente. O PP sindiotático apresenta cristalinidade relativamente baixa, pequena densidade e maior flexibilidade, sua aplicação na indústria é realizada conjuntamente com o PP isotático ou copolímero. Já o polipropileno atático não cristaliza é amorfo, de baixa massa molecular, com aspecto pastoso (MANRICH, 2005).

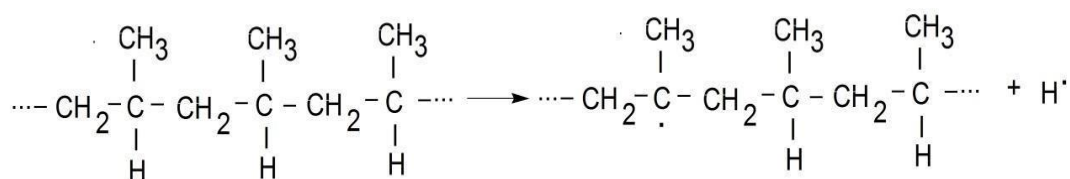
2.1.3 Processo de degradação

A degradação polimérica decorre por um conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias da cadeia principal e a formação de novas ligações, proporcionando mudanças estruturais e redução da massa molar do polímero. Consequentemente, acarreta na alteração de suas características como, a danificação de sua integridade estrutural e a perda de propriedades mecânicas. Podendo ser um processo de oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas (CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2009).

A degradação polimérica pode ser decorrente às suas condições de processamento, estocagem e utilização, podendo a mesma suceder-se por mais de um processo. Durante seu processamento a cadeia polimérica pode ser degradada por um processo térmico, mecânico e oxidativo, já em sua exposição natural, podem ocorrer sua foto-oxidação, termo-oxidação e ozonólise (RABELLO, 2000).

O processo de cisão das cadeias poliméricas ocorre quando a energia armazenada em uma ligação química for superior à sua energia de ligação. Sendo que, a mesma pode ser fornecida de diversas formas como: luz, radiação gama, calor ou cisalhamento. Na molécula de polipropileno a cisão de suas cadeias pode ocorrer pela quebra homolítica da ligação C-H presente no carbono terciário de sua estrutura conforme exemplificado na Figura 3 (PAOLI, 2009).

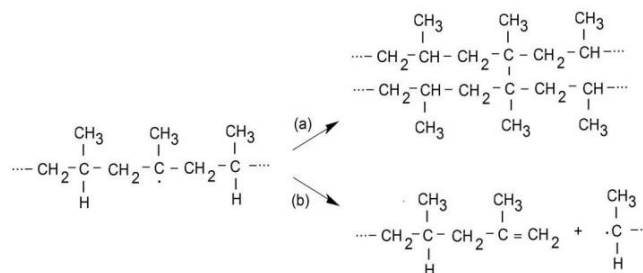
Figura 3 – Representação esquemática da quebra homolítica da ligação C-H em polipropileno.



Fonte: Adaptado (PAOLI, 2009).

Com a formação de radicais livres localizados no carbono terciário, pode-se suceder dois mecanismos de propagação sendo eles, a reticulação e a cisão- β , representados na Figura 4. No caso em que há ausência de oxigênio a degradação ocorre preferencialmente pela cisão- β , desencadeando assim, uma redução da massa molar seguida da formação de insaturações terminais (PAOLI, 2009).

Figura 4 – Representação dos mecanismos de propagação por meio da reticulação e pela cisão- β em polipropileno.

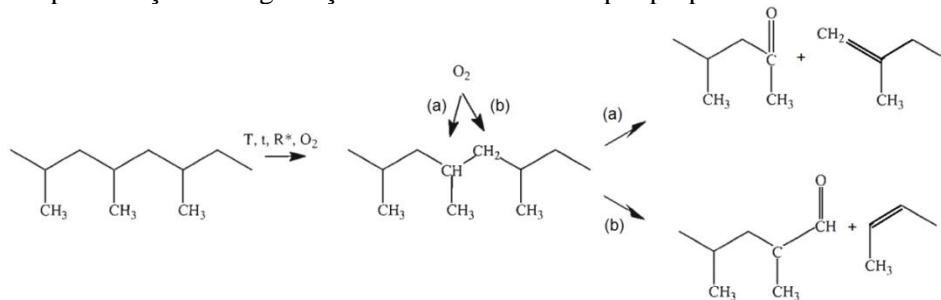


(a) Propagação por meio da reticulação, (b) Propagação por meio da cisão- β em polipropileno.

Fonte: Adaptado (PAOLI, 2009).

Outra maneira de degradação do polipropileno é a degradação termo-oxidativa que ocorre preferencialmente durante sua extrusão. Neste processo a cisão das cadeias é provocada pela oxidação do material, ou seja, ocorre uma reação do oxigênio com os carbonos terciários ou secundários da cadeia principal. Quando o carbono terciário é atacado ocorre à cisão da cadeia polimérica acarretando na formação de duas pontas e conforme é possível observar na Figura 5, uma das pontas detém um grupo terminal cetona enquanto a outra ponta é composta de um grupo vinil. Se o ataque for ao carbono secundário, sucede-se da mesma forma a cisão da cadeia, porém ocorre a formação de um grupo aldeído terminal e de um grupo vinil (CANEVAROLO, 2006). Na Figura 5 observa-se a representação da degradação termo-oxidativa do polipropileno.

Figura 5 – Representação da degradação termo-oxidativa do polipropileno.



(a)Ataque ao carbono terciário, (b) Ataque ao carbono secundário.

Fonte: Adaptado (CANEVAROLO, 2006).

Desse modo, constata-se que a degradação termo-oxidativa, durante a extrusão do PP, resulta na geração de cetonas e aldeídos. Isto ocorre predominantemente pela cisão das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, reduz sua viscosidade.

Devido à constante necessidade de aumentar a vida útil dos materiais poliméricos recorre-se à aplicação de métodos que retardam ou previnem o seu processo de degradação. Dentre eles destaca-se, a modificação estrutural do polímero, a redução de impurezas advinda de resíduos de polimerização, controle da microestrutura e a incorporação de aditivos estabilizadores (RABELLO et al., 2016).

Atualmente, a técnica de estabilização por meio da incorporação de aditivos é a mais utilizada. A incorporação dos aditivos pode ser realizada em pequenas frações, com a utilização ou não de mais de um tipo. Isto é determinado com base no mecanismo de degradação do polímero, na forma de processamento e nas condições de uso do material. Esses aditivos exercem a desativação de produtos reativos ou consomem os compostos antes da reação de iniciação, impedindo assim sua propagação (VÉLEZ; HOZ, 2016; MANRICH, 2005).

Para realizar a estabilização do polipropileno, via incorporação de aditivos, destaca-se a utilização de algumas substâncias como os antioxidantes, amins estericamente impedidas, fotoestabilizantes, pigmentos, agentes nucleantes, entre outros (MANRICH, 2005; ESTEVES, 2018; COSTA et al., 2018).

Existem circunstâncias onde a degradação é considerada um processo positivo como, por exemplo, na literatura alguns estudos realizaram o processo de oxo-degradação do polipropileno por meio da incorporação de aditivos, chamados pró-oxidantes/pró-degradantes (oxo-aditivos). Estes aditivos comerciais são compostos por complexos de íons de metais de transição, como Fe^{3+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . O método de degradação consiste em dois estágios, no primeiro ocorre a oxo-degradação do polímero que inclui os processos de oxidação, degradação térmica e fotodegradação, seguida, da biodegradação dos produtos de oxidação. Os polímeros que contém o oxo-aditivo possuem funcionalidade durante o processamento, armazenamento e utilização, porém, a sua diferença com relação aos polímeros puros é que eles detêm uma maior velocidade de degradação após o término de sua vida útil. Por isso, é uma das alternativas para minimizar os problemas de acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente (ARRÁEZ et al., 2018; MONTAGNA et al., 2015; CONTAT, 2013).

Em Arráez *et al.*, (2018), estudaram o efeito da oxo-degradação por meio da incorporação de aditivo pró-oxidante em PP para moldagem por injeção nas concentrações de 0%, 1,5% e

3% em massa desses compostos. As amostras foram submetidas à degradação em testador de intemperismo a 60 °C por 40 horas. Durante o processo de intemperismo realizou-se o monitoramento do material por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria diferencial, auto-nucleação e recozimento sucessivos. Os resultados evidenciaram um aumento na taxa de fotodegradação do PP nas amostras com concentração de 3% e as demais amostras de PP não apresentaram alterações significativas durante o tempo de exposição empregado.

2.1.4 *Resíduos de PP*

Há um crescimento da geração de resíduos plásticos, que de forma geral, levam muito tempo para se degradarem e, em alguns casos, produzem gases tóxicos quando são queimados (SANTI; CORREA, 2017). Os plásticos convencionais como o polipropileno podem ser reciclados, ou seja, possibilitam que posteriormente a sua primeira utilização os mesmos sejam inseridos dentro da cadeia produtiva e transformados em um novo produto (ABIPLAST, 2018 a). Por isto, iniciou-se uma constante busca por métodos de redução e reciclagem desses resíduos, favorecendo o crescimento da demanda por materiais reciclados, pelo fato de que não há perda de qualidade do produto final quando o mesmo é utilizado considerando-se suas restrições (SANTI; CORREA 2017; WWF, 2019).

Geralmente, os principais meios de destinação dos resíduos plásticos são: reciclagem mecânica, recuperação de energia e disposição em aterros, sendo que a última é a mais utilizada. Segundo estudos feitos pela WWF aproximadamente cinco bilhões de toneladas de resíduos plásticos acumularam-se em aterros nos últimos 50 anos, sendo que, os resíduos de polipropileno (PP) correspondem em torno de 23 % deste total (WWF, 2019; SANTI; CORREA, 2017).

Em relação aos meios de descarte de materiais plásticos a reciclagem mecânica é um método geralmente ecológico para o descarte, apesar da emissão de odores durante a fusão dos resíduos. Além do mais, alguns métodos foram propostos para promover a qualidade dos plásticos reciclados, incluindo a adição de cargas e a incorporação de reforços (GU et al., 2016; SOMMERHUBER et al., 2016; SINGH et al., 2017).

Já na recuperação de energia, realizada por meio da reciclagem energética, o material é queimado e a energia desta queima é convertida em energia elétrica. Porém, este processo é questionável por causa da liberação de poluentes na combustão e por conta do seu balanço energético desfavorável, causado pela escassez de métodos eficientes e custos operacionais elevados nesta conversão (GU et al., 2017).

Em detrimento ao fato do plástico ser advindo de uma fonte não renovável, os plásticos reciclados, em contrapartida, podem ser considerados uma fonte renovável de material, já que, a reciclagem de materiais plásticos proporciona benefícios socioambientais. Alguns destes benefícios englobam a diminuição na disposição de resíduos plásticos em aterros, minimizações do consumo de matérias primas renováveis, redução na emissão de gases do efeito estufa e no consumo de energia na fabricação de plásticos (ABIPLAST a, 2018; PEREIRA et al., 2018; ABIPLAST b, 2018).

Além do mais, o material reciclado apresenta uma economia em termos de preços de mercado, quando comparado ao de produtos virgens, já que, detém um custo inferior de 40% ao da resina virgem (PEREIRA et al., 2018).

Levando em consideração as vantagens da realização de reciclagem é observável que são necessários estudos sobre a reciclagem de resíduos plásticos. Um exemplo disso está localizado na universidade de Purdue, nos EUA, onde alguns estudos realizados geraram um método de transformação de resíduos de polipropileno em gasolina ou diesel, por meio de uma tecnologia com eficiência de 90%. Este processo converte o plástico em nafta utilizando a extração seletiva e liquefação hidrotérmica e o composto obtido pode ser usado como matéria-prima para outros produtos químicos (PURDUE, 2019).

2.1.5 *Aplicações*

A termoplaticidade do PP é uma propriedade que lhe confere ampla utilização industrial, em consequência de sua diversidade de aplicações que incluem seu emprego no processo de extrusão, produção de embalagens rígidas, flexíveis e na moldagem por injeção para os mais variados usos. Segundo a ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico) o consumo de polipropileno corresponde a cerca de 20% dos 7,5 milhões de toneladas das principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em 2018 (ABIPLANT b, 2018; CALISTER; RETHWISCH, 2012).

As propriedades mecânicas e visuais do PP permitem sua aplicação em diversas áreas como: construção civil, mobiliária, utilidades domésticas, indústria automobilística e médico-hospitalar. Como aplicações comerciais podem ser citadas: a fabricação de brinquedos, utensílios domésticos, recipientes alimentícios, embalagens para remédios, frascos para armazenagem de produtos químicos, autopeças, seringas, material hospitalar esterilizável, dentre outras (PEREIRA et al, 2018; ABIPLAST c, 2019).

A propriedade do polipropileno de resistência às altas temperaturas possibilita a fabricação de materiais estéreis. Aliado a isso, o seu baixo custo propicia que estes materiais

sejam descartáveis e isto reduz o risco de contaminação. Com isso, é viabilizada sua utilização na área hospitalar na forma de seringas, bolsas de sangue, aventais cirúrgicos de não tecido, dentre outros (ABIPLAST b, 2018).

Ainda na área hospitalar, alguns estudos ampliam a utilização deste material, como por exemplo, na pesquisa de Figueiredo *et al.* (2017) realizaram o estudo da utilização de próteses de polipropileno para a reconstituição de lesões traumáticas da polpa digital. A reconstituição foi realizada com a implantação temporária de prótese na superfície da área lesionada, com o intuito de proteção da ferida, favorecendo assim, sua cicatrização. Este estudo apresentou resultados satisfatórios obtendo baixos riscos de complicações.

Na medicina veterinária um estudo realizado por Rodríguez e Zamora (2019), abordaram a utilização de telas de polipropileno para auxiliar na cicatrização em parede abdominal de um canino pós-cirurgia. Os autores concluíram que as imperfeições da parede torácica podem ser reconstruídas com malha de polipropileno, sendo a mesma, uma técnica reconstrutiva eficiente quando realizada conjuntamente com a cobertura de um tecido bem vascularizado.

Na indústria automobilística, os polímeros vêm sendo utilizados desde a década de 1960 promovendo uma grande inovação tecnológica no setor por possibilitar a fabricação de carros mais leves, e mesmo assim, continuar tendo alta resistência e conforto. Ademais, a aplicação destes materiais permitiu a fabricação de automóveis com maior flexibilidade de design, menos suscetíveis à corrosão e aos danos por colisão (BRASKEM, 2020).

Além disso, a utilização de polímeros viabilizou a reciclagem de automóveis em ocasião de sucateamento do veículo, uma vez que são constantemente utilizados na fabricação de peças para o interior de automóveis, para a cobertura de volantes e amortecedores, fabricação de painéis, para-choques, porta-luvas, porta-malas e tetos. A facilidade de reciclagem dos para-choques em detrimento às outras peças automotivas citadas se deve ao fato de seu tamanho e por serem confeccionados de polipropileno (BRASKEM, 2020; FERNANDES; DOMINGUES, 2007).

2.2 Cédulas monetárias

A confecção das cédulas monetárias no Brasil é de exclusividade da Casa da Moeda Brasil (CMB) sendo a mesma controlada pelo Banco Central do Brasil (BCB). Atualmente, as cédulas em circulação são da segunda família do real, as notas dessa versão possuem dimensões distintas de acordo com o seu valor econômico, o comprimento é proporcional ao

seu valor, porém para a altura existem duas especificações, sendo uma para as notas de 100 e 50 reais e outra para as demais unidades monetárias (BCB a, c, 2019; CMB b, 2019).

As cédulas da segunda família do real são impressas em papel filigrano, composto por fibras de algodão, que apresentam textura mais firme e áspera quando comparados ao papel comum. Elas trazem como principal diferença a aplicação de um verniz em sua superfície, concedendo as mesmas uma maior resistência, que conseqüentemente aumentam sua vida útil (BCB d, 2019; CMB b, 2019).

Além disso, no processo de fabricação das cédulas emprega-se a utilização de tintas especiais, sensíveis a raios ultravioletas e infravermelhos, possibilitando assim a introdução de elementos fluorescentes. Estes quando submetidos à luz ultravioleta, proporcionam a visualização de pequenos fios de pigmentação lilás, em ambos os lados, também é possível visualizar, conforme representado na Figura 6, que a numeração vermelha localizada no canto superior direito do verso da nota torna-se amarela e o número do valor da nota aparece na frente, na área indicada (BCB d, 2019).

Figura 6 – Elementos fluorescentes cédula da Segunda Família do Real.



Fonte: (BCB d, 2019).

A Casa da Moeda investe em tecnologia de ponta para a confecção das cédulas, buscando uma melhor definição de impressão, com linhas e traços finos e firmes, que possibilitam a implantação de soluções de segurança mais moderna. No processo produtivo das cédulas utiliza-se a aplicação de diversos recursos especiais, tais como: marca d'água, que exibem o valor e a imagem do animal correspondente, números que mudam de cor presentes nas notas de 10 e 20 reais, coloração específicas dos papéis de acordo com seu valor econômico, números escondidos, símbolos, fios de segurança magnéticos, impressão em alto-relevo entre outros (CMB c, 2019; BCB d, 2019).

Além disso, a incorporação de faixa holográfica nas cédulas de R\$50,00 e R\$100,00 é utilizada para dar mais segurança às cédulas, sendo esta tecnologia aplicada exclusivamente nestas denominações monetárias. A produção das faixas é efetuada por meio de uma mistura

entre alumínio e PET, a mesma é exibida na forma de faixa metalizada (OLIVEIRA, 2017; CMB, 2018).

Na literatura alguns estudos fundamentam-se nas particularidades utilizadas durante o processo de produção das cédulas, com a finalidade de determinar características específicas. Nestes trabalhos utiliza-se a caracterização das propriedades físicas e químicas das notas, por meio de fluorescência de raios-X, análise dos espectros de Raman e infravermelho para a discriminação da autenticidade das notas, avaliação de seu estado de conservação, distinções nos tipos de papéis e pigmentos utilizados, que propiciam a descrição aproximada, das datas de fabricação das mesmas (ALMEIDA et al., 2013; HONGLING et al., 2016; IMPÉRIO, et al., 2015).

O Banco Central do Brasil é a instituição encarregada pelo lançamento das moedas nacionais, pela emissão das cédulas e pela atividade de saneamento do meio circulante. Essas atividades correspondem, respectivamente, ao ato de fazer com que o dinheiro produzido tenha valor e a atividade de analisar as notas e moedas recolhidas pela rede bancária, retirando de circulação as que estiverem inadequadas. Sendo assim, visam garantir que o dinheiro em circulação se apresente em boas condições de uso para a população (BCB c, 2019).

As notas inadequadas à circulação podem ou não possuir valor, sendo as mesmas classificadas como; mutiladas e não utilizáveis. As cédulas mutiladas são as sem valor, que não contêm seu tamanho original, as cédulas não utilizáveis possuem valor, são aquelas inteiras, porém desgastadas pela sua utilização. Por isso, devem ser retiradas de circulação as que se encontram muito danificadas, deterioradas por microrganismos, manchadas, sujas, fragmentadas, com marcas, cortes ou rasgos, desenhos ou quaisquer caracteres incomuns a elas, sendo as mesmas recolhidas e direcionadas ao Banco Central (BANCO CENTRAL DO BRASIL, 2009, p. 15; ALFADIL et al., 2018; ; BCB b, 2019).

Desse modo, como o BCB é a instituição encarregada pelo saneamento do meio circulante, também é de sua responsabilidade a gestão adequada de seus resíduos sólidos de acordo com os princípios e diretrizes da Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, instituída pela Lei nº 12.305/10.

A Lei nº 12.305/10 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispendo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluída os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis. (BRASIL, 2010, p.1).

Antigamente, as cédulas recolhidas destinavam-se a incineração, porém, como a mesma é considerada imprópria por eliminar resíduos tóxicos ao ambiente, além do elevado custo dos processos a mesma não é mais executada. Nos dias atuais é realizada a fragmentação e compactação das cédulas recolhidas (BCB b, 2019).

Segundo o Relatório de Gestão do exercício de 2018 do Banco Central do Brasil, na última década, recolheram-se mais de 15 mil toneladas de cédulas inadequadas para o uso. Além disso, Segundo o Programa Anual de Produção do BCB, em 2020 o valor em notas do real emitidas será de 1.825.680 milheiros, ou seja, o equivalente a 1,8 bilhões de unidades de cédulas monetárias estarão em circulação no Brasil este ano (BCB f, 2020). Estima-se que a durabilidade das notas de R\$ 2,00 e R\$ 5,00 seja próximo de 14 meses, entretanto, danos causados propositalmente pelos usuários podem alterar esse prazo. As cédulas de 2 e 5 reais correspondem, respectivamente, aos valores de 353.280.000 e 209.760.000 unidades, ou seja, em torno de 30% das cédulas emitidas em 2020, estarão em circulação com curto período de vida útil (BCB e, 2020).

Desta forma, se fazem necessários estudos que classifiquem e determinem os impactos ambientais ao longo do ciclo de vida das cédulas monetárias, como forma de contribuir para a diminuição do impacto ambiental proporcionados por elas e para o desenvolvimento de novas famílias. Nesse sentido, o Oliveira (2017) juntamente com a Casa da Moeda do Brasil cédulas analisaram de R\$50,00 na unidade fabril da CMB, utilizando a técnica de avaliação do ciclo de vida (ACV). A análise foi efetuada mediante a classificação dos aspectos ambientais mais significativos por meio da seleção do inventário de entradas e saídas dos processos de: fabricação de matrizes, impressão das cédulas e tratamento de efluentes pela avaliação do ciclo de vida de cédulas monetárias. Este estudo pode ser utilizado para o desenvolvimento das futuras famílias de cédulas, assim como, uma ferramenta de análise para a melhoria nos processos internos que obtiveram impactos significativos.

Visando evitar o acúmulo dos resíduos de cédulas monetárias sem direcionamento específico, armazenadas pelo BCB após trituração. O BCB tem trabalhado para identificar e adotar formas mais sustentáveis para destinação dos resíduos de cédulas do real. Sendo assim, implantou-se o Plano de Gestão de Logística Sustentável (PGLS), incorporou-se práticas sustentáveis na Instituição, estudos de viabilidades para redução da geração de resíduos e a destinação mais eficiente dos mesmos (BCB g, 2020).

Além disso, iniciativas em parceria com outras instituições visam à reutilização destes resíduos, que vão desde a compostagem até a utilização dos resíduos de cédulas como combustível de fornos de cimento (coprocessamento), na fabricação de tijolos ecológicos,

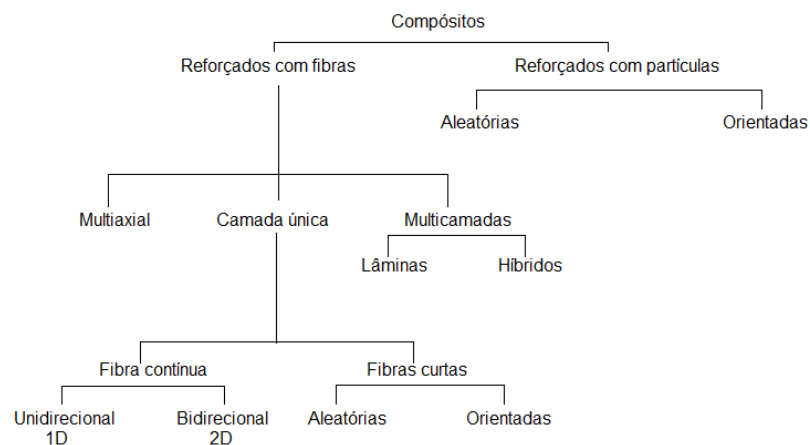
produção de papel reciclado, itens de mobiliário, entre outros (FRANCO, 2020; BCB g, 2020).

2.3 Compósitos poliméricos com fibras naturais

Compósitos são materiais multifásicos que apresentam como característica básica, em termos macroscópicos, a presença de duas fases distintas denominadas de matriz e fase dispersa (reforço). Estas fases conjuntamente podem proporcionar propriedades específicas ao compósito, sendo as mesmas superiores em relação a um dos componentes. Geralmente, a matriz é uma fase contínua que engloba outra fase, podendo a mesma ser de polímeros, blenda polimérica, carbonosas, cerâmicas e metálicas. Já a fase dispersa pode ser constituída por partículas ou material fibroso (CALISTER; RETHWISCH, 2012).

Os compósitos podem ser classificados de acordo com os tipos de reforços utilizados, sendo divididos em, compósitos reforçados com fibras e compósitos reforçados com partículas, conforme representado na Figura 7. Os compósitos de matrizes poliméricas reforçados com fibras podem ser classificados em compósitos de camada única, subdivididos em compósitos com fibras curtas ou contínuas. Os compósitos de fibras curtas podem ter a distribuição das fibras de forma aleatória ou orientada (NETO; PARDINI, 2006).

Figura 7 – Fluxograma mostrando a classificação dos Materiais Compósitos



Fonte: Adaptado (NETO, 2006).

Os compósitos reforçados com fibras apresentam uma distribuição uniforme em sua estrutura por causa da ação conjunta entre os materiais. Isto possibilita uma melhor distribuição das forças e tensões provocadas na matriz polimérica e, conseqüentemente, resultam em um melhor suporte aos esforços aplicados ao material. Os reforços fibrosos utilizados podem ser de origem sintética ou natural. Entre as fibras sintéticas utilizam-se fibras de vidro, carbono, de aramida, polietileno de ultra-alto peso molecular,

fibras de carvão de silício, entre outras. Já os reforços naturais podem ser de origem animal, vegetal e mineral, nos materiais compósitos é mais utilizadas as fibras de origem vegetal como: as fibras de sisal, algodão, coco, juta, malva, piaçava e rami (NETO; PARDINI, 2006 ; CANEVAROLO, 2006).

Os compósitos de fibras naturais vegetais oferecem diversos benefícios em comparação aos compósitos de fibras artificiais, destacando-se pela elaboração de materiais com baixa massa específica, biodegradabilidade, sustentáveis, de baixo custo, entre outros fatores. Os reforços de fibras naturais vegetais mais empregados em matrizes termoplásticas são de origens celulósicas e lignocelulósicas, consistindo em materiais de celulose, hemicelulose e lignina. Estes reforços são provenientes de diversas fontes como: bambú, palmeira-real, sisal, algodão, coco, cascas de madeiras, bagaço de cana, entre outros (NETO; PARDINI, 2006; FILHO, 2017; SÁ, 2019; LÉON, 2016; SILVA, 2018).

Visando a conservação do meio ambiente é possível utilizar os resíduos de fibras vegetais em detrimento da fibra natural pura para a elaboração de compósitos. Além disso, existe uma necessidade do desenvolvimento de materiais com características específicas. Esses dois fatores resultaram no desenvolvimento de vários estudos para a elaboração de compósitos com resíduos de fibras vegetais.

Um desses estudos foi realizado por Chibani *et al.* (2016), sendo que, nesse trabalho realizaram o desenvolvimento de compósitos de PP reforçados com resíduo de papelão, nas concentrações de 10%, 15% e 20% m/m com e sem a adição de anidrido maleico, como agente compatibilizante. Foram avaliadas as propriedades mecânicas, estabilidade térmica e características morfológicas dos compósitos. Realizando uma comparação dos resultados obtidos constatou-se que o aumento no teor de fibras proporciona a elevação do módulo de elasticidade do compósito. No entanto, o alongamento na ruptura e a resistência à tração diminuíram com este aumento no teor de fibra. Além disso, a incorporação de um compatibilizador proporciona um leve aumento na resistência à tração para cargas de papel com concentração entre 10% e 20% m/m.

Também visando a reutilização de resíduos naturais, Léon *et al.* (2016) elaboraram compósitos de polipropileno reforçados com partículas residuais de bambu, sem e com agente de acoplamento. A elaboração foi realizada por meio da moldagem por extrusão e compressão, com tamanhos de malhas de -20/+40, -40/+60 e -60/+80 nas proporções de mistura de bambu de 50, 40 e 30 % m/m e com 0 e 2 % m/m de agente de acoplamento. Avaliaram-se as seguintes propriedades físicas: teor de umidade, densidade, absorção e edema. Os resultados mostraram que os materiais que apresentaram os melhores valores com

a malhagem -60/+80, com a razão de mistura 30% de bambu e com agente de acoplamento. Também se constatou que o aumento de partículas de bambu no material composto provoca acréscimos nas propriedades de umidade, densidade, absorção e inchaço.

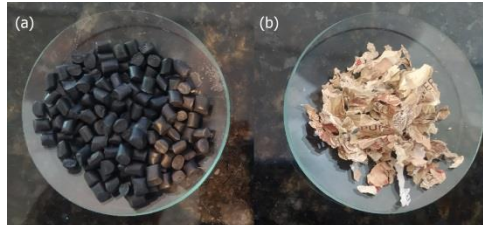
Em Filho *et al.* (2017) realizaram estudos referente ao efeito das propriedades térmicas e mecânicas em compósito de PP reciclado e virgem proporcionados pela incorporação de fibras de celulose em proporções de até 40 % m/m. Constatou-se que os compósitos de PPR, com 30% em fibras, e os compósitos de PP virgem, com percentual de 20% em fibras, obtiveram aumento nos valores de módulo de armazenamento e grau de cristalinidade. Sendo assim, as incorporações de fibras de celulose em matrizes poliméricas podem proporcionar uma melhor resistência mecânica.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para confecção dos compósitos a matriz polimérica utilizada neste trabalho foi o polipropileno reciclado comercial (PPR) (Figura 8), fornecido na forma granular pela empresa, RCA Plásticos, localizada na cidade de Contagem, no estado de Minas Gerais. Como carga, empregaram-se resíduos de cédulas monetárias trituradas (Figura 8), com dimensões variando entre 2,00-3,00 mm, fornecidas pelo Banco Central do Brasil, Departamento do meio circulante, Brasília, Distrito Federal.

Figura 8 – Pellets de polipropileno reciclado comercial e Resíduos de cédula monetária.



(a) Polipropileno reciclado comercial; (b) Resíduos de cédula.

Fonte: Autoria própria (2020).

3.2 Elaboração dos compósitos

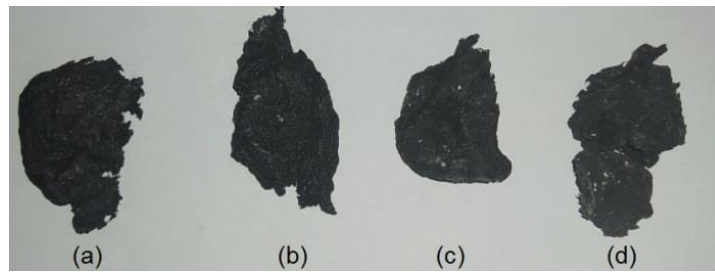
Primeiramente, cerca de 80,00 gramas da mistura entre o polipropileno reciclado (PPR) e os resíduos de cédula monetária (CM) foram colocados na câmara de mistura de um Homogeneizador de Laboratório (Drais), modelo MH-100 da marca MH Equipamentos (Figura 9) nas concentrações de resíduos de cédulas monetárias de 10, 20 e 30 % em massa, após a fusão do polímero, manteve-se a homogeneização por um período de aproximadamente 5 segundos, em seguida, desligou-se a rotação do equipamento e retirou-se a mistura obtida (Figura 10, p. 18). Realizou-se o mesmo procedimento com a matriz pura (PPR).

Figura 9 - Homogeneizador de Laboratório (Drais).



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 10– Materiais obtidos pela mistura (carga e matriz) e da matriz pura processadas no homogeneizador.



(a) PPR-0; (b) PPR-C10; (c) PPR-C20 e (d) PPR-C30.

Fonte: Autoria própria (2020).

Os materiais obtidos pela homogeneização foram triturados em um moinho de facas (Figura 11), Marconi, modelo MA 580 para promover uma maior homogeneização do resíduo nas proporções escolhidas e a redução do tamanho dos materiais para a realização da próxima etapa do processamento.

Figura 11 - Moinho de facas.



Fonte: Autoria própria (2020).

Para a identificação dos compósitos foram denominadas siglas sendo que, as três primeiras letras se referem à matriz polimérica utilizada (PPR), seguida da letra C que identifica a presença dos resíduos de cédula monetária e o número utilizado na sigla representa o percentual de carga presente no compósito, às nomenclaturas utilizadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1- Nomenclatura e teores de resíduos de cédula monetária em cada material.

Nome do material	Teor de cédula monetária (% m/m)
PPR-0	0
PPR-C10	10
PPR-C20	20
PPR-C30	30

Fonte: Autor próprio (2020)

3.3 Confeção dos corpos-de-prova

O processo de confecção dos corpos de prova foi realizado utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento, Solab, modelo SL 11 (Figura 12). Primeiramente colocou-se o material triturado em um molde a um temperatura de 175°C, com uma carga de compressão inicial de 3 toneladas, por 5 minutos e alívio da carga durante 30 segundos. Em seguida, uma carga de 10 toneladas foi aplicada por um período de 25 minutos. Posteriormente, retirou-se o molde da prensa e aguardou-se 10 minutos de resfriamento em temperatura ambiente para a retirada do corpo-de-prova do molde.

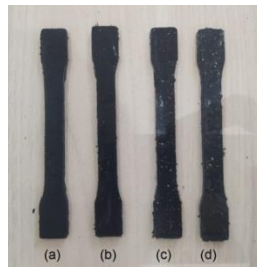
Figura 12 - Prensa hidráulica com aquecimento.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os corpos-de-prova dos compósitos e do polipropileno reciclado puro apresentaram as seguintes dimensões: comprimento útil igual a $87,40 \pm 2,19$ mm; Largura da seção estreita igual a $12,62 \pm 0,08$ mm e espessura de $3,13 \pm 0,18$ mm. Foram confeccionados sete corpos de prova para cada composição dos materiais compósitos elaborados (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e doze corpos de prova para a matriz pura (PPR-0). Na Figura 13 são apresentados os corpos de prova produzidos.

Figura 13 - Corpos de prova confeccionados.



(a) PPR-0; (b) PPR-C10; (c) PPR-C20 e (d) PPR-C30.

Fonte: Autoria própria (2020).

3.4 Caracterizações

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), ensaio de tração, teste de intemperismo acelerado e teste de molhabilidade.

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) dos compósitos, dos resíduos de cédula monetária e do PP reciclado foram realizadas em um equipamento analisador térmico DTG-60H (Figura 14), Shimadzu. Aproximadamente 10,00 mg de cada amostra foram submetidos a um aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético. A partir das curvas de TG obtidas, analisou-se a temperatura na qual ocorre a degradação térmica do material e sua estabilidade térmica.

Figura 14 - Analisador Térmico DTG-60 marca Shimadzu.



Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram efetuadas em um Espectrofotômetro IRPrestige – 21 (Figura 15), Shimadzu com acessório ATR.

As análises dos materiais compósitos, do PP reciclado homogeneizados e dos resíduos de cédula monetária foram efetuadas sob as seguintes condições: 30 varreduras, na região entre 400 a 4000 cm⁻¹.

Figura 15 - Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.3 *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Os compósitos (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e o PPR-0 foram submetidos à calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se um DSC-6000 (Figura 16) da PerkinElmer.

Cerca de 10,00 mg das amostras foram aquecida de 25°C até 250°C e mantidas em temperatura de 250 °C durante 3 min. Posteriormente as mesma foram resfriadas a 25 °C e aquecidas novamente até 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 20,00 mL.min⁻¹.

Figura 16 - DSC-6000.

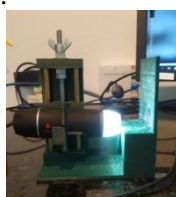


Fonte: A autoria própria (2020).

3.4.4 *Teste de molhabilidade*

As medidas do ângulo de contato (θ) das amostras foram realizadas em triplicata, sendo as mesmas, efetuadas em regiões distintas dos corpos-de-prova. As análises dos compósitos (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e do PPR-0 foram efetuadas, utilizando-se o aparato de teste de molhabilidade (Figura 17), em temperatura ambiente de 24°C.

Figura 17 - Aparato teste de molhabilidade.



Fonte: A autoria própria (2020).

As análises foram realizadas primeiramente pelo posicionamento da amostra no suporte numa posição previamente estabelecida, para evitar distorções nos resultados e o melhor ajuste de foco. Em seguida, realizou-se o gotejamento de água deionizada de volume padronizado (10,00 μ l) sobre a superfície da amostra. As imagens foram obtidas por meio da filmagem do teste no programa AMCap e o ângulo de contato (θ) foi calculado pelo programa ImageJ. O ângulo de contato (θ) foi dado pela medida de pelo menos duas vezes de três gotas depositadas em cada filme, posteriormente, calculou-se a média aritmética das medidas e o desvio-padrão.

3.4.5 *Ensaio de intemperismo acelerado*

O teste de exposição ao intemperismo acelerado foi realizado no Simulador Acelerado de Intempéries (Figura 18), BASS, modelo UVV-STD-4400. No ensaio sete corpos de prova dos materiais compósitos (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e PPR-0 foram expostos ao intemperismo em ciclos de 12 horas divididos em: (i) 6 horas de exposição à luz UV-A, a uma temperatura máxima de 60°C, sem presença de umidade, seguido por, (ii) 6 horas de lâmpadas apagadas, a uma temperatura mínima de 30°C, com umidade forçada. Realizando um total de 124 ciclos equivalente a 1488 horas de exposição do material ao intemperismo artificial.

Figura 18 - Equipamento de intemperismo acelerado.



Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.6 *Ensaio de tração*

Os ensaios de tração foram efetuados na máquina universal de ensaios Instron, modelo EMIC 23-20 (Figura 19), operado em temperatura ambiente ($\sim 23^{\circ}\text{C}$), utilizou-se corpos de prova dos compósitos (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e da matriz pura (PPR-0), expostos ao intemperismo acelerado e corpos de prova da matriz pura (PPR-0) não exposta ao intemperismo que foram nominadas pela sigla PPRS.

Os materiais foram submetidos ao ensaio, utilizando-se garras para tração em uma velocidade de ensaio de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 7 corpos de prova ensaiados, para cada composição dos materiais exposto e 5 corpos de prova para a matriz pura não exposta ao intemperismo.

Figura 19 - Máquina universal de ensaios.



Fonte: Autoria própria (2020).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Elaboração dos compósitos

Os compósitos elaborados neste trabalho podem ser classificados como compósitos poliméricos com fibras naturais vegetais, visto que, são constituídos por polipropileno reciclado e fibras de algodão proveniente dos resíduos de cédula monetária utilizados como carga. Já que no processo de fabricação as cédulas são impressas em papel constituído por fibras de algodão (BCB d, 2019).

Na elaboração dos compósitos o polipropileno reciclado e os resíduos de cédula monetária foram previamente homogeneizados e triturados, obtendo-se um “pó” dos compósitos, conforme se visualiza na Figura 20.

Figura 20 - Fotografia do material obtido após a etapa de trituração.



(a) PPR-0; (b) PPR-C10; (c) PPR-20 e (d) PPR-C30.

Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 Caracterização da matriz, da carga e dos materiais compósitos.

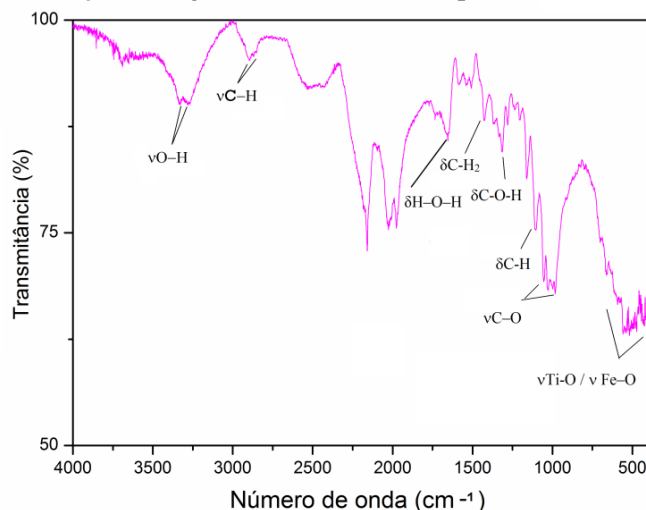
A caracterização dos compósitos e da matriz polimérica foi realizada por meio das técnicas de Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Ensaio de tração, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Teste de molhabilidade e Teste de intemperismo acelerado.

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

A Espectroscopia na região do Infravermelho foi realizada para identificar as bandas características, presentes nos resíduos de cédulas monetárias e do polipropileno reciclado. É importante conhecer as bandas características do material de partida como a matriz (PPR) e carga (resíduos de cédula monetária), visto que, posteriormente a elaboração dos compósitos espera-se localizar bandas em regiões pré-definidas, facilitando assim o entendimento por meio de comparações.

Dessa maneira, realizou-se primeiramente a caracterização dos resíduos de cédula monetária por espectroscopia na região do infravermelho, os resultados da análise estão indicados no espectro de absorção na região do Infravermelho (Figura 21).

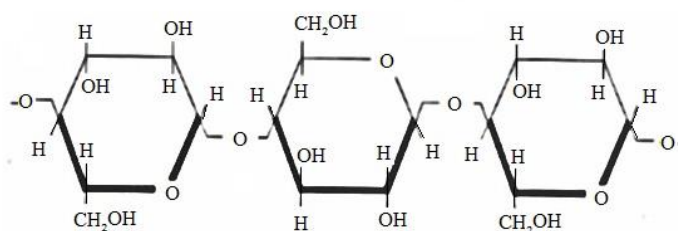
Figura 21 - Espectros e absorção na região do Infravermelho para os resíduos de cédula monetária.



Fonte: Autoria própria (2020).

As cédulas do real são impressas em papel fiduciário, que tem composição fibrosa provenientes de fibras celulósicas de algodão (BCB d, 2019; OLIVEIRA, 2017). Baseando-se na composição das cédulas monetárias as análises dos espectros na região do infravermelho foram realizadas identificando-se as bandas características da molécula de celulose, na Figura 22 temos a representação esquemática da molécula de celulose.

Figura 22 - Representação esquemática da unidade de repetição da molécula de celulose.



Fonte: Adaptado (FAZENDA, p. 312, 2009).

De acordo com o espectro referente aos resíduos de cédula monetária (Figura 21) observam-se bandas características da celulose, associada ao estiramento O-H celulósico dos grupos hidroxílicos ($\nu\text{O-H}$) na faixa entre 3500 e 3200 cm^{-1} . As bandas de absorção em torno de 2900 cm^{-1} são características de estiramento assimétrico da ligação C-H ($\nu_{\text{assim. C-H}}$) presente na celulose. É possível observar também as bandas de deformação angular simétrica do grupo CH_2 ($\delta\text{C-H}_2$) e deformação angular da ligação C-H ($\delta\text{C-H}$) centradas, respectivamente, em torno de 1430 e 1100 cm^{-1} . A aparição da banda em 1312 cm^{-1}

corresponde às vibrações de dobramento C-O-H (δ C-O-H). Já as bandas na faixa entre 1052 a 1000 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C-O (ν C-O) das ligações C-O-C (CRUZ, 2017; IMPÉRIO, et al., 2015; PANIZ, et al., 2018; PAIVA, 2016).

Além disso, a banda em torno de 1640 cm^{-1} está associada à água absorvida e corresponde à deformação angular da molécula de água (δ H-O-H). Também foi possível detectar a presença de bandas atribuídas às deformações Metal-Oxigênio, correspondente aos pigmentos presentes na cédula, pigmentos de efeito perolado. Entre os inúmeros pigmentos utilizados na CM estes, apresentam aspecto metálico resultantes de diferentes espessuras e combinações de óxidos de titânio e ferro sobre a mica proporcionando o efeito de iridescência (FAZENDA, p.394- 397, 2009). Sendo, as bandas na região entre 600 e 420 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos das ligações Metal-Oxigênio (ν Ti-O, ν Fe-O) dos óxidos de titânio (TiO_2) e ferro (Fe_2O_3) presentes no pigmento.

Considerando-se que a cédula monetária possui diferenças em suas notas, como por exemplo, as cédulas de 100,00 e 50,00 reais apresentam faixa holográfica (parte metálica) no canto esquerdo da nota, já as demais unidades monetárias não apresentam, conforme se observa na Figura 23, p. 28. Também nota-se a diferença em relação à coloração das mesmas podendo existir alterações em sua composição associadas aos pigmentos utilizados em seu tingimento.

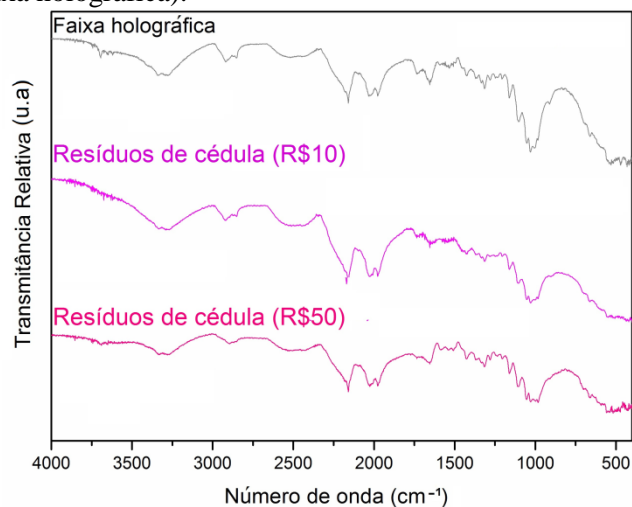
Sendo assim, realizou-se a análise dos espectros de absorção na região do infravermelho dos resíduos de cédulas monetárias de R\$10,00, R\$50,00 e na faixa holográfica para verificar a existência de alguma modificação em sua composição.

Figura 23 - Representação das Cédulas monetárias de R\$10,00, R\$50,00 e da Faixa holográfica presentes na cédula de 50 reais.



Na Figura 24, p. 26 estão representados os resultados da análise, indicados nos espectros na região do infravermelho dos resíduos de cédulas de R\$10,00, R\$50,00 e da faixa holográfica (parte metálica) presente na nota de 50 reais.

Figura 24 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos resíduos de cédulas monetárias (R\$10,00; R\$50,00 e faixa holográfica).



Fonte: Autoria própria (2020).

Na Tabela 2 estão descritas as bandas características da celulose e atribuições de bandas de outros compostos presentes nos espectros FTIR das cédulas e da faixa holográfica.

Tabela 2. Atribuições de bandas as cédulas monetárias.

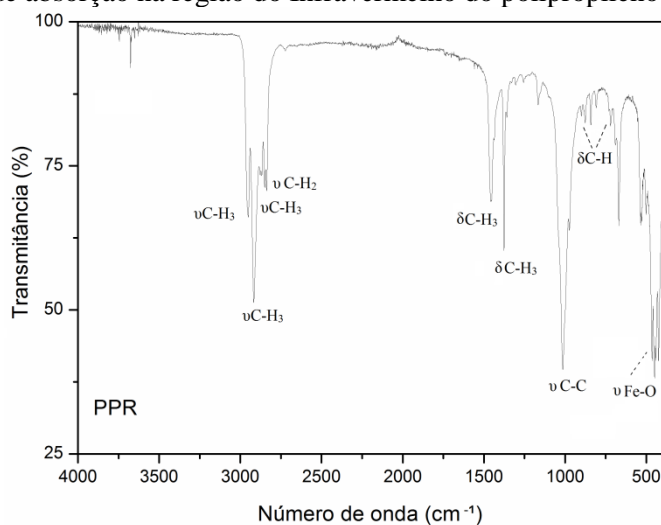
Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
3500 e 3200	Estiramento da ligação O-H da celulose (νO-H)
2860 e 2900	Estiramento assimétrico da ligação C-H (ν _{assim.} C-H)
1640	Deformação angular da molécula de água (δH-O-H)
1430	Deformação angular simétrica do grupo CH ₂ (δC-H ₂)
1312	Vibrações de dobramento C-O-H (δC-O-H)
1100	Deformação angular da ligação C-H (δC-H)
1052 e 1000	Estiramentos da ligação C-O (νC-O)
600 – 420	Estiramento da ligação Metal-Oxigênio (ν Ti-O, ν Fe-O)

Fonte: Autoria própria (2020).

Pode-se observar que as bandas dos espectros da cédula monetária (Figura 21, p. 26) e dos espectros na região do Infravermelho dos resíduos de cédulas monetárias de R\$10,00, R\$50,00 e faixa holográfica (Figura 24) apresentaram-se semelhantes. As bandas características da celulose se mantêm nas cédulas independentes da região escolhida e do seu valor monetário, uma vez que esse componente está em maior quantidade na composição do material.

Sendo assim, por meio da técnica de FTIR não foi possível observar variações de composição em relação aos compostos orgânicos e inorgânico presentes nesses materiais. Na Figura 25, p.27, está representado o espectro de absorção na região do infravermelho do polipropileno reciclado.

Figura 25. Espectro de absorção na região do Infravermelho do polipropileno reciclado.



Fonte: Autoria própria (2020).

O espectro referente ao polipropileno reciclado (Figura 25) apresenta bandas entre 2950 e 2840 cm^{-1} características do PP, como, ligação C-H, estiramentos de grupos CH, CH₂ e CH₃ atribuídas aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica do grupo CH₃ e deformação axial simétrica do grupo CH₂. As bandas na região de 2950 e 2923 cm^{-1} referem-se aos estiramentos assimétrico do metileno ($\nu_{\text{assim.}}\text{C-H}_3$), em 2866 e 2840 cm^{-1} , correspondem respectivamente, ao estiramentos simétricos ($\nu_{\text{sim.}}\text{CH}_3$) e ($\nu_{\text{sim.}}\text{CH}_2$). É possível observar também duas bandas não bifurcadas associadas às deformações do grupo metílico (CH₃) na região de 1376 cm^{-1} ($\delta_{\text{sim.}}\text{CH}_3$) e 1453 cm^{-1} ($\delta_{\text{assim}}\text{CH}_3$). Em 842 e 725 cm^{-1} observam-se bandas de baixa intensidade correspondentes às deformações angulares das ligações C-H ($\delta\text{C-H}$) e em 1170 cm^{-1} nota-se o estiramento carbono- carbono ($\nu\text{C-C}$) da cadeia polimérica (CHIBANI, et al, 2016; RABELLO, et al, 2016; YAOA, et al, 2013; PAIVA, 2016).

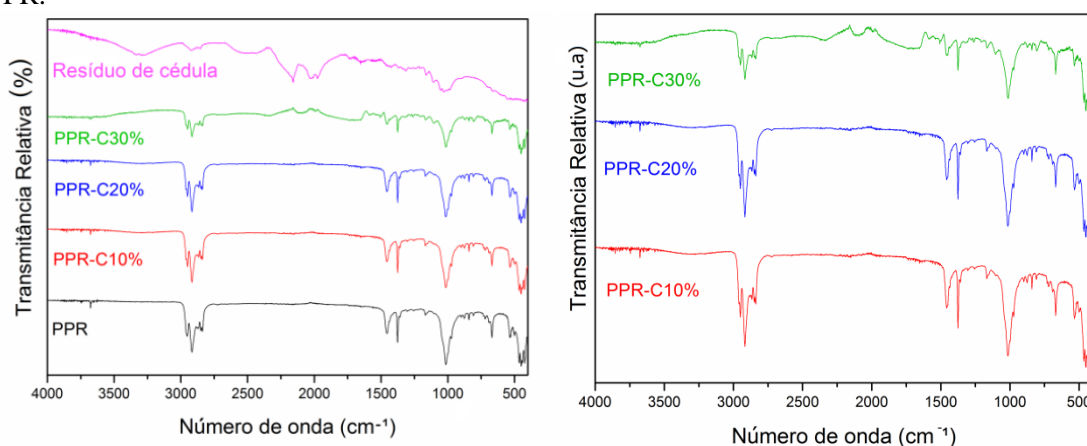
As bandas localizadas próxima da região de 500 cm^{-1} podem ser atribuídas às deformações Metal-Oxigênio, correspondente aos pigmentos presentes no polipropileno reciclado. Os pigmentos inorgânicos de coloração preta aplicados em plásticos são constituídos de óxidos de ferro (JAFELICCI, 2019). Sendo assim, as bandas na região entre 423 e 534 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos da ligação ferro-oxigênio ($\nu\text{Fe-O}$).

Além disso, por meio da técnica de FTIR foi possível detectar a contaminação do polipropileno reciclado por polietileno de baixa densidade pela identificação de bandas características do PEBD presente no espectro de absorção na região do infravermelho do PPR. As principais bandas que caracterizam o polietileno estão localizadas nas regiões entre 2918 e

2840 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento C-H e a banda de deformação de vibração do grupo CH_2 que se localiza próxima da região de 1463 cm^{-1} . Também se notam as bandas entre 720-730 cm^{-1} associados à forma amorfa/cristal de PE (BOROVANSKA, 2012, MCCAFFREY 2018). À vista disso, o material analisado (PP reciclado comercial) pode possuir em sua composição outro polímero, além do polipropileno na matriz polimérica.

Na Figura 26 estão representados os espectros FTIR obtidos da caracterização dos compósitos, da cédula e do PP reciclado.

Figura 26 - Espectros de absorção na região do Infravermelho dos compósitos, resíduos de cédula e do PPR.



Fonte: Autoria própria (2020).

Na Tabela 3, estão descritas as bandas identificadas nos compósitos presentes nos espectros de absorção na região do Infravermelho.

Tabela 3 – Atribuições de bandas características do polipropileno reciclado identificadas nos compósitos.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
2950	$\nu_{\text{assim}} \cdot \text{C-H}_3$
2923	$\nu_{\text{assim}} \cdot \text{C-H}_3$
2866	$\nu_{\text{sim}} \cdot \text{CH}_3$
2840	$\nu_{\text{sim}} \cdot \text{CH}_2$
1453	$\delta_{\text{assim}} \cdot \text{CH}_3$
1376	$\delta_{\text{sim}} \cdot \text{CH}_3$
1170	$\nu \text{C-C}$
842	$\delta \text{C-H}$
725	$\delta \text{C-H}$

Fonte: Autoria própria (2020).

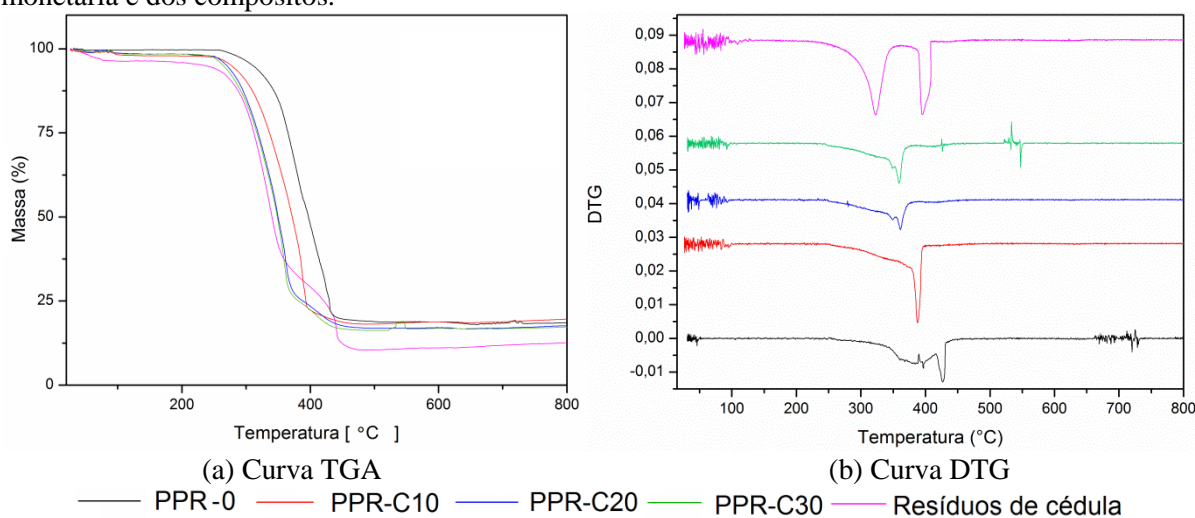
Pode-se observar que as bandas dos espectros do polipropileno e dos compósitos apresentam semelhança, já que as bandas características do PP se prevalecem nos compósitos. Não foi possível observar bandas características da celulose, possivelmente por dois motivos: (i) A baixa intensidade foi descartada no momento da formação da linha base; (ii) A técnica

aplicada não permite a observação do interior do material sendo assim, não foi possível observar os resíduos de cédula na parte externa das amostras. Além disso, as mesmas estão em pequenas proporções nos materiais analisados.

4.2.2 Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica e estabilidade dos compósitos obtidos, em função da variação de temperatura. Realizaram-se as análises termogravimétricas dos compósitos, da matriz pura e dos resíduos de cédulas monetárias em atmosfera de ar sintético. As curvas TGA e DTG obtidas para os resíduos de cédula, PPR-0, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30 estão apresentadas na Figura 27.

Figura 27- Curvas de TGA e DTG obtidas para as amostras da matriz pura, resíduos de cédula monetária e dos compósitos.



Fonte: A autoria própria (2020).

A curva termogravimétrica (TGA) obtida para o resíduo de cédula monetária exibe uma etapa de perda de massa em torno de 25-120 °C relativa à umidade absorvida. A degradação térmica do resíduo de cédula ocorre em uma faixa de temperatura entre 240 e 442 °C apresentando dois estágios de decomposição, identificados pela presença dos picos de máxima perda nas temperaturas de 323 e 395 °C presentes na curva DTG dos resíduos de cédula monetária.

A curva termogravimétrica do compósito na concentração de resíduo de cédula em massa de 10 % (PPR-C10) apresenta estágio de decomposição térmica semelhante ao

polímero puro. Características de uma curva TGA de um processo de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa. Já os compósitos com concentração de resíduos de cédula em massa de 20 % e 30 % em massa (PPR-C20, PPR-C30) apresentam dois estágios de decomposição que podem ser melhor visualizados na curva DTG (Figura 27 (b)).

A curva derivada da termogravimétrica (DTG) demonstra em quantas etapas ocorre à decomposição térmica dos materiais. Nota-se por meio da DTG do PPR-0 que a degradação térmica do mesmo ocorre em duas etapas consecutivas de decomposição. A primeira etapa sucede-se de forma lenta e pode ser evidenciada pela formação de um pico largo na curva, seguida por outra etapa rápida que apresenta pico máximo em torno de 427 °C. Os compósitos apresentaram curva DTG semelhante a da matriz, porém, a incorporação de resíduos proporcionou uma diminuição da faixa de temperatura em que ocorre a primeira etapa de decomposição.

Além disso, observa-se que a temperatura do pico de máxima perda de massa dos compósitos diminui à medida que a concentração de resíduo aumenta. As curvas de DTG individuais dos materiais são apresentadas no Apêndice A (página 49) do presente trabalho.

Na Tabela 4, estão representados os valores das temperaturas iniciais e finais de decomposição térmica dos materiais e a variação de massa (Δm) sofrida em cada amostra analisada. Sendo, T_i (Temperatura inicial) a temperatura na qual se inicia o processo de decomposição térmica e T_f (Temperatura final) a temperatura na qual há o término da decomposição térmica.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais obtidos pela análise termogravimétrica (TG).

Parâmetros			
Amostras	$T_{inicial}$ (°C)	T_{final} (°C)	Δm (%)
PPR-0	257	431	78
Resíduo de Cédula	241	442	58
PPR-C10	249	394	75
PPR-C20	243	432	71
PPR-C30	237	435	69

Fonte: Autoria própria (2020).

A partir da Tabela 4 e das curvas TG, nota-se que estabilidade térmica do resíduo de cédula monetária é menor quando comparada ao polipropileno reciclado puro e a sua incorporação interfere na estabilidade térmica do material.

De um modo geral, a incorporação de resíduos de cédulas proporciona aumento da faixa de temperatura das reações de decomposição dos diferentes compósitos, conforme demonstraram os valores das temperaturas de início e final do processo de degradação. Já em

relação ao parâmetro da variação de massa sofrida pela amostra (Δm) é possível observar uma pequena diminuição da porcentagem de perda á medida que a incorporação de resíduo de cédula monetária aumenta.

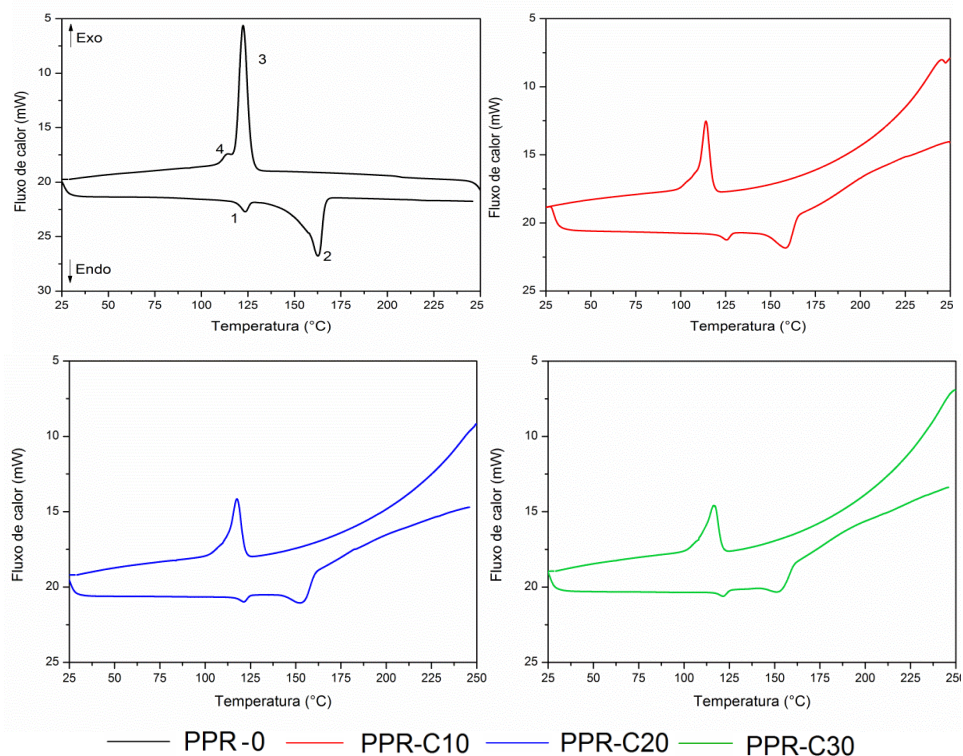
De acordo com os dados presentes na Tabela 4 nota-se que os valores da $T_{inicial}$ para os compósitos preparados com 10, 20 e 30 % de resíduo de cédula em massa sofreram redução de, respectivamente, 8, 14 e 20 °C quando comparados ao PPR puro (PPR-0). Dessa forma, verifica-se que quanto maior a incorporação de carga, menor será a estabilidade térmica do compósito conforme analisado. Podendo proporcionar uma diminuição de até aproximadamente 8 % em relação à temperatura inicial de degradação do polímero puro.

4.2.3 Análise DSC

Neste estudo a calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para analisar o perfil das temperaturas de fusão e cristalização em relação às propriedades térmicas do PPR e dos compósitos.

Na Figura 28 são apresentadas as temperaturas de cristalização e de fusão evidenciada pelo ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para as amostras de PPR, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.

Figura 28 - Curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do resfriamento 250 a 25°C e aquecimento 25 a 250 °C para as amostras: PPR, PPR-C10%, PPR-C20% e PPR-C30%.



Fonte: Autoria própria (2020).

Conforme curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (Figura 28) identifica-se que os picos gerados na curva DSC são descendentes para os eventos endotérmicos ($\Delta H > 0$) e ascendentes para os exotérmicos ($\Delta H < 0$).

Na curva do PPR observa-se a presença de dois picos associados à fusão (pico 1 e pico 2) e dois picos de cristalização (pico 3 e pico 4). A ocorrência desses picos em temperaturas diferentes pode indicar que o polímero contém impurezas. À vista disso, o material analisado (PP reciclado comercial) pode possuir em sua composição outro polímero, além do polipropileno na matriz polimérica. Verifica-se que nas curvas dos compósitos os picos apresentam um comportamento simétrico, porém com mudança na intensidade, sendo os picos correspondentes ao composto PPR-C30 o de menor intensidade.

Na Tabela 5 estão descritos os dados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obtida pela análise das curvas DSC do PPR, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.

Tabela 5 - Dados da curva de Calorimetria Exploratória Diferencial: PPR, PPR-C10%, PPR-C20% e PPR-C30%.

Material	DSC							
	Aquecimento				Resfriamento			
	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	T_m (°C)	ΔH (J. g ⁻¹)	T_m PP (°C)	ΔH (J. g ⁻¹)	T_c PP (°C)	ΔH (J. g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH (J. g ⁻¹)
PPR-0	118,00	4,32	162,00	58,88	122,00	-76,50	113,00	-0,83
PPR-C10	121,00	2,17	154,00	19,59	118,00	-32,74	-	-
PPR-C20	121,00	1,66	153,00	15,05	117,00	-28,77	-	-
PPR-C30	121,00	1,68	152,00	13,10	116,00	-23,41	-	-

Fonte: A autoria própria (2020).

Segundo dados da curva de aquecimento descritos na Tabela 5 observa-se, a temperatura de fusão (T_m) evidenciada pelo pico endotérmico (Pico 1) em $\approx 118^\circ\text{C}$ e de $\approx 121^\circ\text{C}$ para os compósitos. Essas temperaturas relacionadas a um evento térmico endotérmico em ambos os materiais podem ser correspondentes à fusão de outro polímero contaminante que não foi separado durante o processo de reciclagem.

Relacionando-se as temperaturas de fusão obtidas pela curva DSC com a de polímeros possíveis contaminantes, observa-se que as mesmas estão dentro da faixa de temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade (PEBD), que fica entre 105°C e 130°C (CANEVAROLO, 2004). Esse resultado certifica o observado nos espectros de FTIR, que indicaram a presença de polietileno de baixa densidade como contaminante do PPR

comercial. Nos trabalhos da literatura dos autores McCaffrey et al., (2018) e Sá et al., (2019) também foi observado comportamento similar.

O segundo pico endotérmico (Pico 2), relativo à fusão do polipropileno, apresenta temperatura de ≈ 162 °C. Os compósitos PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30 apresentaram T_m , respectivamente, de 154, 153 e 152 °C, não apresentando modificações significativas nessas temperaturas, embora tendendo a uma discreta diminuição das temperaturas de fusão. Devido ao fato, dos compósitos de polímeros reforçados com fibras tenderem a um menor índice de fluidez em relação à matriz polimérica acarretando uma maior viscosidade destes materiais (NUNES, 2014). A mudança na viscosidade influencia no processo de cristalização levando às modificações nas temperaturas de fusão.

Na curva de resfriamento, o primeiro pico de cristalização identificado (Pico 3) na temperatura de ≈ 122 °C é referente a cristalização do polipropileno. Nas amostras observa-se um deslocamento do pico de cristalização com a adição de cédula verificando-se uma diminuição na T_c de 6 °C para o PPR-C30. O segundo pico exotérmico (Pico 4) ocorre a uma temperatura de ≈ 113 °C, sendo provavelmente relativo a cristalização do PEBD.

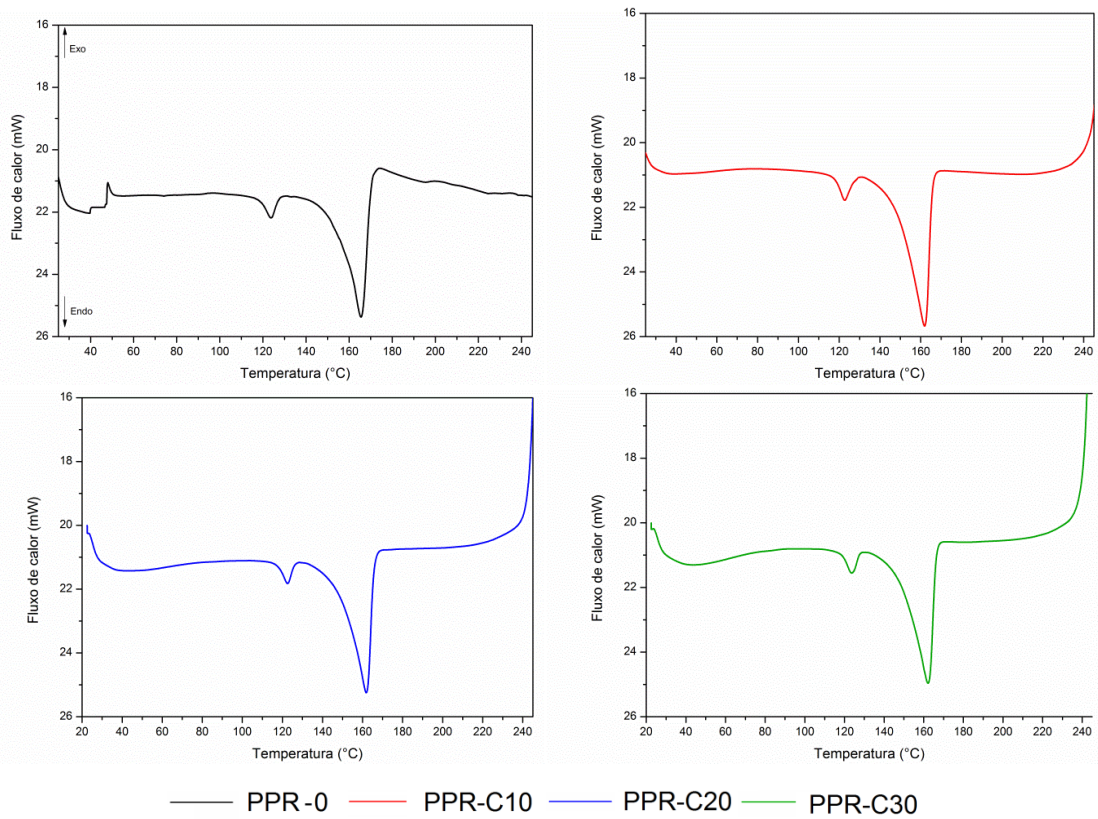
As temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos em relação ao polipropileno reciclado apresentaram uma pequena variação. Na curva de aquecimento, houve diminuição da entalpia de fusão do PPR ($58,88 \text{ J.g}^{-1}$) para o compósito PPR-C30 ($13,10 \text{ J.g}^{-1}$), em conformidade com a diminuição de polímero na mistura.

Além disso, determinou-se a porcentagem de PEBD por meio do acompanhamento do processo de fusão dado pelo pico endotérmico (Pico 1) presente na curva DSC. A variação de entalpia durante a fusão do PEBD, determinado pela área do pico, foi de $4,31 \text{ J.g}^{-1}$. Considerando-se que a variação de entalpia durante a fusão (ΔH_f°) do PEBD puro é 140 J.g^{-1} , foi possível calcular o conteúdo deste polímero na mistura, pela razão da variação de entalpia durante a fusão do pico e do PEBD puro ($\Delta H_{\text{pico}}/H_{\text{PEBD}}$), obtendo-se um valor de 0,0307 correspondendo a aproximadamente 3,1% de polietileno presente no PPR.

4.2.4 Grau de cristalinidade

Na Figura 29 são apresentados os picos de fusão obtidos pelas curvas de DSC para as amostras; PPR, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.

Figura 29. Curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aquecimento 25 °C à 250 °C para as amostras: PPR, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.



Fonte: Autoria própria.

O cálculo do grau de cristalinidade (X_c) foi realizado empregando-se a Equação 1, sendo ΔH_f variação de entalpia durante a fusão cristalina do material, ΔH_f° a variação de entalpia durante a fusão do polipropileno puro 100% cristalino, correspondente ao valor de $209 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, e ω a fração mássica da matriz presente no materiais compósitos.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_f^\circ)} \times \frac{100}{\omega}$$

(1)

Na Tabela 6, p.35, estão descritos os valores das temperaturas de fusão cristalina (T_m), variação de entalpia durante a fusão (ΔH) e o grau de cristalinidade (X_c), obtidos pelas curvas de DSC para o PPR-0, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-C30.

Tabela 6. Grau de cristalinidade (X_c) dos compósitos.

Material	T_m PP (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	X_c (%)
PPR-0	165,00	54,00	26,00
PPR-C10	162,00	53,00	29,00
PPR-C20	161,00	46,00	28,00
PPR-C30	161,00	41,00	29,00

Fonte: Autoria própria (2020).

Por meio da análise dos resultados obtidos na Tabela 6, para os compósitos baseados em PPR e resíduos de cédula monetária, observou-se que a adição das cargas não modificou significativamente a temperatura de fusão cristalina da matriz. O grau de cristalinidade da amostra sofreu um pequeno aumento, passando de 26 % para 29 % com o aumento da incorporação de resíduos nas concentrações de 10 e 30 % m/m e de 28 % para o compósito com 20 % m/m de resíduos.

4.2.5 Molhabilidade

O teste de molhabilidade foi realizado com o intuito de determinar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico da superfície dos materiais elaborados por meio da medição do ângulo de contato entre a superfície e a água.

As superfícies são classificadas como hidrofílicas quando o ângulo de contato medido está entre 0° e 90° e hidrofóbicas no caso de apresentarem ângulo entre 90° e 180° (NETO; PARDINI, 2006).

Na Figura 30 observa-se a imagem da medição do ângulo de contato entre as gotas de água sobre as superfícies dos materiais analisados.

Figura 30 - Fotografia da gota de água sobre as superfícies da matriz e dos compósitos.

(a) PPR-0; (b) PPR-C10; (c) PPR-C20 e (d) PPR-C30.

Fonte: Autoria própria (2020).

Na Tabela 7, p. 36 estão descritos os resultados obtidos para os valores dos ângulos de contato da matriz e dos compósitos calculados pelo programa ImageJ.

Tabela 7 – Valores dos ângulos de contato da matriz e dos compósitos.

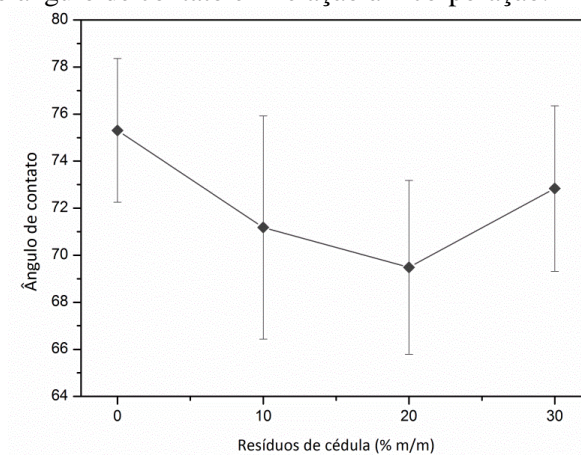
Ângulo	PPR-0	PPR-C10	PPR-C20	PPR-C30
1	73,07	66,63	66,40	70,54
2	76,52	68,04	67,07	73,47
3	74,05	72,62	68,95	67,52
4	78,23	79,51	66,95	72,37
5	78,85	68,09	75,93	76,65
6	71,13	72,20	71,62	76,47
Media	75,31	71,18	69,49	72,84
Desvio Padrão	3,05	4,74	3,69	3,52

Fonte: Aatoria própria (2020).

Observou-se na Tabela 7 que todas as amostras, PPR-0, PPR-C10, PPR-C20 e PPR-30 possuíram ângulo de contato médio abaixo de 90° e, portanto, apresentam características hidrofílicas. O resultado obtido para a matriz polimérica pura (PPR-0) não era esperado devido ao fato do polipropileno ser um polímero hidrofóbico e apresentar baixa molhabilidade. Porém, a presença de poros na superfície dos filmes poliméricos do PPR-0 e de óxidos de ferro relacionados ao pigmento utilizado durante sua reciclagem podem ter influenciado na análise, resultando em um ângulo de contato menor que 90° para o polipropileno, o que não é convencional.

Para os compósitos os resultados obtidos são justificados pelo fato das cédulas monetárias serem compostas por fibras de algodão que são hidrofílicas, devido à presença de grupos hidroxilas ($-OH$) em sua superfície. Esses grupos promovem ligações de hidrogênio entre a celulose da fibra de algodão e as moléculas de água (PINTO, 2018).

Na figura 31 estão representados os valores médios dos ângulos de contato de acordo com o teor de resíduos de cédula monetária incorporado e o seu erro associado.

Figura 31. Valores médios do ângulo de contato em relação à incorporação.

Fonte: Aatoria própria (2020).

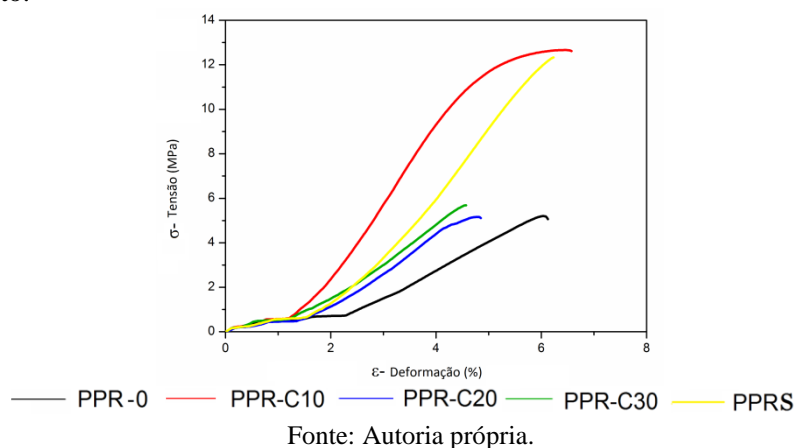
A incorporação de resíduos de cédula monetária não influenciou significativamente a molhabilidade dos filmes. Observa-se na Figura 31, p. 36, que o aumento do teor de resíduos não proporcionou uma variação significativa em relação aos valores de ângulo de contato medidos, e conseqüentemente, não ocorreu diferença da molhabilidade dos materiais.

4.2.6 Ensaio mecânico

O ensaio de tração dos corpos de prova dos compósitos (PPR-C10, PPR-C20, PPR-C30) e do polipropileno reciclado (PPR-0), expostos ao intemperismo foi realizado com a finalidade de avaliar a influência das cargas nas propriedades mecânicas dos materiais frente ao intemperismo artificial. Além disso, realizou-se o ensaio de tração dos corpos de prova do polipropileno reciclado não exposto ao intemperismo nomeado com a sigla PPRS.

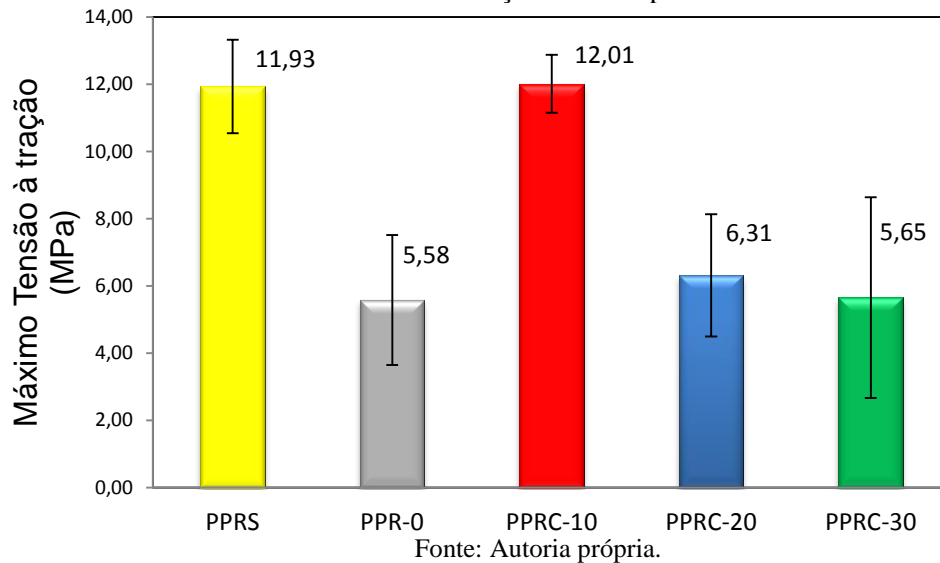
Na Figura 32 estão representadas as curvas de Tensão (σ) versus Deformação (ϵ) mais representativa dentro das repetições obtidas para os materiais expostos ao intemperismo e para o PPRS (não exposto). No Apêndice B (página 51) podem ser visualizadas as curvas Tensão (σ) versus Deformação (ϵ) obtida do ensaio de tração dos materiais.

Figura 32 - Curvas de deformação representativa para os materiais expostos ao intemperismo e para o PPRS não exposto.



As curvas de Tensão (σ) versus Deformação (ϵ) (Figura 32) nos fornecem o comportamento geral dos materiais sob tensão a tração, por meio delas foram determinados os valores de resistência à tração, atingida pelo material até a fratura completa e os valores do módulo de *Young* dos materiais. Na Figura 33, p.38, estão descritos os valores médios do máximo de tensão à tração de cada material analisado.

Figura 33 - Valores médios da tensão máxima à tração obtida a partir das curvas de ensaio de tração.



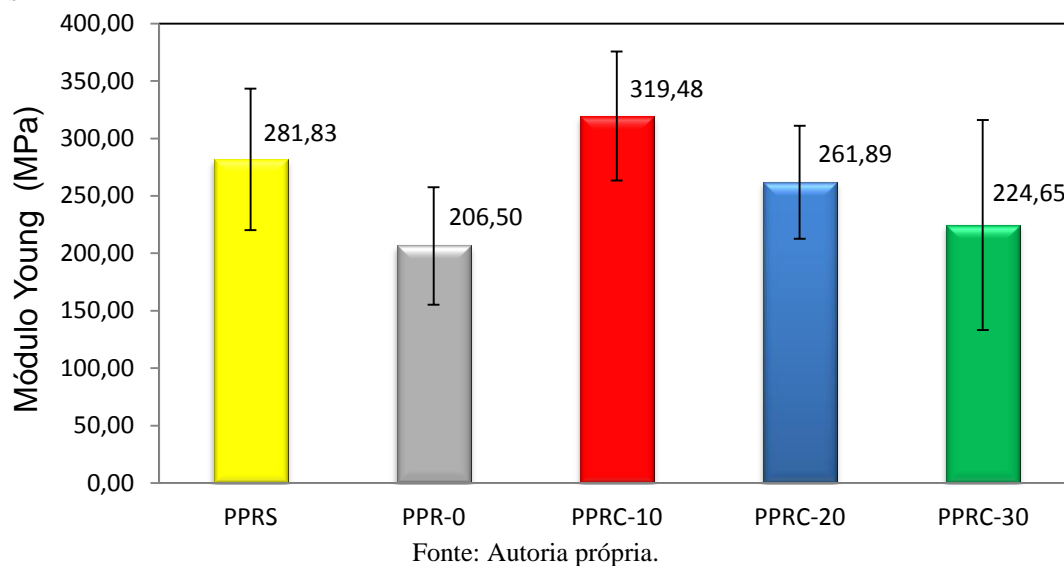
Observa-se que a exposição ao intemperismo proporcionou ao polímero puro (PPR-0) uma diminuição de aproximadamente 53% na resistência à tração quando comparado com o polipropileno reciclado não exposto ao intemperismo (PPRS). Este fato pode ser associado aos processos degradativos sofridos pelo polímero exposto ao intemperismo proporcionarem à cisão das cadeias, e com consequência, a queda das propriedades mecânicas do material como a redução de sua resistência à tração (PAOLI, 2009).

Polímeros reciclados quando submetidos ao envelhecimento acelerado são susceptíveis a degradação mais acentuada quando comparado aos polímeros virgens. Durante o processo de reciclagem os polímeros são submetidos a ciclos de processamento e cisalhamento que podem dar início a quebra de cadeias, contribuindo para maior susceptibilidade a degradação por intemperismo acelerado.

Comparando-se os compósitos PPR/cédulas com a matriz pura (PPR0) submetidos ao intemperismo, verificou-se que a degradação da matriz polimérica não sofreu alterações significativas proporcionadas pela presença das cargas, com exceção da amostra com até 10 % m/m de resíduos que demonstrou uma estabilidade à degradação frente ao intemperismo. Além disso, observou-se que a resistência à tração do PPR-C10 após o ensaio de intemperismo é similar ao PPRS. Isso indica que a proporção em carga de 10 % m/m garante ao material uma resistência similar a matriz pura durante mais tempo, mesmo quando exposto a intempéries.

Na Figura 34, p.39 estão descritos os valores médios do módulo de *Young* dos compósitos PPR/cédula e dos polímeros puros com (PPR-0) e sem (PPRS) degradação nota-se que o módulo sofreu alteração com a adição do resíduo de cédula monetária.

Figura 34 - Valores médios do módulo de Young obtidos a partir das curvas de ensaio de tração dos materiais



Por meio da Figura 34 nota-se que a incorporação dos resíduos de cédula monetária ao polímero proporciona, em geral, valores mais altos para o módulo de *Young* dos compósitos em comparação ao polímero reciclado puro exposto ao intemperismo (PPR0). Sendo que este valor é mais acentuado para o compósito com 10 % em massa de resíduo, cerca de 55 % maior que o polímero puro (PPR0). Os compósitos PPRC-20 e PPRC-30 apresentaram, respectivamente, uma diferença de 27 % e 9 % no módulo quando comparados ao polímero exposto ao intemperismo.

Além disso, o PPRC-10 também apresentou módulo de *Young* parcialmente superior comparado ao resultado obtido para o polímero reciclado puro não exposto ao intemperismo, tendo um aumento de cerca de 13 % quando comparado ao PPRS. Esse comportamento se deve ao fato da degradação do PPR presente no compósito ser superficial, ocasionado à quebra de poucas cadeias poliméricas, que proporciona o rompimento dos emaranhados permitindo um acréscimo de cristalização adicional resultando em um aumento de rigidez e resistência do polímero. A perda das propriedades mecânicas dos polímeros é resultado de degradações mais severas na matriz polimérica.

A incorporação de resíduos de cédulas monetárias demonstrou-se eficiente para retardar a degradação do PPR quando submetido ao intemperismo. Uma das hipóteses para explicar esse comportamento é que a presença da celulose nos resíduos de cédula monetária geram descontinuidades na matriz polimérica, impedindo assim a interação entre os componentes, conseqüentemente, que as reações de decomposição do polipropileno propagem (SANTOS et al., 2010).

Por meio dos resultados apresentados constata-se que o compósito contendo 10% m/m de resíduo de cédula monetária apresentou melhores resultados. Esse melhor resultado deve-se ao fato de que teores mais elevados de carga podem comprometer sua dispersão na matriz e por consequência a fase dispersa passa a atuar como um defeito o que leva a ruptura precoce da matriz e um comprometimento das propriedades mecânicas.

Segundo a literatura, o limite de resistência à tração suportada pelo polipropileno virgem varia entre 31,0 e 41,4MPa e o seu módulo de *Young* em temperatura ambiente (25°C) é entre a 1140-1550MPa. Os valores de módulo de *Young* e de resistência à tração obtida para o PPR puro divergem dos descritos na literatura, em consequência do polímero utilizado se tratar de um polímero reciclado que provavelmente sofreu múltiplos processamentos ocasionando na perda de suas propriedades mecânicas devido à cisão de suas cadeias (CALISTER; RETHWISCH, 2012).

Avaliou-se estatisticamente a diferença entre as propriedades mecânicas encontradas após a análise dos materiais, por teste F (de variância) e T (de média) com nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos para os valores de resistência à tração e módulo de *Young* estão apresentados no Apêndice C (página 53) do presente trabalho.

Observa-se na Figura 33 (p. 38) que os compósitos contendo 20% e 30% m/m de resíduo de cédula monetária apresentaram valores um pouco maiores de resistência à tração quando comparados ao PPR, porém, conforme análise de média (teste T), Apêndice C, constata-se que os compósitos PPR-C20 e PPR-C30 são estatisticamente equivalentes ao PPR. Sendo assim, considera-se que estes compósitos em relação à resistência à tração são similares.

Por meio do tratamento estatístico, entre o compósito PPRC-10 e o PPRS, verificou-se que os mesmos são estatisticamente equivalentes com 95% de confiança. Tal resultado é um indicativo que o compósito mesmo após exposição ao intemperismo apresentou-se similar ao polímero puro sem exposição (PPRS) em referência ao seu valor de tensão máxima à tração.

Em relação ao tratamento estatístico, o teste T confirmou que as médias dos valores de módulo de *Young* são estatisticamente semelhantes entre o PPRS e PPR-C10 e diferente para o PPR e PPRC-10 com 95% de confiança, esse resultado evidencia que o compósito, em relação ao módulo de *Young*, se manteve similar ao polímero não exposto. Todas as variâncias foram equivalentes, indicando que variação dos resultados da análise realizada foi similar entre os materiais.

5 CONCLUSÃO

A técnica de homogeneização em batelada utilizada para a mistura entre os resíduos de cédulas monetárias e polipropileno reciclado proporcionou a incorporação da carga na matriz polimérica sem a necessidade da realização de etapas adicionais ao processo.

Por meio da análise de DSC comprovou-se pela presença de dois picos nas curvas de aquecimento a contaminação por PEBD da matriz polimérica, proveniente do polipropileno reciclado comercial, identificadas pela presença de bandas características do polietileno nos espectros de absorção na região do infravermelho.

As curvas de DSC dos compósitos se comportaram de maneira similar para todos os compósitos, indicando sua homogeneidade e semelhança. Observou-se que a incorporação dos resíduos de cédula não modificou significativamente a temperatura de fusão cristalina da matriz, porém proporcionou um pequeno aumento do grau de cristalinidade.

Por meio das análises termogravimétricas dos materiais observou-se pelas curvas termogravimétricas (TGA) que os compósitos PP reciclado/resíduos de cédula demonstraram uma diminuição da estabilidade térmica em comparação ao PPR0, em conformidade com o aumento da porcentagem de resíduos de cédula monetária. As cédulas são termicamente menos estáveis que o polímero puro, então a incorporação das mesmas na matriz polimérica levam a redução da estabilidade térmica dos compósitos quando comparado ao PPR0.

A incorporação de resíduos de cédulas monetárias na preparação de compósitos com PP reciclado, nas concentrações de 10, 20 e 30 % em massa de resíduos, promoveu estabilidade à degradação frente ao intemperismo, comparando-se os compósitos PP/cédulas com o PPR0 submetidos às mesmas condições.

Os resultados demonstraram que incorporação de resíduos de cédulas melhorou a resistência dos compósitos, produzindo materiais com maiores valores de módulo de *Young* e resistência à tração em relação à matriz pura quando expostos ao intemperismo. Logo, os resíduos de cédula monetária atuaram como cargas de reforço para o polipropileno reciclado frente ao intemperismo.

Além disso, verificou-se que a incorporação de carga na concentração de 10% m/m proporcionou um aumento do módulo de *Young* do compósito em relação à matriz, se comparado aos resultados obtido para o polímero reciclado puro exposto e não exposto ao intemperismo. Tal resultado é um indício de que o material elaborado pode ser utilizado para aplicações em ambientes externos e na confecção de itens duráveis.

Concluiu-se que a utilização da técnica de homogeneização é interessante para a incorporação de resíduos de cédulas monetária como carga ao polipropileno reciclado, na

elaboração de compósitos, pois proporcionou a elaboração de materiais com melhores propriedades mecânicas frente ao intemperismo. Além disso, para a realização deste processo não é necessário o tratamento dos resíduos de cédula e a utilização de reagentes. Sendo assim, a utilização de resíduos de cédula monetária como carga para a elaboração de compósitos utilizando a técnica de homogeneização é uma maneira eficiente para minimizar o seu acúmulo.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas atividades não foram realizadas devido ao prazo de trabalho, são recomendadas para dar continuidade à pesquisa deste trabalho:

- Realizar as análises Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos compósitos, do polipropileno reciclado e dos resíduos de cédulas monetárias.
- Estudo de aplicações viáveis para os compósitos elaborados.
- Elaboração de compósitos por meio da utilização da técnica de extrusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFADIL, N. A. et al. Characterization of Pathogenic Bacteria Isolated from Sudanese Banknotes and Determination of Their Resistance Profile. **International Journal of Microbiology**, v.2018, n. 4375164, p.1-7, 2018.
- ALMEIDA, M. R. et al. Discrimination between authentic and counterfeit banknotes using Raman spectroscopy and PLS-DA with uncertainty estimation. **Microchemical**, v.109, p.170-177, 2013.
- ARRÁEZ, F. J. et al. Thermal and UV degradation of polypropylene with pro-oxidant Abiotic characterization. *Applied Polymer Science*, v.135, n.14, p. n/a-n/a, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO - ABIPLAST. **Cartilha de reciclabilidade de materiais plásticos pós-consumo**. São Paulo, 5 mai. 2018. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/publicacoes/cartilha-e-reciclabilidade-de-materiais-plasticos-pos-consumo/>>. Acesso em: 28 nov. 2019. a
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO - ABIPLAST. **Kits cirurgicos feitos de polipropileno são totalmente descartáveis e previnem melhor contra infecções hospitalares**. 05 set. 2017. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/noticias/90-kits-cirurgicos-feitos-de-polipropileno-sao-totalmente-descartaveis-e-previnem-melhor-contrainfecoes-hospitalares/>>. Acesso em: 03 dez. 2019. c
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PLÁSTICO - ABIPLAST. **Perfil 2018: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico**. São Paulo, ABIPLAST, 2019. Relatório Anual. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/10/perfil2018-web_VC.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2019. b
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Cédulas do real**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulas>>. Acesso em: 28 mai. 2019. a
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Cédulas inadequadas à circulação**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulasinadequadas>>. Acesso em: 28 mai. 2019. b
- BANCO CENTRAL DO BRASIL - BCB. Departamento do Meio Circulante. Carta Circular nº 3.373, de 23 de janeiro de 2009. Substitui o anexo da Carta-Circular 3.235, de 17 de maio de 2006. **Diário da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 18, p. 15, 27 jan. 2009.
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **O caminho do dinheiro**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/caminhododinheiro>>. Acesso em: 09 jun. 2019. c
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Perguntas frequentes**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/novasnotas/faq.html>>. Acesso em: 28 jun. 2020. e
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Programa Anual de Produção - 2020 - Cédulas**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/cedulas>>. Acesso em: 28 jun. 2020. f
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Segunda família do real**. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br/cedulasemoedas/segundafamilia>>. Acesso em: 01 jun. 2019. d
- BANCO CENTRAL DO BRASIL – BCB. **Relatório de Gestão do exercício de 2018: Sustentabilidade Ambiental**. Brasília, DF, mai. 2019, p.103-105. Disponível em: <https://www.bcb.gov.br/content/publicacoes/relatoriogestao/2018/relatorio_gestao_2018.pdf> Acesso em: 10 jul. 2020. g
- BOROVANSKA, et al. **Quality assessment of recycled and modified LDPE/PP blends**. *Journal of Elastomers & Plastics*, v.44, n.6, p. 479–497, 2012.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Cap. I. Art, 1º p.1. [2010]. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 20 mai. 2019.
- BRASKEM. **Indústria automotiva**. Braskem. 2015. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/industria-automotiva>>. Acesso em: 27 fev. 2020.
- CALISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciências e Engenharias de Materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- CANEVAROLO Jr, Sebastião Vicente. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CANEVAROLO Jr, Sebastião Vicente. **Técnica de caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- CASA DA MOEDA DO BRASIL - CMB. **Relatório de Gestão Exercício de 2017**. Rio de Janeiro, 18 mai. 2018, p.17-29. Disponível em: <[https://www.casadoeda.gov.br/arquivos/pcmb/a-empresa/governanca corporativa/relatorio s/relatorio-de-gestao.pdf](https://www.casadoeda.gov.br/arquivos/pcmb/a-empresa/governanca%20corporativa/relatorio%20s/relatorio-de-gestao.pdf)> Acesso em: 10 jun. 2019. a
- CASA DA MOEDA DO BRASIL - CMB. **Novas cédulas de R\$ 5 e de R\$ 2 entram em circulação e completam a Segunda Família do Real**. 29 set. 2013. Disponível em: <<http://www.casadoeda.gov.br/portal/sala-de-imprensa/noticia.html?id=232>>. Acesso em: 10 jun. 2019. b
- CASA DA MOEDA DO BRASIL - CMB. **Produtos e Serviços: Meios de Pagamento**. Disponível em: <<https://www.casadoeda.gov.br/portal/negocios/produtos-e-servicos/meios-de-pagamento.html>>. Acesso em: 10 jun. 2019. c
- CHIBANI, N. et al. Study of Effect of Old Corrugated Cardboard in Properties of Polypropylene Composites: Study of Mechanical Properties, Thermal Behavior, and Morphological Properties. **Journal of vinyl and additive technology**, v. 22, n.3, p. 231-238, 2016.
- CONTAT, R. L. Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive. **Polymer Degradation and Stability**. v. 98, n. 11, p. 2117-2124, 2013.
- COSTA et al. Efeito do óleo de semente de uva sobre o polipropileno (PP) reciclado. Parte I: cinética de degradação. **Journal of Engineering and Exact Sciencer**, v. 04, n. 1, p. 18-22, 2018.
- CRUZ, Luciani Paola Rocha. **Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida e enzimática de fibras de algodão de resíduos de tecido tingido com corante índigo**. 2017. 126f. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2017.
- ESTEVES, L. L. **A influência de óleos vegetais sobre a degradação e propriedades do polipropileno reciclado**. 2018. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2018.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas – ciência e tecnologia**. 4ª edição, rev. e ampl. – São Paulo: Editora Bluche, p. 394- 397, 2009.
- FERNANDES, B. L.; DOMINGUES, A. J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007
- FIGUEIREDO, L. A. et al. Polypropylene prosthesis for the treatment of fingertip injuries. Description of surgical technique and results. **Revista Brasileira de ortopedia**. v. 52, n. 6, p. 685-692, 2017.
- FILHO, E. A. S. et al. Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.27, (número especial), p. 84-90, 2017.
- FRANCO, E. Dinheiro limpo: As cédulas de real fora de circulação, que eram incineradas, agora são trituradas e viram matéria-prima para a confecção de cadernos, blocos, brindes, objetos de decoração e até adubo. **ISTOÉ**, 21 jan. 2016. Tecnologia & meio ambiente. Disponível em: <https://istoe.com.br/237978_DINHEIRO+LIMPO/>. Acesso em: 10 jul. 2020.
- GU, F. et al. From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling 81 practice based on a real-world case study. **The Science of the Total Environment**, v. 601-602, p. 1192-1207, 2017.
- GU, F., et al. Performance evaluation for composites based on recycled polypropylene using principal component analysis and cluster analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 115. , p. 343-353, 2016.

- HONGLING, G. et al. Forensic classification of counterfeit banknote paper by X-ray fluorescence and multivariate statistical methods. **Forensic Science International**, v. 266, n. 09/2016, p. 43-47, 2016.
- IMPÉRIO, E. et al. Spectral investigations on 1000 £ banknotes throughout Italian Republic. **Vibrational Spectroscopy**. v. 79, p. 52-58, 2015.
- JAFELICCI, F. D. **Pigmentos inorgânicos para aplicação em plásticos**. 2019. Monografia (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
- LÉON, K. C. L. et al. Evaluación de las propiedades físicas de material compuesto elaborado con bambú (*Guadua angustifolia* Kunth) y polipropileno. **Revista Mexicana de Ciencias Forestales**, v. 7, n. 38, p. 79-94, 2016.
- MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005.
- MCCAFFREY et al. Recycled polypropylene-polyethylene torrefied almond shell biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v.125, p. 425-432, 2018.
- MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos Plásticos**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 1995.
- MONTAGNA, L. S. et al. Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/pro-degradant additives after exposure to controlled UV radiation. **Polymer degradation and stability**, v. 120, p. 186-192, 2015.
- NETO, F. E. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Blücher, 2006.
- NUNES, S. G. et al. Polipropileno reciclado reforçado por fibras de piaçava: propriedades físicas: Propriedades físicas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21. 2014, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: 21º CBECIMAT, 2014. p. 2383-2390. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/204-062.pdf>>. Acesso em:
- OLIVEIRA, Erika Tatiane de. **Avaliação do impacto ambiental na produção das cédulas de cinquenta reais através de metodologia de avaliação do ciclo de vida (ACV)**. 2017. 146-152 f. Dissertação (Mestrado Sistemas de Gestão) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2017.
- PAIVA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 5°. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. 16-59 p.
- PANIZ, Oscar Giordani et al. Obtenção de compósito com matriz de acetato de celulose e partículas de prata para aplicações antimicrobianas. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.
- PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.
- PATRÍCIO, Patrícia Santiago de Oliveira; MATUSINHO, Ingrid Amélia dos Santos. **Fabricação de utensílio polimérica a partir de compostos baseados em polipropileno e cédulas monetárias**. Depositante: Centro Federal de Ensino Tecnológico. BR n. 10 2019 003165 4. Depósito: 15 fev. 2019. Concessão: 28 fev. 2019.
- PEREIRA, C. H. et al. Influência da Incorporação de Resíduos de Tecido de Big Bag nas Propriedades Mecânicas do Polipropileno. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 18-22, 2018.
- PINTO, M. V. S. **Estudo higrotérmico de compósitos poliméricos reforçados por fibras vegetais juta/algodão manufaturado por RTM : caracterização mecânica e sorção de água**. 2018. 129 f.: il. color. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande 1, PB, 2018.
- PURDUE. **Millions of tons of the world's plastic waste could be turned into clean fuels, other products through chemical conversion**. 6 feb. 2019. Research Foundation News, Purdue University. Disponível em: <<<https://www.purdue.edu/newsroom/releases/2019/Q1/millions-of-tons-of-the-worldsplastic-waste-could-be-turned-into-clean-fuels,-other-products-through-chemical-conversion.html>>>. Acesso em: 20 nov. 2019.
- RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

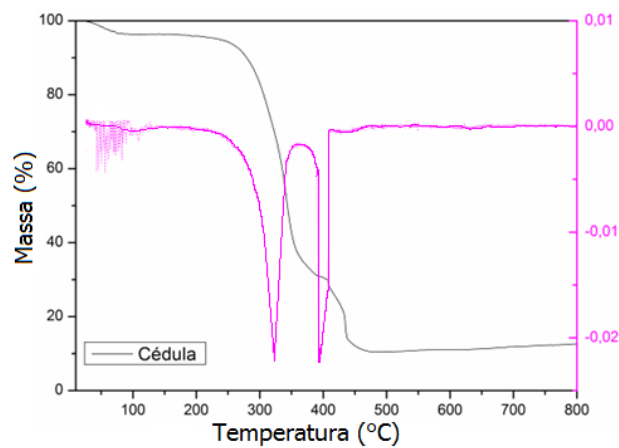
- RABELLO, M. S. et al. Fotodegradação do polipropileno contendo combinação de fotoestabilizantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 112–120, 2016.
- RODRÍGUEZ, A. C. B.; ZAMORA, V. G. Cierre de un gran defecto de la pared torácica y abdominal usando omento y malla de polipropileno en un canino. **Revista de la Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia**, v. 66, n. 1, p. 67-80, 2019.
- SÁ, B. S. R. **Obtenção e caracterização do compósito de polipropileno reciclado com fibra de palmeira-real (Archontophoenix cunninghamiana)**. 2019. 41f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019.
- SANTI, C. R. ; CORREA, C. A. Identificação de oportunidades de negócio na cadeia de valor dos resíduos plásticos de fontes pós-consumo através da reciclagem. In: I SEMINÁRIO INTERNACIONAL: OCEANOS LIVRES DE PLÁSTICOS. **UNISANTA Bioscience**, v. 7, n. 6, Edição Especial (2018), p. 144-156, 2018.
- SANTOS, E. F. et al. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: efeito da temperatura e agentes de acoplamento. **Polímeros**, São Carlos, v.20, n. 3, p. 215-220, 2010.
- SILVA, Camila Cruz da. **Análise do comportamento mecânico e térmico de biocompósitos à base de polipropileno e fibras de curauá e a influência do seu reprocessamento nas propriedades mecânicas e físicas**. 2018. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2018.
- SINGH, N. et al. Recycling os plastic solid waste: A state of art review and future applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 115, p. 409-422, 2017.
- SOMMERHUBER, et al. Wood-plastic composites as potential applications of recycled plastics of electronic waste and recycled particleboard. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p. 176–185, 2016.
- VÉLEZ, J.; HOZ, E. L. Linear model to estimate the degradation index on the processing of recycled polypropylene due to the addition of stabilizer; **Revista chilena de ingeniería**, v. 24, n. 1, p. 85-93, 2016.
- VINCI, P. L. Os Anos 1954-1963 no Politécnic de Milão. **Polímeros**, v. 19, n. 3, 2009.
- WORLD WILDLIFE FUND – WWF (Fundo Mundial para a Natureza). **Solucionar a poluição plástica: Transparência e responsabilização**. Gland, Suíça, mar. 2019. Disponível em:< <http://promo.wwf.org.br/solucionar-a-poluicao-plastica-transparencia-e-responsabilizacao> >. Acesso em: 20 nov. 2019.
- YAOA, Z.T. et al. Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with modified shell waste. **Journal of Hazardous Materials**, v.262, p.212-217, 2013.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Curvas de termogravimetria derivativa (DTG)

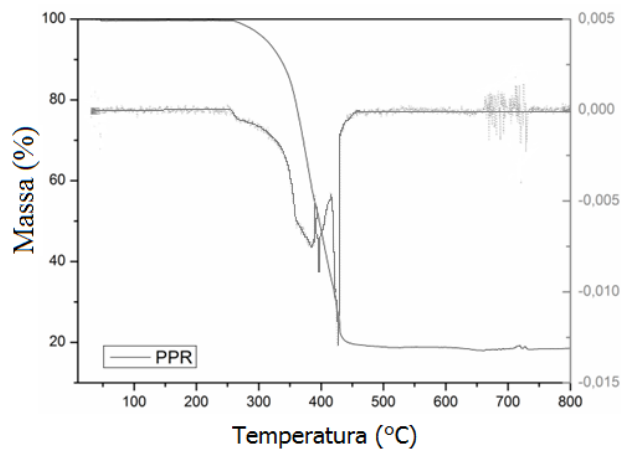
As figuras A.1 a A.5 apresentam as curvas de DTG dos resíduos de cédula monetária, dos compósitos e do Polipropileno reciclado.

A.1- Curva de DTG dos Resíduos de Cédula monetária.



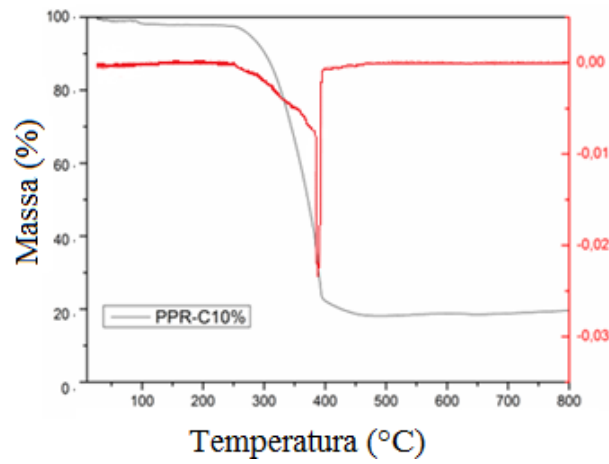
Fonte: Autoria própria.

A.2- Curva de DTG do Polipropileno reciclado (PPR0).



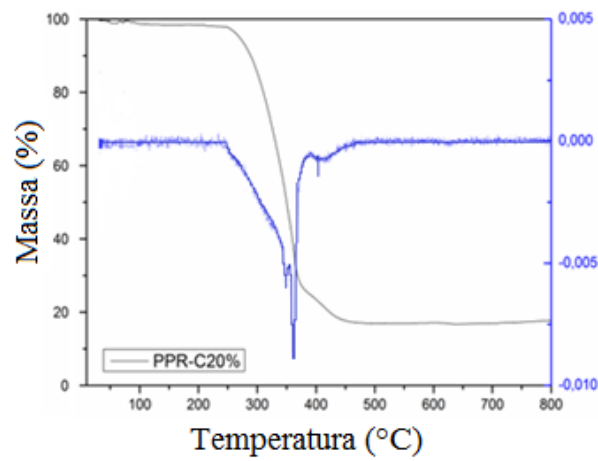
Fonte: Autoria própria.

A.3- Curva de DTG do PPR-C10.



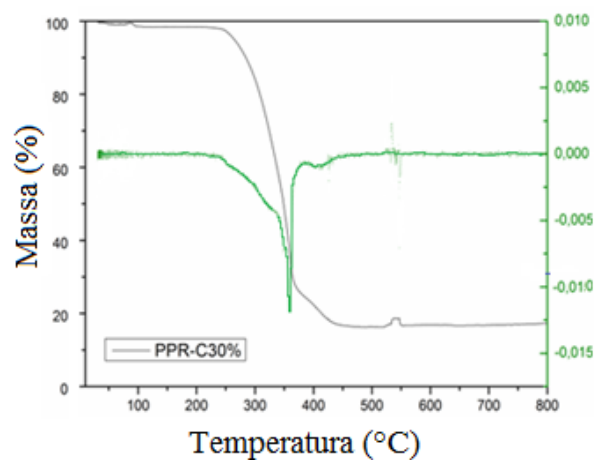
Fonte: Autoria própria.

A.4- Curva de DTG do PPR-C20.



Fonte: Autoria própria.

A.5- Curva de DTG do PPR-C30.

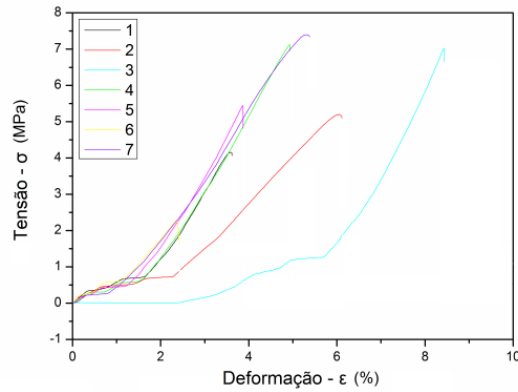


Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B – Curvas tensão x deformação obtidas dos ensaios de Tração.

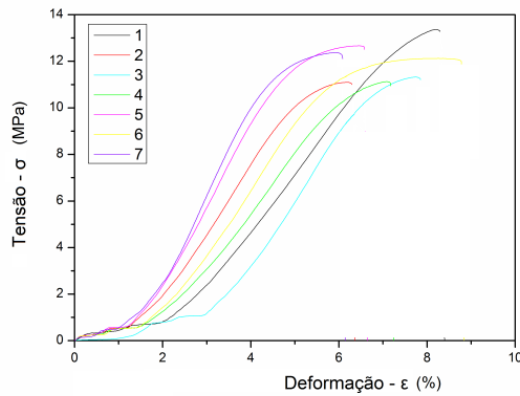
As figuras B.1 a B.5 apresentam as curvas de tensão x deformação obtida dos ensaios de Tração dos compósitos e da matriz pura.

B.1- Curvas Tensão x Deformação do Polipropileno reciclado (PPR0).



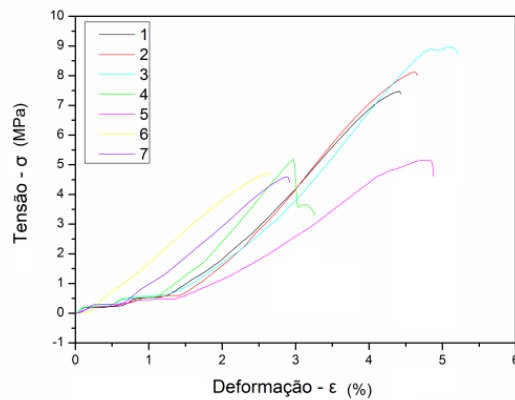
Fonte: Autoria própria.

B.2- Curvas Tensão x Deformação do PPR-C10.

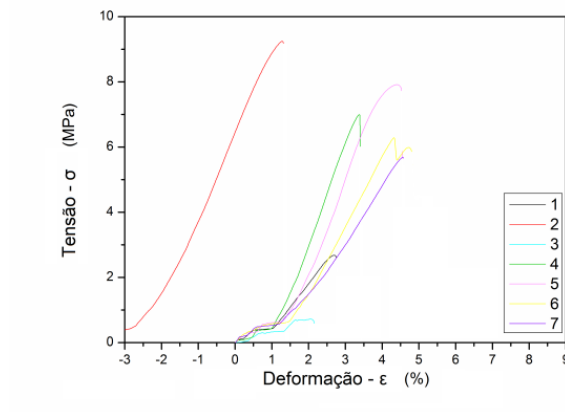


Fonte: Autoria própria.

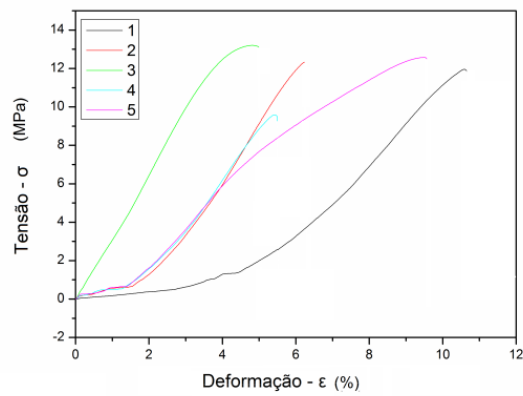
B.3- Curvas Tensão x Deformação do PPR-C20.



Fonte: Autoria própria.

B.4- Curvas Tensão x Deformação do PPR-C30.

Fonte: Autoria própria.

B.5- Curvas Tensão x Deformação do PPRS.

Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C - Tratamento estatístico dos dados das curvas de deformação do ensaio mecânico

As Tabelas C.1 a C.2 apresentam os resultados do tratamento estatístico (Teste F e teste t de student) dos dados do máximo de tensão à tração e Módulo de *Young* das curvas de deformação do ensaio mecânico.

Teste t de student e Teste F para os dados do máximo de tensão

C.1- Tabela de resultados das comparações do Teste t de student e do Teste F os dados do máximo de tensão

Comparações	Teste	Valor calculado	Resultado
PPR0 x PPR-C10	F	0,04208	Possuem variâncias diferentes (95% de confiança)
	T	0,00003	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR0 x PPR-C20	F	0,47840	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,43651	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPR0 x PPR-C30	F	0,13646	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,92535	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR-C10	F	0,14238	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,90569	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR-C20	F	0,26632	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,00017	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPRS x PPR-C30	F	0,04826	Possuem variâncias diferentes (95% de confiança)
	T	0,00123	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR-C10 x PPR-C20	F	0,04658	Possuem variâncias diferentes (95% de confiança)
	T	0,00007	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR-C10 x PPR-30	F	0,00406	Possuem variâncias diferentes (95% de confiança)
	T	0,00164	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR-C20 x PPR-30	F	0,12554	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,62476	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR0	F	0,25051	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,00007	Possuem médias diferentes (95% de confiança)

Fonte: Autoria própria.

Teste t de student e Teste F para os dados do Módulo Young

C.2- Tabela de resultados das comparações do Teste t de student e do Teste F para os dados do Módulo Young.

Comparações	Teste	Valor calculado	Resultado
PPR0 x PPR-C10	F	0,41659	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,00189	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR0 x PPR-C20	F	0,46226	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,06120	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPR0 x PPR-C30	F	0,11850	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,47624	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR-C10	F	0,39707	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,28913	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR-C20	F	0,29608	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,54565	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR-C30	F	0,22477	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,31460	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPR-C10 x PPR-C20	F	0,38015	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,06125	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPR-C10 x PPR-30	F	0,16304	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,04629	Possuem médias diferentes (95% de confiança)
PPR-C20 x PPR-30	F	0,10178	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,47194	Possuem médias iguais (95% de confiança)
PPRS x PPR0	F	0,37570	Possuem variâncias iguais (95% de confiança)
	T	0,04309	Possuem médias diferentes (95% de confiança)

Fonte: Autoria própria.