



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação  
Mestrado | Doutorado



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**FACULDADE DE ARQUITETURA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN**

Fernanda Rech

**NOVOS MATERIAIS PARA MANUFATURA ADITIVA: desenvolvimento e  
fabricação de filamentos compósitos a partir do caule do tabaco (*Nicotiana  
tabacum L.*) e poli(ácido láctico)**

Tese de Doutorado

Porto Alegre  
2023

**FERNANDA RECH**

**Novos materiais para manufatura aditiva: desenvolvimento e fabricação de filamentos compósitos a partir do caule do tabaco (*Nicotiana tabacum L.*) e poli(ácido láctico)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito à obtenção do título de Doutor em Design.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Liane Roldo.

Porto Alegre

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

Rech, Fernanda

NOVOS MATERIAIS PARA MANUFATURA ADITIVA:  
desenvolvimento e fabricação de filamentos compósitos  
a partir do caule do tabaco (*Nicotiana tabacum* L.) e  
poli(ácido láctico). / Fernanda Rech. -- 2023.

117 f.

Orientador: Fabio Pinto da Silva.

Coorientadora: Liane Roldo.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Manufatura Aditiva. 2. Fabricação de filamento  
fundido. 3. Impressão 3D. 4. Resíduos agrícolas. 5.  
Tabaco. I. da Silva, Fabio Pinto, orient. II. Roldo,  
Liane, coorient. III. Título.

Fernanda Rech

**NOVOS MATERIAIS PARA MANUFATURA ADITIVA: desenvolvimento e fabricação de filamentos compósitos a partir do caule do tabaco (*Nicotiana tabacum L.*) e poli(ácido láctico)**

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Porto Alegre, 22 de novembro de 2023.

---

**Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva**

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

**Banca Examinadora:**

---

Orientador: **Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva**

Programa de Pós-Graduação em Design, UFRGS, Porto Alegre, Brasil

---

Coorientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dra. Liane Roldo**

Faculdade de Estudos Marítimos, Universidade de Split, Split, Croácia

---

**Prof. Dr. Ricardo Simões**

Instituto Politécnico do Cávado e do Ave, Barcelos, Portugal – Examinador Externo

---

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Tatiana Louise Avila de Campos**

Departamento de Engenharia Biomédica e Engenharia de Materiais, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Brasil – Examinador externo

---

**Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior**

Programa de Pós-Graduação em Design, UFRGS, Porto Alegre, Brasil – Examinador Interno

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao programa de Pós-Graduação em Design (PGDesign/UFRGS) pelo suporte fornecido durante a realização desta pesquisa. Também à equipe do LDSM - Laboratório de Design e Seleção de Materiais, bem como à Escola Superior em Design, Gestão e Tecnologias da Produção de Aveiro-Norte (ESAN), pela contribuição e colaboração ao longo deste estudo. Bem como, à Capes pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Agradeço imensamente aos professores que me acompanharam ao longo desse caminho, pelo seu profissionalismo e competência, pelas trocas e auxílios. Em especial, ao meu orientador, Prof. Dr. Fabio Pinto da Silva, e à minha coorientadora, Prof.<sup>a</sup> Dra. Liane Roldo. Também sou grata aos professores da ESAN, Prof. Dr. José Martinho Oliveira e Prof.<sup>a</sup> Dra. Sara Magalhães da Silva. Todos vocês foram essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas do PGDesign e da ESAN, pelo apoio e auxílio constante. Em especial, Jaqueline Dilly e Cristiano Cunha.

Aos demais docentes do PGDesign que contribuíram para a minha formação, pela troca de experiências.

Aos amigos, que são muitos, e que sempre estiveram ao meu lado dando apoio incondicional.

À minha filha, Nina, pela paciência, pelo incentivo e por proporcionar muitos momentos de leveza nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Rute e Sérgio, que, mesmo ausentes fisicamente, se fizeram presentes, nas memórias que guardo comigo com todo o amor.

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

## RESUMO

RECH, F. **Novos materiais para manufatura aditiva: desenvolvimento e fabricação de filamentos compósitos a partir do caule do tabaco (*Nicotiana tabacum L.*) e poli(ácido láctico)**. 2023. 117 f. Tese (Doutorado em Design) – Escola de Engenharia / Faculdade de Arquitetura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

O desenvolvimento de novos materiais alinhados ao design sustentável, ao reaproveitamento de resíduos sólidos e à preservação do meio ambiente, são considerados desafios e demandas constantes. Sendo assim, identificou-se que, na fumicultura, o caule do tabaco é um resíduo que tem como principal destino a deposição a céu aberto ou queima, causando problemas ambientais. Como essa atividade agrícola está concentrada na Região Sul do Brasil, e o Rio Grande do Sul concentra o maior volume dessa produção, o desejo de contribuir com o reaproveitamento de resíduos agrícolas locais, buscando uma nova aplicação para os caules de tabaco, foi o ponto inicial para essa pesquisa. Assim, essa pesquisa visa desenvolver novos materiais para filamentos compósitos para a tecnologia de fabricação por filamento fundido (FFF), a partir do resíduo da planta do tabaco: sendo o reforço, partículas do caule de tabaco moído e o poli(ácido láctico) – PLA, polímero termoplástico, a matriz. Em relação ao processo FFF, verifica-se o potencial latente da utilização de materiais compósitos de reforços vegetais e matrizes poliméricas. Foram desenvolvidos filamentos compósitos com distintos percentuais em peso de resíduo de tabaco. As formulações foram realizadas com um misturador interno do tipo Brabender e os filamentos foram desenvolvidos por meio de processo de extrusão. Corpos de prova (CP), assim como um modelo 3D para a validação do filamento, foram impressos usando uma impressora Prusa i3 MK3. Os procedimentos experimentais incluem a seleção e preparação do caule do tabaco; os processos para o desenvolvimento do filamento compósito, assim como seus respectivos ensaios de caracterização química, térmica, mecânica e morfológica, para posterior comparação entre as formulações. Foi possível desenvolver novos filamentos para a tecnologia FFF a partir de um compósito proveniente do caule do tabaco associado ao PLA, o que possibilita sua utilização futura, proporcionando uma alternativa proveniente de recursos renováveis.

**Palavras-chave:** Manufatura Aditiva. Fabricação de filamento fundido. Design. Tabaco. Resíduos agrícolas.

## ABSTRACT

RECH, F. **New materials for additive manufacturing: development and fabrication of composite fibers from tobacco stalks (*Nicotiana tabacum L.*) and poly(lactic Acid)**. 2023. 117 p. Thesis (Doctorate in Design) – School of Engineering / Faculty of Architecture, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

The development of new materials that align with sustainable design, the reuse of solid waste, and the preservation of the environment are seen as constant challenges and demands. In tobacco farming, the tobacco stalk is a residue that is typically disposed of through open deposition or burning, resulting in environmental problems. As this agricultural activity is concentrated in the South Region of Brazil, and Rio Grande do Sul concentrates the largest volume of this production, the desire to contribute to the reuse of local agricultural residues, seeking a new application for tobacco stalks, was the main starting point for this research. This research aims to develop new materials for composite filaments for the fused filament fabrication (FFF) technology from the tobacco plant waste: being the reinforcement, particles of tobacco stalks and the polylactic acid (PLA), a thermoplastic polymer, the matrix. For this purpose, composite filaments with different weight percentages of tobacco waste were developed. The formulations were carried out with a Brabender type mixer. The filaments were developed through an extrusion process. Specimens, as well as a 3D model for filament validation were printed using a Prusa i3 MK3 printer. The experimental procedures also include the selection and preparation of the tobacco stalks, the processes for the development of the composite filament, as well as their respective chemical, thermal, mechanical and morphological characterizations, for later comparison between the formulations. It was possible to develop new filaments for the FFF technology, from a composite derived from the tobacco stalks associated with PLA, which enables its future use, providing an alternative from renewable resources.

**Keywords:** Additive Manufacturing (AM). Fused Filament Fabrication (FFF). Design. Tobacco. Agricultural waste

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas principais do processo de AM .....	24
Figura 2 – Esquema de refinamento da malha em triângulos do formato STL .....	25
Figura 3 – Esquema que descreve o funcionamento da tecnologia FFF .....	28
Figura 4 – Tipos de padrões de preenchimento da tecnologia FFF .....	29
Figura 5 – Fórmula estrutural do Anidrido Maleico .....	37
Figura 6 – Reação química entre o Anidrido Maleico e PLA com a presença do peróxido .....	37
Figura 7 – Classificação dos tipos de compósitos .....	39
Figura 8 – Tipos de tabaco mais cultivados no Rio Grande do Sul – da esquerda para à direita: Burley, Corda e Virgínia .....	43
Figura 9 – Matérias-primas para pesquisa experimental: a) caules de tabaco do tipo Virgínia e b) pellets de PLA 4043D .....	46
Figura 10 – Fluxograma dos materiais e métodos da Etapa 1 .....	48
Figura 11 – Equipamentos utilizados no processo de moagem .....	49
Figura 12 – Processo de moagem do caule do tabaco .....	50
Figura 13 – Equipamentos utilizados para a funcionalização da matriz polimérica...51	
Figura 14 – Equipamentos para a preparação das formulações CTP .....	52
Figura 15 – Aspecto físico da formulação do compósito CTP VII (a) e aspecto físico da formulação CTP V (b).....	54
Figura 16 – Equipamentos para a realização dos ensaios de caracterização da Etapa 1 .....	56
Figura 17 – Fluxograma dos materiais e métodos da Etapa 2 .....	57
Figura 18 – Extrusora 3Devo NEXT 1.0 utilizada para a produção dos filamentos CTP e com PLA puro .....	58
Figura 19 – Representação das condições de funcionamento da extrusora 3Devo NEXT 1.0 durante a extrusão dos filamentos. Os valores representam a média de temperatura e rpm utilizada para a produção dos filamentos CTP e com PLA puro .59	
Figura 20 – Impressora FFF Prusa i3 MK3 utilizada para a impressão dos CPs com os filamentos CTP e com PLA puro .....	59

Figura 21– Desenho CAD - norma ISO 527- 2: 1996 (Tipo IV), para impressão dos corpos de prova para o ensaio de tração. Unidade de medida: mm .....	60
Figura 22 – Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de caracterização da Etapa 2.....	61
Figura 23 – modelo 3DBenchy .....	62
Figura 24 – medidas do modelo 3DBenchy .....	63
Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do caule do tabaco do tipo Virgínia. Os círculos vermelhos indicam possíveis contaminações.....	65
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do PLA puro e das formulações CTP I e CTP II.....	66
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do PLA puro e das formulações CTP III e CTP IV .....	67
Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das formulações CTP com PLAGAM .....	67
Figura 29 – Espectro FTIR do RCTP e PLA 4043D .....	68
Figura 30 – Espectros FTIR: a) PLA puro; b) CTP I; c) CTP II .....	69
Figura 31 – Espectros FTIR .....	70
Figura 32 – Espectros FTIR .....	71
Figura 33 – Análise de TGA das amostras de RCTP, CTP com e sem agente compatibilizante e PLA 4043 D .....	72
Figura 34 – Curvas do gráfico do ensaio de DSC das formulações sem agente compatibilizante e PLA puro.....	75
Figura 35 – Curvas do gráfico do ensaio de DSC das formulações com e sem agente compatibilizante PLAGAM .....	76
Figura 36 – Filamentos para FFF desenvolvidos .....	79
Figura 37 – Filamentos que romperam na fabricação .....	80
Figura 38 – Corpos de prova impressos por FFF. Detalhe para o padrão de preenchimento linear .....	81
Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV dos CPs impressos por FFF – vista horizontal da deposição de camadas .....	83
Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV dos CPs – vista frontal indicando a altura das camadas impressos por FFF .....	84

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV das fraturas resultantes do ensaio de tração .....	88
Figura 42 – Micrografia obtida por MEV das fraturas resultantes do ensaio de tração do CTP .....	89
Figura 43 – Detalhamento do modelo 3DBenchy.....	91
Figura 44 – Modelo impresso com o filamento CTP II.....	91
Figura 45 – Detalhamento do modelo 3DBenchy impresso com o filamento CTP II .	92
Figura 46 – Comparação entre medidas do modelo 3DBenchy disponível na fonte (3DBenchy.com) e o impresso com o filamento CTP II.....	93
Figura 47 – Medidas do modelo 3DBenchy disponível na fonte (3DBenchy.com) e o impresso com o filamento CTP II para comparação.....	94
Figura 48 – Medidas do modelo 3DBenchy em comparação com o modelo impresso com o filamento CTP II.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do caule do tabaco proveniente da Província de Mazandran (Irã) em comparação com outras matérias-primas para a fabricação de papel.....	45
Tabela 2 -- Formulações CTP.....	54
Tabela 3 – Parâmetros de impressão dos CPs.....	60
Tabela 4 – Parâmetros de impressão para o modelo 3D.....	62
Tabela 5 – Densidade real dos resíduos de tabaco de acordo com o tamanho das partículas.....	64
Tabela 6 – Temperatura de degradação dos materiais ensaiados.....	74
Tabela 7 – Tg, Tcc e Tm do PLA puro, CTP I, CTP II, CTP III, CTP IV, CTP V e CTP VI.....	77
Tabela 8 – Grau de cristalinidade.....	77

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – $\sigma_{\max}$ (MPa) e $\epsilon_{\max}$ (%) resultantes dos ensaios de tração das amostras: PLA, CTP I, CTP II, CTP IV e CTP VI .....	85
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>3D</b>	Tridimensional
<b>ABS</b>	Acrilonitrila Butadieno Estireno
<b>Afubra</b>	Associação dos Fumicultores do Brasil
<b>AnMa</b>	Anidrido Maleico
<b>AM</b>	Manufatura Aditiva ( <i>Additive Manufacturing</i> )
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>CAD</b>	Design Assistido por Computador ( <i>Computer-Aided Design</i> )
<b>CAM</b>	Manufatura Assistida por Computador
<b>CNC</b>	Comando Numérico Computadorizado
<b>CP</b>	Corpo de prova
<b>CSW</b>	Resíduo de Casca de Cacau
<b>CTP</b>	Compósito de Tabaco e Polímero PLA
<b>DTG</b>	Termogravimetria derivada
<b>DCP</b>	Peróxido de Dicumilo
<b>DDGS</b>	Grãos Secos de Destilaria Solúveis
<b>DMA</b>	Análise Mecânica Dinâmica
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>EMBRAPA</b>	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
<b>FDM</b>	Modelagem por Fusão e Deposição ( <i>Fused Deposition Modeling</i> )
<b>FFF</b>	Fabricação de Filamento Fundido ( <i>Fused Filament Fabrication</i> )
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>ISO</b>	<i>International Organization for Standardization</i>
<b>LDPE</b>	Polietileno de Baixa Densidade
<b>MDA</b>	Ministério do Desenvolvimento Agrário
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>MFI</b>	Índice de Fluides
<b>OMS</b>	Organização Mundial da Saúde
<b>OOW</b>	Madeira de Laranjeira-de-Osage
<b>PC</b>	Policarbonato
<b>PCL</b>	Policaprolactona
<b>PEI ou ULTEM</b>	Polieterimida

<b>PETG</b>	Politereftalato de Etileno Glicol
<b>PLA</b>	Poliácido láctico
<b>PLAgAM</b>	PLA enxertado com Anidrido Maleico
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPSF/PPSU</b>	Polifenilsulfona
<b>PW</b>	Madeira de Paulownia
<b>QCTC</b>	Convenção Quadro para o Controle do Tabaco
<b>RCTP</b>	Resíduo do Caule de Tabaco em Pó
<b>RCC</b>	Resíduo da Casca do Cacau
<b>RSA</b>	Resíduos Sólidos Agrícolas
<b>Sinditabaco</b>	Sindicato Interestadual da Indústria do Tabaco
<b>Tcc</b>	Temperatura de cristalização
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de degradação
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusão
<b>TPU</b>	Termoplástico de Poliuretano
<b>UV</b>	Radiação Ultravioleta
<b>X<sub>c</sub></b>	Grau de cristalinidade

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA .....	18
1.2 PROBLEMA DE PESQUISA .....	18
1.3 OBJETIVOS .....	18
1.3.1 Objetivo geral .....	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	19
1.4 JUSTIFICATIVA.....	19
1.5 ESTRUTURA DA TESE.....	23
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>24</b>
2.1 TECNOLOGIAS AM: O PROCESSO FFF .....	24
2.2 FILAMENTOS .....	30
2.3 AGENTES COMPATIBILIZANTES .....	36
2.4 COMPÓSITOS .....	38
2.4.1 Reforços lignocelulósicos .....	39
2.5 TABACO.....	41
2.5.1 Tipos de tabaco .....	42
2.5.2 Resíduos do tabaco .....	43
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>46</b>
3.1 MATERIAIS .....	46
3.2 MÉTODOS .....	47
3.2.1 Etapa 1 .....	47
3.2.1.1 Procedimento de secagem e preparação dos caules de tabaco .....	48
3.2.1.2 Funcionalização da matriz polimérica.....	50
3.2.1.3 Preparação das formulações CTP .....	51
3.2.1.4 Ensaios de caracterização da Etapa 1 .....	55
3.2.2 Etapa 2 .....	56
3.2.2.1 Produção dos filamentos para a tecnologia FFF .....	57
3.2.2.2 Impressão dos CPs .....	59
3.2.2.3 Ensaios de caracterização da Etapa 2 .....	61
3.2.2.4 Impressão do modelo 3D .....	61
<b>4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>64</b>
4.1 DENSIDADE REAL DO RCTP .....	64

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	65
4.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	68
4.4 ANÁLISE TÉRMICA .....	72
4.4.1 Análise termogravimétrica – TGA.....	72
4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	75
4.5 FABRICAÇÃO DOS FILAMENTOS PARA FFF .....	79
4.6 IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	80
4.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEV DOS CORPOS DE PROVA .....	82
4.8 ANÁLISE MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA .....	85
4.9 IMPRESSÃO DE MODELO 3D POR FFF .....	90
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>97</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presente pesquisa teve início no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Indústria Criativa da Universidade Feevale. Desde então, oportunizou a abertura para novos conhecimentos, como a grande área de materiais e tecnologia, bem como proporcionou possibilidades de criação e desenvolvimento de novos materiais. Também permitiu o trabalho conjunto com outros setores e, inclusive, a pesquisa com a Universidade de Aveiro em Portugal. Na expectativa de dar continuidade ao trabalho interdisciplinar iniciado no mestrado e contribuir com pesquisa aplicada, beneficiando a comunidade acadêmica, indústria e outros atores sociais, encontra-se a motivação desta tese de doutorado.

Seu ponto central é a reconfiguração do resíduo agrícola da planta do tabaco (caule), visando promover seu aproveitamento e valorização a partir do desenvolvimento de um filamento compósito para o processo de fabricação de filamento fundido – FFF, tendo como foco a aplicabilidade nas áreas tecnológicas e de design.

O uso de materiais naturais como cargas para reforçar compósitos termoplásticos apresenta uma série de vantagens, tais como baixa densidade e custo, boa relação entre resistência e peso, e propriedades isolantes eficientes. Além disso, esses materiais são renováveis e de fácil acesso.

A escolha pela utilização do resíduo agrícola da planta do tabaco deu-se em função do expressivo volume gerado pela fumicultura nacional, da relevância do cultivo e produção do tabaco no estado do Rio Grande do Sul, e também pela oportunidade de oferecer uma alternativa econômica aos fumicultores por meio da reconfiguração desse resíduo.

Optou-se pela utilização do poli(ácido láctico) - PLA - como elemento de ligação, uma vez que esse material é um poliéster alifático biodegradável e derivado de fonte renovável, sendo comumente utilizado para a fabricação de filamentos para o processo de impressão por FFF.

Assim, o presente estudo busca incorporar um novo olhar sobre a dimensão técnica, levando em consideração questões relacionadas à preocupação ambiental, bem como propor o desenvolvimento de um material inédito – produzido a partir de fontes renováveis, através da utilização de resíduos em sua fabricação. Havendo, também, relevância na dimensão social, tendo em vista que promove uma

reformulação quanto ao aproveitamento do caule do tabaco em setor distinto da indústria fumageira, contribuindo de forma indireta para diversificar a atividade produtiva dos agricultores produtores de tabaco.

O contexto descrito possibilita uma reflexão a respeito da função do designer, destacando seu papel como um profissional capaz de provocar mudanças econômicas e sociais através do desenvolvimento de novos materiais ecoeficientes, ultrapassando barreiras que o colocam apenas na posição de projetista de artefatos.

A respeito da estrutura da pesquisa, destaca-se seu caráter interdisciplinar, uma vez que busca aprofundar conhecimentos na área de materiais compósitos (polímeros associados a materiais naturais), processos por manufatura aditiva (AM), desenvolvimento de filamentos para tecnologia FFF e métodos de caracterização da matéria-prima a ser desenvolvida.

## 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Desenvolvimento de novos materiais para filamentos compósitos para impressão FFF a partir do resíduo do caule da planta do tabaco, utilizando o polímero termoplástico (PLA) como elemento de ligação.

## 1.2 PROBLEMA DE PESQUISA

É possível desenvolver filamentos compósitos, para serem usados no processo FFF, utilizando o caule do tabaco (resíduo agrícola fibroso) como reforço e o polímero termoplástico (PLA) como matriz?

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo geral

Desenvolver novos filamentos para a tecnologia FFF, a partir de um compósito proveniente do caule do tabaco associado ao PLA, com possibilidade de aplicação para a área do design e prototipagem em geral.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Preparar formulações com distintos percentuais de resíduo de caule de tabaco em pó (RCTP) e PLA, a fim de desenvolver novos filamentos com diferentes frações em peso de RCTP;
- Compreender o efeito da presença de PLA enxertado com anidrido maleico (PLAgAM) como agente compatibilizante nos compósitos de tabaco e polímero PLA (CTPs), com o intuito de verificar uma melhoria na adesão interfacial entre a matriz de PLA e RCTP;
- Utilizar o processo de extrusão como método de fabricação para desenvolver filamento para a tecnologia FFF a partir das formulações de CTP;
- Avaliar e comparar o desempenho entre filamentos e corpos de prova (desenvolvidos com PLA puro e com o material compósito), através da análise das características morfológicas e propriedades químicas, térmicas e mecânicas;
- Produzir um modelo 3D a partir do filamento CTP com as características mais apropriadas, resultantes dos ensaios de caracterização realizados, a fim de validar o seu desempenho.

### 1.4 JUSTIFICATIVA

A preocupação em se reduzir o impacto ecológico provoca um maior entendimento em relação à necessidade de se produzir projetos com foco no meio ambiente, voltados, em longo prazo, para a sustentabilidade (ASHBY; JOHNSON, 2010). A compreensão acerca dos problemas ambientais tem incentivado a procura por produtos e serviços desenvolvidos por meio de processos sustentáveis – que vão desde o tratamento da poluição, à interferência nos processos produtivos que geram tal poluição, ao redesenho de produtos (MANZINI; VEZZOLI, 2005). O que estimula a realização de ações ecoeficientes que visam minimizar o impacto ambiental.

De acordo com Manzini e Vezzoli (2005), para ser verdadeiramente coerente com os princípios da sustentabilidade ambiental, cada nova proposta de design deve responder a requisitos gerais, como a utilização de recursos renováveis e a otimização

do emprego de recursos não renováveis. Uma das alternativas de projeto reside na viabilização de soluções para a diminuição de materiais. Entre as alternativas de redução está a utilização de materiais renováveis, cuja matéria-prima seja obtida através de elementos cultiváveis (ASHBY; JOHNSON, 2010).

A utilização de materiais cultiváveis (naturais) para o desenvolvimento de novas matérias-primas não é algo atual. Compostos feitos a partir de fibras vegetais têm sido fabricados desde a civilização egípcia, que há 3000 anos utilizava argila e palha natural de bambu para construir muros (AFFZAN *et al.*, 2013). No século XXI, essa aplicação pode ser encontrada em diferentes métodos de fabricação e para diversos produtos. No entanto, seu uso em processos de fabricação AM é relativamente recente.

A busca por soluções de materiais mais sustentáveis, impulsionada pela crescente consciência ambiental, levou ao desenvolvimento de filamentos compósitos – especialmente àqueles que usam materiais naturais como reforço. Estudos apontam o crescimento do processo de fabricação AM através de material de origem biológica (VAN WIJK; VAN WIJK, 2015; DAI *et al.*, 2018) devido a questões ambientais associadas ao uso de recursos baseados em combustíveis fósseis. Sendo assim, a combinação da AM com matérias-primas biológicas, como a celulose, é de interesse significativo (DAI *et al.*, 2019).

Van Wijk e Van Wijk (2015) enfatizam uma relevante mudança no processo de fabricação FFF: a produção de filamentos poliméricos a partir de recursos renováveis como biomassa. Sinalizam, ainda, que uma riqueza, no que tange o desenvolvimento de novos produtos, emerge ao se combinar tecnologias AM (especialmente em FFF) com materiais de origem biológica. Os autores apontam futuros biocompósitos para tecnologia FFF como Laywood (um filamento que apresenta 40% de madeira reciclada), Laybrick (feito de arenito moído e polímero de ligação), filamentos à base de bambu, palha de arroz, talos de trigo, amido de plantas, entre outros.

O desenvolvimento de compósitos lignocelulósicos a partir de materiais residuais surgiu nos últimos anos (GKARTZOU; KOUMOULOS; CHARITIDIS, 2017; LIU *et al.*, 2019; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019). Baixo custo, disponibilidade e baixa densidade, são algumas vantagens do uso de cargas naturais como reforços (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018).

Esforços têm sido feitos para estudar a combinação da tecnologia FFF com o desenvolvimento filamentos de compósitos de biomassa natural e PLA. Tao *et al.*

(2017) desenvolveram um compósito com PLA e 5% em peso de farinha de madeira, melhorando sua resistência à deformação inicial. Gkartzou *et al.* (2017) prepararam um filamento de PLA e lignina; eles descobriram que a maior proporção possível do material natural no filamento compósito era de 15% em peso de lignina. Song *et al.* (2020) processaram um compósito de PLA e casca de noz de macadâmia com potencial para ser usado como componentes estruturais mais leves. Magalhães da Silva *et al.* (2020) desenvolveram um filamento biodegradável à base de cortiça, estudando o efeito do PLA funcionalizado com anidrido maleico (AnMa) na melhoria da adesão e dispersão da interface do compósito.

Além disso, outros materiais de base biológica, como linho, resíduos de casca de cacau, cânhamo, casca de arroz e biomassa de madeira (COPPOLA *et al.*, 2018; LE DUIGOU *et al.*, 2016; LE GUEN *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; TRAN *et al.*, 2017), foram usados. Essas investigações contribuem para demonstrar a relevância e viabilidade da matriz PLA e cargas naturais como reforços para filamentos FFF.

Porém, o desenvolvimento de compósitos de base biológica apresenta alguns desafios, nomeadamente no que diz respeito à adesão interfacial entre a matriz polimérica hidrofóbica e as fibras lignocelulósicas hidrofílicas. Como resultado, vazios interfaciais, cavidades e defeitos podem ser produzidos. A adição de agentes compatibilizantes pode auxiliar a superar essas limitações (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018; TAO *et al.*, 2017).

Segundo Spadotto e Ribeiro (2006), a agroindústria e o setor de produção primária de alimentos, fibras e energias são as principais fontes da economia brasileira. As atividades realizadas nesses setores promovem geração de resíduos que, se não aproveitados, representam desperdícios para o setor produtivo e acarretam riscos ecológicos e sociais. Uma saída para a problemática é a utilização desses resíduos para o desenvolvimento de novos produtos.

Para Sachs (1996) é possível diversificar a produção final objetivando a geração de produtos como alimentos, bioenergia, biopolímeros, papel, celulose e outros produtos químicos a partir do processamento de grandes volumes de biomassa. Dialogando com Sachs (1996), Laufenberg, Kunz e Nystroem (2003) afirmam que a existência de uma tecnologia adequada pode converter resíduos em matéria-prima para processos secundários ou ainda como componente para novos produtos.

Em relação à planta do tabaco (*Nicotiana tabacum L.*), sua produção está voltada para o fornecimento de folhas de alta qualidade para a fabricação de cigarros. A colheita das folhas gera um resíduo, o caule, que normalmente acaba sendo queimado no campo ou incorporado no solo para posterior plantio, servindo, assim, de insumo. Porém, o volume desse resíduo é significativo e a presença de nicotina nos caules provoca um aumento na eliminação de resíduos sólidos e problemas de poluição ambiental (ACDA; CABANGON, 2013).

Particularmente, talos e caules de tabaco são difíceis de decompor no solo em um curto período de tempo (SANTANA; ALVES, 2018; SINDITABACO, 2019; TAO *et al.*, 2017). Segundo Qin *et al.* (2018), o caule pode se tornar um recurso valioso e é o principal resíduo da planta, representando 20% da planta de tabaco total. Calcula-se que sua geração anual seja em torno de 3,2 milhões de toneladas (WANG; BI; GAO, 2010).

Cabe ressaltar que se intensificam os debates a respeito da produção e colheita do tabaco. A produção da indústria fumageira, juntamente com as políticas antitabagistas, têm gerado discussões e demandado alternativas acerca dos modelos que sustentam o setor (RECH, 2016). Como exemplo, cita-se a Convenção Quadro para o Controle do Tabaco, um tratado internacional de saúde pública da Organização Mundial da Saúde (QCTC/OMS). No ano de 2005, o Brasil aderiu à Convenção<sup>1</sup>.

Esta pesquisa foi impulsionada, primeiramente, pela necessidade de contribuir para o reaproveitamento de resíduos sólidos agrícolas locais, buscando novas aplicações para os caules de tabaco e, em segundo lugar, para agregar valor aos resíduos de tabaco. Diante do contexto apresentado, verifica-se a relevância da pesquisa, uma vez que pode, de forma direta, através da tecnologia FFF, configurar uma nova aplicabilidade para o resíduo agrícola da planta do tabaco, levando em consideração uma preocupação com o meio ambiente, efetivada mediante a utilização de materiais de origem renovável. Ainda, de forma indireta, o estudo pode contribuir para oferecer uma alternativa produtiva para os fumicultores.

---

<sup>1</sup>Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/observatorio-da-politica-nacional-de-controle-do-tabaco/convencao-quadro>> e <<https://www.who.int/fctc/cop/about/en/>>. Acesso em: 05 abr. 2023.

## 1.5 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está estruturada da seguinte maneira: a introdução contempla o assunto da investigação, assim como a definição do problema de pesquisa e os objetivos geral e específico. Seguindo, tem-se a justificativa, que aborda a relevância deste estudo. O segundo capítulo engloba a etapa de revisão bibliográfica. Nele são abordados os assuntos que permeiam este trabalho: materiais compósitos, processo de fabricação por AM, desenvolvimento de filamentos para tecnologia FFF, materiais poliméricos, agentes compatibilizantes, reforços lignocelulósicos e resíduos do tabaco.

O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para desenvolver a presente pesquisa. Esta seção contempla a descrição dos materiais utilizados no desenvolvimento dos filamentos, abrangendo desde o processamento do RCTP até o desenvolvimento dos filamentos, a impressão dos corpos de prova (CP) e do modelo 3D. Além disso, são apresentados os ensaios de caracterização utilizados.

No quarto capítulo são exibidos os resultados da pesquisa, com a apresentação dos filamentos compósitos, os CPs impressos e o modelo 3D. Também são expostos os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais elaborados, juntamente com uma discussão com a literatura a partir de materiais similares já desenvolvidos em outros estudos. A tese é finalizada com as considerações finais a respeito da investigação e as sugestões de trabalhos futuros que possibilitam a continuidade da pesquisa.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

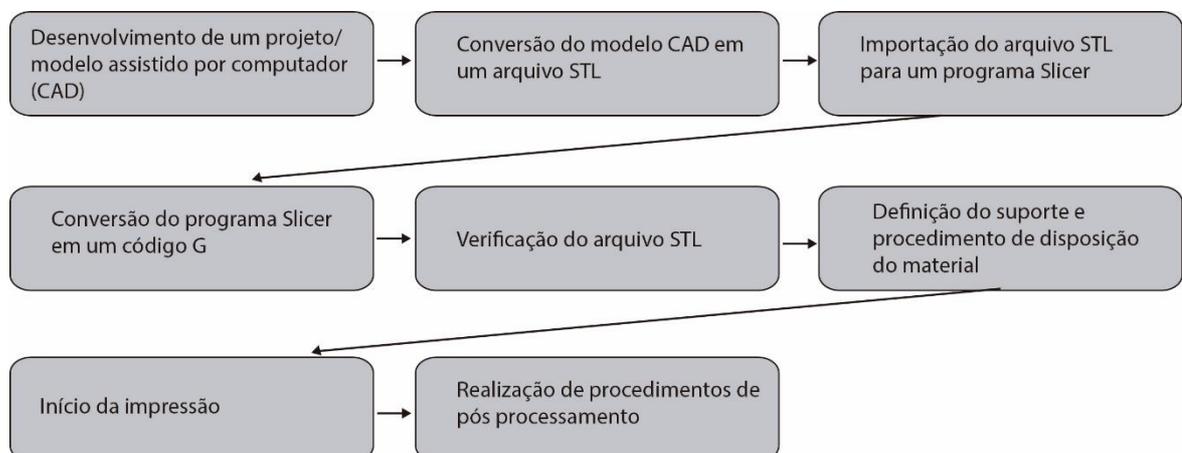
O presente capítulo retrata a revisão bibliográfica da tese. São apresentadas investigações a respeito da fabricação AM, enfatizando a tecnologia FFF, assim como o desenvolvimento de filamentos, agentes compatibilizantes, materiais compósitos, tabaco e resíduos do tabaco.

### 2.1 TECNOLOGIAS AM: O PROCESSO FFF

Manufatura Aditiva (do inglês, *Additive Manufacturing* - AM), comumente conhecida como impressão 3D, é o termo geral para tecnologias que utilizam a deposição de sucessivas camadas para desenvolver objetos físicos a partir de uma representação geométrica. Essas tecnologias vêm sendo usadas para um diversificado número de aplicações na indústria de engenharia, assim como na medicina, educação, arquitetura, cartografia, indústria de brinquedos e entretenimento (ISO/ASTM 52900, 2015).

Classificada como uma tecnologia de fabricação disruptiva (DAI *et al.*, 2019), o processo de fabricação AM é realizado por meio de modelos de projeto assistido por computador (CAD) (HUANG *et al.*, 2015; WIMMER *et al.*, 2015), utilizando materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos, compósitos ou de origem biológica (HUANG *et al.*, 2015). O processo inicia com um modelo tridimensional, modelado ou escaneado em um arquivo CAD (GAO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015).

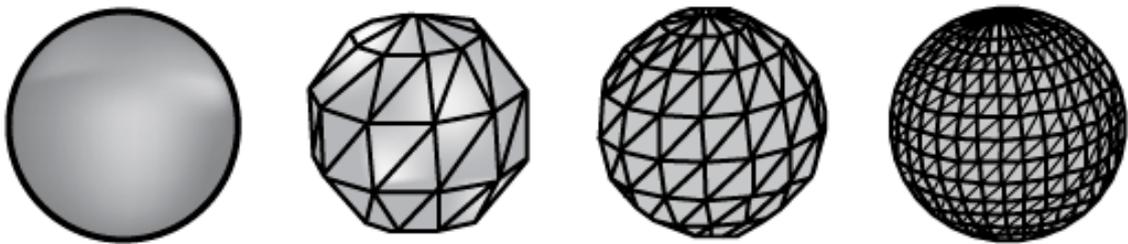
Figura 1 – Etapas principais do processo de AM



Fonte: Adaptado de Antunes (2018).

Após o desenvolvimento do modelo tridimensional em um arquivo CAD é necessário realizar sua conversão para o formato STL. O termo STL foi derivado de estereolitografia – primeira tecnologia AM comercial, criada em meados da década de 90. O formato STL transforma a superfície de um modelo sólido, convertendo-o através de triângulos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015), conforme a Figura 2.

Figura 2 – Esquema de refinamento da malha em triângulos do formato STL



Fonte: Adaptado de Antunes (2018).

O modelo gerado em STL passa, então, a ser fatiado em camadas em um software específico de preparação – Slicer (GAO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015). O Slicer transforma o arquivo STL em código G (G code), uma linguagem de programação de comando numérico computadorizado (CNC).

A linguagem CNC é frequentemente utilizada nos processos de manufatura assistida por computador (CAM), que inclui máquinas CNC e impressoras 3D. O Slicer também permite a definição dos parâmetros de impressão (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). A partir da verificação do arquivo STL, é feita a deposição de material, camada sobre camada, conforme o planejamento do processo de fabricação (ANTUNES, 2018). Em alguns casos, faz-se necessário a utilização de procedimentos de pós-processamento após a finalização da impressão, como polimento e pintura. O processo de fabricação AM possibilita também a utilização de material de suporte – estrutura auxiliar para a construção do produto, cujo material pode ser diferente do utilizado para a elaboração do produto (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

A AM permite a fabricação de uma ampla gama de tamanhos, com uma variedade de materiais e funcionalidades. Suas aplicações podem incluir microbaterias de alta potência e alta densidade de energia, estruturas aeroespaciais, casas multifuncionais e medicamentos personalizados (HUANG *et al.*, 2015).

Os processos de fabricação AM propiciam maior flexibilidade de projeto e oportunizam o desenvolvimento de produtos individualizados e de formas detalhadas, oferecendo maior liberdade para o designer, uma vez que novos componentes e estruturas de geometrias complexas podem ser fabricados com menor dificuldade, não havendo necessidade de ferramentas especiais (GAO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015). Isso permite a fabricação por demanda, reduzindo estoques e tempo de espera, viabilizando a produção de peças de maneira simultânea (HUANG *et al.*, 2015; THOMAS; GILBERT, 2015). Esses fatores contribuíram para que os processos de fabricação por manufatura aditiva crescessem rapidamente no mercado (HUANG *et al.*, 2015).

Devido à natureza aditiva da tecnologia AM, o desperdício de material é menor em comparação com processos tradicionais. Ainda, o tempo e o custo de fabricação podem ser encurtados significativamente, quando se trata da produção de peças individualizadas e em pequena escala (GAO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). Para Song *et al.* (2017) a aplicação da manufatura aditiva cresceu exponencialmente em volume e escopo na última década, principalmente devido à disponibilidade de dispositivos relativamente baratos.

Inicialmente, a utilização dessa tecnologia se limitava a prototipagem rápida. Entretanto, é crescente a investigação sobre sua utilização no desenvolvimento de produtos finais, tendo em vista que vem sendo transformada por inovações recentes em materiais e processos (HUANG *et al.*, 2015). Essa nova realidade tem gerado uma série de desafios, entre eles está a produção em massa, uma vez que os modelos atuais dos processos são adequados para a fabricação em baixa escala, com recursos personalizados e/ou maior complexidade geométrica (GAO *et al.*, 2015). Além disso, o baixo grau de reprodutibilidade e a incerteza das propriedades mecânicas finais desaceleram a implementação da tecnologia para aplicações industriais (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018).

A relação entre o tempo de produção e acabamento é outro impasse, pois a produção em uma resolução mais alta, que propicia um melhor acabamento de superfície, aumenta o tempo total de construção (GAO *et al.*, 2015). A seleção de materiais ainda é limitada e a maioria das tecnologias AM processa um único material por vez. Ademais, a variedade em máquinas, materiais e processos torna o desenvolvimento de um padrão uniforme uma tarefa difícil (GAO *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015).

De acordo com a *American Society of Testing and Materials* (ISO/ASTM 52900, 2015) as tecnologias de fabricação AM compreendem as seguintes categorias de processos: jateamento de aglutinante (*binder jetting*), deposição por energia direcionada (*directed energy deposition*), extrusão de material (*material extrusion*), jateamento de material (*material jetting*), fusão em leito de pó (*powder bed fusion*), laminação de folhas (*sheet lamination*) e fotopolimerização em cuba (*vat photopolymerization*)<sup>2</sup>.

O processo aditivo baseado em extrusão mais disseminado, especialmente para uso doméstico, é a fabricação de filamento fundido (FFF), também conhecido como modelagem por fusão e deposição (FDM) (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018; BALLETTI; BALLARIN; GUERRA, 2017). O processo FDM foi desenvolvido por Scott Crump no final dos anos 1980 e comercializado a partir dos anos 1990 pela empresa Stratasys (BALLETTI; BALLARIN; GUERRA, 2017). A nomenclatura FFF foi criada mais tarde, a partir do projeto de código aberto RepRap. Essa tecnologia apresenta baixo custo (YANG *et al.*, 2017) e é mais fácil de manejar quando comparada a outros processos AM (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018).

A fabricação de filamento fundido (FFF) consiste em construir partes, camada por camada, aquecendo um filamento termoplástico até um estado semilíquido e o extrudando na camada anterior, ao longo do contorno da seção transversal e da trajetória de preenchimento, através de um pequeno bocal (AHN *et al.*, 2002; ALAFAGHANI *et al.*, 2017; BALLETTI; BALLARIN; GUERRA, 2017; BANJANIN; VLADIĆ; PÁL, 2018; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019; STOOF; PICKERING; ZHANG, 2017).

Cada estrato, uma vez depositado e coberto pelo seguinte, forma sobreposições que podem criar rugosidade, dependendo do material, da dimensão da peça, do bocal e da precisão de fundição (BALLETTI; BALLARIN; GUERRA, 2017). O esquema de funcionamento da tecnologia FFF pode ser visualizado na Figura 3.

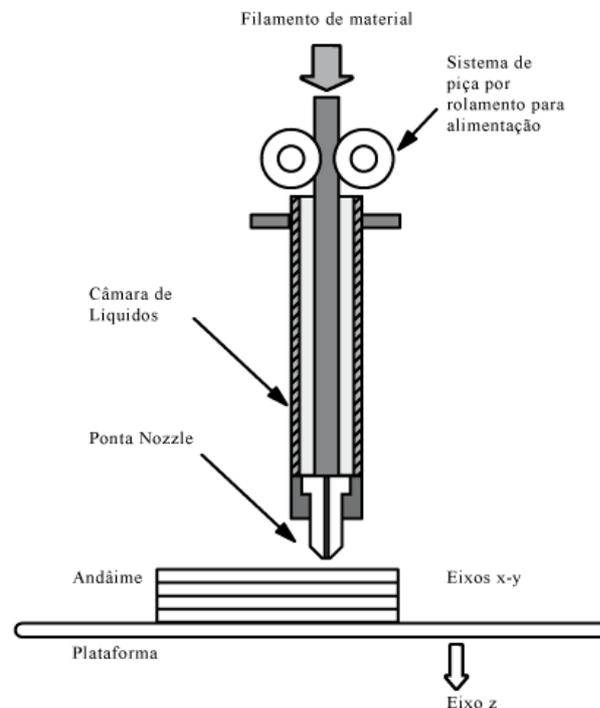
Tendo em vista o planejamento do processo de impressão, o bico extrusor é movimentado pela impressora e a cabeça da extrusora está conectada a um sistema de três eixos que permite movimentação nas direções X, Y e Z. O filamento fundido é depositado em uma plataforma que pode ser aquecida com o intuito de evitar

---

<sup>2</sup> Tradução nossa.

deformações e promover uma melhor aderência das camadas e da base (ANTUNES, 2018; SANTOS, 2016; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Figura 3 – Esquema que descreve o funcionamento da tecnologia FFF



Fonte: Adaptado de Gibson; Rosen; Stucker (2015).

Os objetos impressos por FFF geralmente são formados por quatro partes: as paredes, que são as partes externas do objeto; as camadas inferiores, que estão voltadas para a mesa de impressão; as camadas superiores, expostas para o exterior, voltadas para cima em direção ao bico extrusor, e o preenchimento (infill), que é a estrutura interna (ANTUNES, 2018).

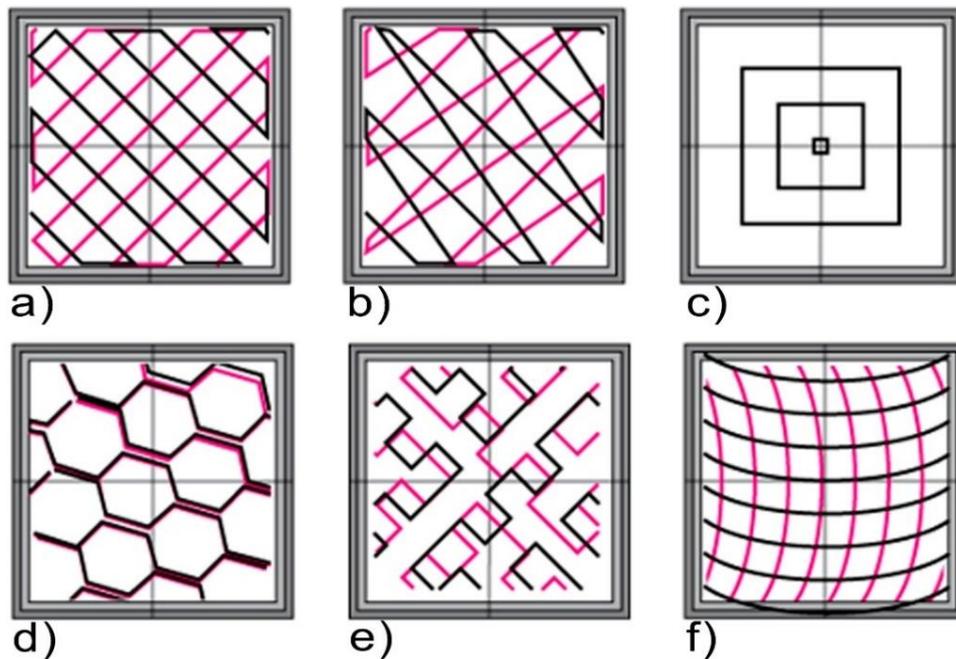
O processo FFF apresenta vantagens, como a liberdade de projeto para produzir formas complexas sem a necessidade de investir em moldes e matrizes, e a redução do número de montagens (BANJANIN; VLADIĆ; PÁL, 2018). Outras vantagens estão relacionadas à cadeia de fornecimento, reduzindo o tempo de espera e a necessidade de armazenamento e transporte, especialmente em aplicações em que é necessária alta customização (THOMAS; GILBERT, 2015).

Por outro lado, a tecnologia FFF possui dificuldades quanto a sua utilização para o desenvolvimento de peças finais, pois existem inúmeros parâmetros de processamento que afetam o design da peça final e influenciam em sua qualidade e funcionalidade (AHN *et al.*, 2002; ALAFAGHANI *et al.*, 2017; BÄHR; WESTKÄMPER, 2018). Outras dificuldades de execução podem ser citadas, como o acabamento

superficial grosseiro, alta porosidade, resolução espacial limitada (LIGON *et al.*, 2017), anisotropia (SONG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017) e a necessidade de suportes para regiões salientes.

Entre alguns parâmetros estão: direção de construção, temperatura de extrusão, altura da camada, padrão de preenchimento e velocidade de impressão (ALAFAGHANI *et al.*, 2017). Alguns padrões de preenchimento (como o linear e o concêntrico) podem ser visualizados na Figura 4.

Figura 4 – Tipos de padrões de preenchimento da tecnologia FFF



Legenda: a) retilíneo; b) linear c) concêntrico; d) honeycomb; e) curva de Hilbert; f) acordes de Arquimedes.

Fonte: Adaptado de Hodgson, Ranellucci e Moe, [s.d.].

Para Jerez-Mesa *et al.* (2017), o número de parâmetros variáveis envolvidos na fabricação AM e a falta de conhecimento em como eles interagem entre si provocam uma dificuldade em definir o comportamento mecânico das peças. Apesar de haver muitos trabalhos publicados sobre a otimização dos parâmetros de processamento para AM, poucos discutem o efeito geral desses parâmetros. Há também uma falta de entendimento sobre a melhoria de projeto de peças FFF para alta reprodutibilidade e precisão dimensional (ALAFAGHANI *et al.*, 2017).

Na tentativa de superar esses desafios, muitos pesquisadores se concentram em refinar a qualidade das peças FFF. O aperfeiçoamento dos parâmetros de processamento tem sido o foco das investigações, pois reduzir o pós-processamento é um dos objetivos da AM (ALAFAGHANI *et al.*, 2017). Outrossim, pesquisa e

desenvolvimento de materiais são necessários para ampliar a seleção de materiais adequados, preparar um banco de dados das propriedades mecânicas das peças fabricadas e determinar a relação entre os materiais e os parâmetros (HUANG *et al.*, 2015).

A seção seguinte trata de discorrer a respeito dos principais materiais (filamentos) utilizados para tecnologia FFF, assim como inovações no desenvolvimento de filamentos compósitos de matrizes poliméricas reforçados com materiais vegetais que vêm sendo investigadas.

## 2.2 FILAMENTOS

Conforme descrito na seção anterior, a tecnologia FFF constrói partes por meio da deposição de camadas, a partir da extrusão de filamento termoplástico previamente aquecido. Por termoplástico, entende-se: polímeros que se tornam macios e maleáveis (podendo atingir o estado líquido) quando aquecidos, e retornam ao estado sólido quando resfriados. Esse processo é reversível e pode ser repetido (CALLISTER, 2008). Filamentos termoplásticos para FFF são fabricados a partir do processo de extrusão.

Os filamentos mais empregados para FFF são produzidos a partir de polímeros como acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poli(ácido láctico) (PLA), politereftalato de etileno glicol (PETG), policarbonato (PC) e poliamida (PA) (CICALA *et al.*, 2017), sendo que o ABS e o PLA são comumente mais utilizados (BÄHR; WESTKÄMPER, 2018; BENTZEN; LAUSSEN, 2018; LEE; AN; CHUA, 2017; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). O ABS é um polímero de fonte não renovável, derivado de combustíveis fósseis, enquanto o PLA é desenvolvido a partir de base biológica, portanto, de origem renovável (BALLETTI; BALLARIN; GUERRA., 2017; FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015).

O PLA é um polímero termoplástico hidrofóbico de origem renovável, biocompatível e biodegradável, semicristalino ou amorfo (BALLETTI; BALLARIN; GUERRA, 2017; FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016; GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015; BRITO; AGRAWAL, ARAÚJO, 2011). Apresenta como características alta resistência e alta modulação. O ácido láctico pode ser produzido pela fermentação de açúcares obtidos a partir de recursos renováveis e não tóxicos, como cana-de-açúcar ou amido de milho (FARAH; ANDERSON; LANGER,

2016; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). Possui boas propriedades de coalescência e baixa pressão de processamento (devido ao seu baixo grau de viscosidade de fusão). Por essas razões, é um polímero ideal para FFF (CABREIRA; SANTANA, 2020; HAMAD; KASEEM; DERI, 2011) e apresenta melhor processabilidade térmica em comparação com outros biopolímeros (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016; MCALISTER; WOOD, 2014).

A biocompatibilidade também é uma vantagem do PLA, pois é considerado livre de riscos toxicológicos e imunológicos (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016, 2016; CIURANA; SERENÓA; VALLÈSA, 2013). Exibe boa resistência à tração (LEE; AN; CHUA, 2017), melhor qualidade de impressão devido à redução do encolhimento e produz menores impactos de energia em comparação com o ABS (MCALISTER; WOOD, 2014), visto que requer entre 25% a 55% menos energia de produção que polímeros à base de fontes não renováveis (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

Porém, apesar das características positivas, o PLA apresenta desvantagens que prejudicam seu uso para determinadas aplicações, como o fato de ser quimicamente inerte, limitando assim modificações de superfície e de volume, baixa tenacidade, baixa taxa de degradação e hidrofobicidade (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016). Em comparação ao ABS, o PLA é mais sensível à umidade e à radiação ultravioleta (UV), o que pode resultar em descoloração do material e perda de propriedades mecânicas (GARDAN *et al.*, 2016). No que diz respeito às propriedades mecânicas, apesar de ser um material quebradiço, possui alta resistência e rigidez (CABREIRA; SANTANA, 2020).

O filamento em PLA possui uma temperatura de fusão que varia entre 190 °C e 240 °C (dependendo do fabricante e maquinário utilizado para a impressão). Pode ser encontrado em uma variada gama de cores e apresenta características como translucidez e sensação brilhante. Quando resfriado de maneira adequada, exibe maior detalhe na impressão. Seu uso é frequente para a fabricação de obras de arte e pequenos utensílios domésticos (VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). Contudo, Farah, Anderson e Langer (2016) afirmam que a fusão do PLA com a AM se configura como uma promissora alternativa para a produção de dispositivos biomédicos complexos, bem como seu uso em uma variedade de aplicações industriais e arquitetônicas.

O PLA está despontando como biomaterial promissor para inúmeras aplicações na área da medicina, assim como tem demonstrado potencial para substituir polímeros convencionais derivados na indústria petroquímica (AURAS *et al.*, 2003; FARAH;

ANDERSON; LANGER, 2016). Especificamente para aplicações biomédicas, a impressão FFF em PLA evoluiu no mercado de dispositivos médicos biocompatíveis e/ou bioabsorvíveis para criar artefatos únicos e proporcionar melhorias no desempenho de implantes e andaimes para engenharia de tecidos, plataformas de diagnóstico e sistemas de distribuição de medicamentos. No entanto, antes de ser utilizado de maneira mais frequente para as áreas mencionadas, estudos a respeito das limitações tecnológicas e o equilíbrio entre as propriedades físicas e mecânicas devem ser aprofundados (FARAH; ANDERSON; LANGER, 2016).

O crescente interesse por questões ambientais associadas ao uso de recursos originários de combustíveis fósseis e a busca por uma economia de base biológica têm motivado a investigação pelo desenvolvimento de materiais provenientes de fontes biológicas (BENTZEN; LAUSSEN, 2018; DAI *et al.*, 2018; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). Na tentativa de equilibrar o uso de materiais ecologicamente corretos, processamento econômico e propriedades mecânicas do produto final, a utilização de materiais derivados da biomassa é inevitável para diminuir o impacto ambiental dos produtos (GARDAN *et al.*, 2016).

Os materiais de origem biológica apresentam algumas vantagens, como: menor emissão de CO<sub>2</sub>, a disponibilidade da matéria-prima, o fortalecimento da produção local e a oportunidade para a realização de uma economia circular e sustentável (SATYANARAYANA, 2010; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015). Materiais lignocelulósicos, como as fibras vegetais, são biodegradáveis (SATYANARAYANA, 2010) e possuem propriedades específicas: apresentam baixa densidade, o que possibilita um menor consumo de energia de processamento (ALMEIDA, 2012), possuem alta resistência elétrica e propriedades de isolamento acústico (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012; JOHN; THOMAS, 2008; RAMÍREZ, 2011; SILVA; AQUINO, 2008).

A tecnologia FFF possui potencial de aplicação e pode oportunizar o uso de materiais lignocelulósicos, propiciando um caminho promissor para a fabricação de materiais funcionais e personalizados. Um dos principais componentes das plantas é a celulose, uma matéria-prima polimérica natural e quase inesgotável, com potencial para atender à crescente demanda por produtos de menor impacto no meio ambiente (DAI *et al.*, 2019). O uso de filamentos biocompósitos termoplásticos para a tecnologia FFF é recente e tem aparecido na literatura principalmente a partir do ano de 2016. Um interesse crescente da comunidade científica e a disponibilidade de filamentos comerciais confirmam o interesse do mercado.

Alternativas recaem sobre polímeros termoplásticos reforçados com fibras naturais. Esses materiais podem fornecer uma gama interessante de propriedades mecânicas específicas em combinação com uma pegada ambiental controlada e uma gestão adequada no final da vida. No entanto, devido à baixa resistência térmica das fibras vegetais, os processos de fabricação desses biocompósitos podem afetar a integridade das paredes celulares das fibras. Ressalta-se que pouca pesquisa sistemática foi realizada sobre materiais compósitos reforçados com fibras naturais, especialmente sobre seu comportamento mecânico e a influência dos parâmetros de fabricação utilizados para a impressão FFF (LE DUIGOU *et al.*, 2016).

A falta de homogeneidade na dispersão do material vegetal e a obtenção de vazios durante o processamento ainda são alguns desafios dos materiais biocompósitos. Portanto, é necessário criar uma boa interface entre o polímero e o material natural (MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019). A hidrofiliabilidade dos materiais de origem vegetal e a hidrofobicidade do PLA podem se traduzir em uma fraca ligação entre os materiais, prejudicando a interface deles. Uma eficiente adesão entre a fase dispersa e a matriz produz uma interface resistente a esforços mecânicos, por sua vez, um compósito com melhores propriedades e desempenhos (RAMÍREZ, 2011). Conforme mencionado anteriormente, a utilização de agentes compatibilizantes pode ajudar a superar limitações de processamento de materiais biocompósitos (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018; TAO *et al.*, 2017).

Exemplos de investigações podem ser citados por Kearns *et al.* (2016), que pesquisaram um filamento compósito utilizando algodão proveniente de camisetas recicladas e polietileno de baixa densidade (LDPE). O material oferece propriedades que tornam seu uso interessante para impressão FFF, como boa condutividade térmica, permitindo o aquecimento uniforme do filamento durante a impressão. Já as propriedades mecânicas dos filamentos compósitos tendem a ser inferiores em comparação aos filamentos tradicionais, como ABS e PLA. Contudo, em relação ao alinhamento com o desenvolvimento de produtos ecologicamente corretos, é importante evidenciar que o LDPE é um polímero derivado de fonte não renovável, e esta é uma das razões por crescentes investigações por biocompósitos. Ao desenvolver projetos que buscam bioinspiração, as propriedades desse filamento compósito podem exceder a dos filamentos tradicionais, especialmente quanto à absorção de umidade e detalhes de curvatura (KEARNS *et al.*, 2016).

Gardan *et al.* (2016) utilizaram um dispositivo AM adaptado a uma máquina de comando numérico computadorizado (CNC) para elaborar um filamento a partir da polpa da madeira incorporada a um processo de extrusão a frio. Além disso, eles utilizaram um amido modificado para desenvolver viscosidade através de propriedades de ligação cruzada e de ligação a baixas temperaturas. Os autores salientam que muitos estudos usam materiais de origem biológica em AM, como o PLA, para criar estruturas tridimensionais ou produtos com polímeros degradáveis. Porém, um número limitado deles utiliza material derivado diretamente a partir de biomassa.

Tran *et al.* (2017), ao desenvolverem filamento a partir de resíduos da casca do cacau (RCC) e PCL (Policaprolactona), utilizaram partículas menores que 63 µm. Percentuais entre 10% e 50% de RCC foram testados. Quanto maior o percentual de RCC, mais grosseira se tornou a superfície externa, bem como a morfologia da seção transversal dos filamentos. Contudo, não houve aglomeração das partículas de RCC. Em relação à análise química, não foram estabelecidas interações químicas entre o PCL e o pó de RCC. Diferenças relevantes na estrutura cristalina entre os filamentos compósitos e o filamento de PCL puro não foram observadas. A adição de RCC ao PCL não alterou significativamente o módulo de Young dos filamentos compósitos produzidos. Observou-se um excelente alongamento do filamento que continha 10% em peso de pó de RCC. As propriedades térmicas foram suficientes para aplicações em impressão 3D. Verificou-se que as partículas de RCC micronizadas atuaram como agentes de nucleação para cristalização. As amostras impressas em 3D revelaram boa camada adesiva. Foram feitas impressões com PCL puro, 10%, 20% e 30% em peso de RCC. Para os filamentos compósitos que continham uma percentagem de 40%, ou mais, em peso de RCC, o processo de impressão foi ocasionalmente interrompido devido a partículas de RCC micronizadas que obstruíram o bico da impressora (TRAN *et al.*, 2017).

Tisserat *et al.* (2015) avaliaram as propriedades mecânicas a partir da preparação de cinco filamentos compostos por PLA com biomassa de materiais naturais abundantes: grãos secos de destilaria solúveis (DDGS), madeira de Paulownia (PW) e madeira de laranjeira-de-osage (OOW). Os filamentos desenvolvidos foram comparados com os filamentos derivados de PLA puro.

Resultados mostraram que os valores de resistência à tração dos biocompósitos foram consideravelmente menores do que o PLA puro. No entanto, os

valores do módulo de Young e o alongamento na ruptura foram comparáveis ao PLA puro, na maioria dos casos. Os resultados inferiores dos biocompósitos em relação à resistência à tração foram atribuídos à fraca ligação entre o PLA – que é mais hidrofóbico, e os materiais naturais – que são hidrofílicos (TISSERAT *et al.*, 2015).

Uma alternativa encontrada foi o encapsulamento da biomassa no PLA, o que resultou em uma série especial de corpos de prova (CP) que exibiram propriedades mecânicas consideravelmente mais altas do que os biocompósitos simples. Isso se deve ao fato de que os biocompósitos encapsulados continham uma taxa de preenchimento menor (10% em peso da biomassa) do que os simples (25% em peso do mesmo material). O estudo evidencia a necessidade de uma boa ligação interfacial entre a biomassa e a matriz de PLA. O uso de plastificantes e/ou agentes compatibilizantes pode auxiliar a resolver o problema (TISSERAT *et al.*, 2015).

Magalhães da Silva *et al.* (2020) desenvolveram um filamento para FFF composto por resíduos industriais de cortiça e uma matriz de PLA. Os filamentos foram compostos por 15% em peso de cortiça e apresentaram características como coloração natural e a liberação de odor agradável durante o processo de impressão. Um dos filamentos foi desenvolvido com adição de agente compatibilizante. A adição do PLAgAM durante a preparação do compósito promoveu a adesão e dispersão de partículas de cortiça na matriz polimérica, o que resultou em um aumento das propriedades de tração. Constatou-se que o resíduo da cortiça atuou como agente de nucleação durante o processo de fusão do PLA.

Stoof, Pickering e Zhang (2017) estudaram um filamento de harakeke e fibra de cânhamo com uma matriz de polipropileno (PP). Resultados demonstraram que tanto a força quanto o aumento de rigidez aumentaram com a adição de fibra natural. Harakeke teve um efeito mais forte do que o cânhamo, levando ao aumento da resistência à tração de cerca de 50% para uma carga de harakeke com aproximadamente 30% em peso, enquanto a rigidez mais do que dobrou.

Já para o PLA, estudos mostram uma situação diferente. Kariz *et al.* (2018) desenvolveram um filamento contendo 10% em peso farinha de madeira e PLA. Ensaio mecânicos comprovaram um aumento muito pequeno na resistência – que diminuiu notavelmente em maior teor de madeira. Uma situação semelhante também foi encontrada em PCL preenchido com resíduos de casca de cacau (CSW) (TRAN *et al.*, 2017). Um cenário análogo ocorreu nos estudos de Martikka, Kärki e Wu (2018) ao analisar filamentos comerciais feitos de madeira e PLA.

Ainda, Tisserat *et al.* (2015) citam alguns filamentos biocompósitos<sup>3</sup> já desenvolvidos para tecnologia FFF a partir de resíduos de culturas secas, bambu e PLA, e madeira e PLA. Materiais como algas, bambu, borra de café e cânhamo também estão sendo pesquisados e disponibilizados (KEARNS *et al.*, 2016).

Huang *et al.* (2015) apontam limitações no estudo sobre materiais para AM e sugerem que investigações na direção da incompatibilidade térmica e de adesão entre materiais devem ser o foco na impressão de materiais compósitos, materiais com gradiente funcional, bioimpressão e a integração da AM com produtos eletrônicos impressos. Modelagem, análise e simulação também são necessárias para investigar tais problemas. Evidencia-se aqui que uma revisão de literatura sobre materiais com gradiente funcional, bioimpressão e a integração da AM com produtos eletrônicos impressos não foi realizada, uma vez que esse não é o foco da presente pesquisa.

### 2.3 AGENTES COMPATIBILIZANTES

O desenvolvimento de compósitos de base biológica apresenta alguns desafios, especialmente no que diz respeito à adesão interfacial entre a matriz polimérica, que é hidrofóbica, e as fibras lignocelulósicas, hidrofílicas. Como resultado, vazios interfaciais, cavidades e defeitos podem ser produzidos. A adição de agentes compatibilizantes é necessária para superar essas limitações (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018; TAO *et al.*, 2017).

Agentes compatibilizantes são compostos que permitem aumentar a compatibilidade entre elementos de diferentes naturezas, auxiliam na formação de uma mistura de única fase (homogênea) e melhoram a adesão interfacial dos componentes (TSOU *et al.*, 2015).

Entre os agentes compatibilizantes, o anidrido maleico (AnMa) é, em geral, o mais utilizado. Baixa toxicidade, fácil manuseio, biodegradabilidade, além de evitar a homopolimerização em condições de funcionalização por fusão, são alguns dos motivos da escolha do AnMa (GONZÁLEZ-LÓPEZ *et al.*, 2018).

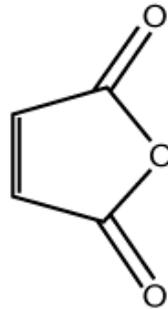
Ademais, o PLA enxertado com anidrido maleico (PLAgAM) foi desenvolvido e usado como compatibilizante em misturas de PLA com amido, argila e fibras naturais

---

<sup>3</sup> Material formado a partir de um polímero biodegradável e um componente de reforço de base biológica de origem renovável (RAMÍREZ, 2011).

(DU *et al.*, 2017; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020). O processo de PLA enxertado com AnMa pode ser realizado em um misturador a 160 °C com uma velocidade de 80 rpm. O AnMa é um composto orgânico cuja fórmula, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresenta em sua estrutura uma ligação dupla de alceno (NYAMBO; MOHANTY; MISRA, 2011). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Fórmula estrutural do Anidrido Maleico

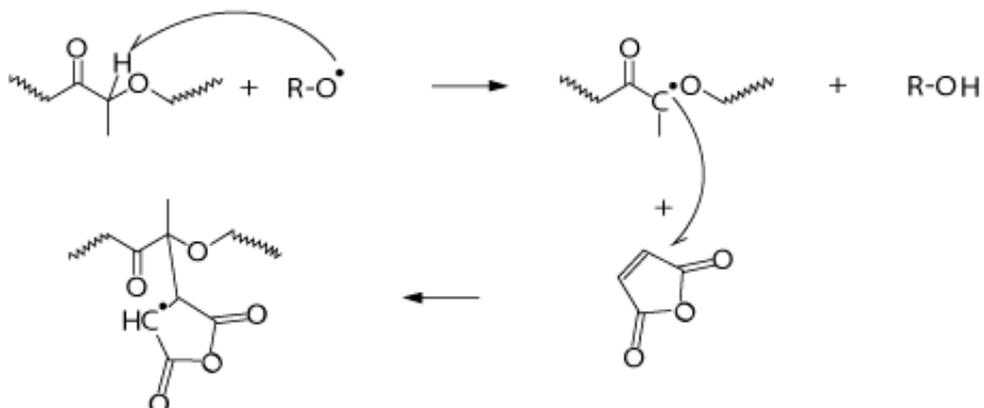


Fonte: Nyambo; Mohanty; Misra (2011).

O AnMa pode reagir com o PLA através da condensação de grupos ácidos do AnMa com os grupos hidroxilo do PLA, quando não há a presença de um peróxido como iniciador (ANTUNES, 2018). O peróxido de dicumilo (DCP) é usado como iniciador por reações de fusão do enxerto (DU *et al.* 2017). O objetivo da utilização do DCP é evitar as reações de condensação do AnMa já enxertado na cadeia do PLA com os hidroxilos das cadeias do PLA, o que pode ocasionar reações paralelas e anular o efeito da compatibilização. O DCP garante que os grupos terminais de PLA sejam apenas ácidos carboxílicos (ANTUNES, 2018).

Um esquema da reação química do processo de funcionalização da matriz polimérica pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6 – Reação química entre o Anidrido Maleico e PLA com a presença do peróxido



Fonte: Rigolin (2014).

O capítulo 3 descreve de forma mais detalhada o processo de funcionalização da matriz polimérica.

## 2.4 COMPÓSITOS

De acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D3878, 2020), um compósito é formado por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para compor um material de engenharia com propriedades específicas que não são encontradas nos materiais isoladamente.

De maneira geral, compósitos são elaborados com o intuito de proporcionar melhorias nas propriedades mecânicas, como resistência, tenacidade e rigidez. Outras propriedades também podem ser exploradas, tais quais resistência a altas temperaturas e a determinadas situações ambientais (SILVA, 2010).

Os materiais compósitos podem ser elaborados através de matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, assim como materiais de origem natural, por exemplo, a madeira (CALLISTER, 2008; SILVA, 2010). Compósitos com matriz polimérica consistem em uma resina<sup>4</sup> polimérica como matriz, com fibras como meio de reforço (CALLISTER, 2008).

Com exceção dos compósitos laminados, geralmente os materiais compósitos são constituídos por duas fases. Uma delas é denominada matriz e é contínua. A matriz é composta por outra fase, chamada dispersa, que é classificada de acordo com a sua geometria – em partículas, fibras ou lâminas. As propriedades dos compósitos estão relacionadas com as propriedades de suas fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, ou seja, a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação dos elementos que a compõem (CALLISTER, 2008; GUTIÉRREZ, 2011).

A matriz polimérica serve para unir a fase dispersa, bem como para transmitir e distribuir as tensões aplicadas. Além disso, protege a fase dispersa de danos superficiais em razão da abrasão mecânica ou reações químicas, e ainda atua como uma barreira para impedir a propagação de trincas (GUTIÉRREZ, 2011). Uma eficiente adesão entre a fase dispersa e a matriz produz uma interface resistente a

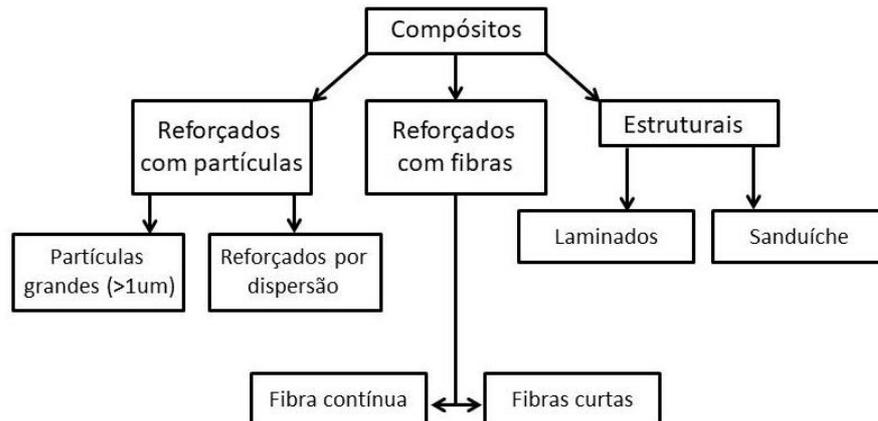
---

<sup>4</sup> O termo “resina” é utilizado para identificar um plástico reforçado com alto peso molecular (CALLISTER, 2008, p. 437).

esforços mecânicos e, em consequência, um compósito com melhores propriedades (RAMÍREZ, 2011).

O presente estudo apresenta o desenvolvimento de um filamento compósito reforçado com partículas. Pode ser observada, na Figura 7, a classificação das três divisões principais dos compósitos.

Figura 7 – Classificação dos tipos de compósitos



Fonte: Callister (2008).

A respeito das técnicas de conformação, as principais, em relação a polímeros, são: moldagem por compressão e por transferência, moldagem por injeção, moldagem por sopro, fundição e extrusão. Em relação à pesquisa sobre compósitos constituídos por matrizes poliméricas e fibras vegetais, o interesse se intensificou no início da década de 1990, em virtude das exigências das autoridades legislativas quanto ao uso e destino final de fibras sintéticas e resinas derivadas de combustíveis fósseis, e da maior conscientização ambiental por parte dos consumidores (SILVA, 2003). A seção seguinte discorre sobre a utilização de materiais de origem vegetal para reforços em compósitos poliméricos.

#### 2.4.1 Reforços lignocelulósicos

Materiais lignocelulósicos, como as fibras vegetais, apresentam boas propriedades específicas quando comparadas às fibras sintéticas, como baixa densidade. Além disso, exibem também alta resistência elétrica e propriedades de isolamento acústico, devido a sua estrutura celular (GUTIÉRREZ, 2011; RAMÍREZ, 2011; JOHN; THOMAS, 2008; SILVA; AQUINO, 2008). Ademais, possuem uma natureza não abrasiva, são biodegradáveis e de baixo custo e, em razão da baixa densidade, possibilitam um consumo de energia menor em sua produção e uso

(ALMEIDA, 2012). Por fim, sua utilização pode impulsionar a geração de trabalho e renda na área rural (SATYANARAYANA, 2010).

Entretanto, esses materiais apresentam algumas desvantagens, como a temperatura de processamento abaixo dos 200 °C, o que limita a escolha da matriz polimérica (GUTIÉRREZ, 2011; RAMÍREZ, 2011; JOHN; THOMAS, 2008; SILVA; AQUINO, 2008). Ainda, a baixa resistência à umidade (hidrofilicidade) das fibras lignocelulósicas desfavorece a sua dispersão em matrizes não polares para formar compósitos (GUTIÉRREZ, 2011; RAMÍREZ, 2011; ALMEIDA, 2012; JOHN; THOMAS, 2008; SILVA; AQUINO, 2008). Essa incompatibilidade se traduz numa fraca ligação entre a fibra e a matriz. Na tentativa de reverter essa relação, diversos tipos de tratamento (de natureza física ou química) podem ser aplicados para conceder afinidade entre a ligação, como os tratamentos alcalinos, a acetilação, entre outros (ALMEIDA, 2012).

A respeito da utilização do PLA para preparar compósitos, diversos estudos já foram realizados. Podem ser citados os biocompósitos de PLA com fibras de bambu – que, ao serem tratadas com soda e fibriladas em câmara de vapor, apresentaram uma elevada resistência ao impacto (TOKORO *et al.*, 2008); fibras de juta (PLACKETT *et al.*, 2003) e kenaf (NISHINO *et al.*, 2003) com PLA – que apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas.

Em geral, os efeitos das fibras naturais como reforço são: aumento do módulo de elasticidade, incremento da resistência mecânica e rigidez, assim como resistência à absorção a água e diminuição do alongamento na ruptura. Apresentam condições de manejo mais seguras se comparadas aos reforços sintéticos, uma vez que não são abrasivas para equipamentos de mistura e moldagem. Fator que pode favorecer reduções significativas de custo. Uma das características mais relevantes sobre as fibras naturais é seu impacto ambiental positivo: são recursos renováveis cuja produção requer pouca energia. Possuem também alta resistência elétrica e podem proporcionar boas propriedades de isolamento acústico (JOHN; THOMAS, 2008; RAMÍREZ, 2011).

No Brasil, há uma grande variedade de materiais lignocelulósicos que possuem potencial para serem utilizados em compósitos, como: fibra e bainha da bananeira, fibra de coco, sisal, bagaço da cana-de-açúcar, rami, juta, carauá, e bucha vegetal – *Luffa-cylíndrica* (SATYANARAYANA, 2010).

A respeito do caule do tabaco, algumas investigações relatam a sua utilização como fonte de matéria-prima para o desenvolvimento de compósitos e produtos. A seção seguinte abordará essas investigações, além de informações a respeito desse material natural.

## 2.5 TABACO

A fumicultura é uma atividade agrícola que apresenta importância econômica para vários países, entre eles o Brasil. De acordo com o Sindicato Interestadual da Indústria do Tabaco (SINDITABACO, 2019), o Brasil é o segundo maior produtor mundial de tabaco e líder em exportações desde 1993. A maior parte da produção nacional está concentrada na Região Sul, que contempla 97% de toda a produção (AFUBRA, 2019).

A importância socioeconômica do tabaco para a Região Sul do Brasil é notória. Presente em 556 municípios do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, o tabaco é cultivado em 289 mil hectares, por 150 mil produtores (SINDITABACO, 2019). Estima-se que a produção no Sul do Brasil seja de, aproximadamente, 707 mil toneladas, sendo que o maior volume (em torno de 50%) encontra-se no Rio Grande do Sul. Em termos econômicos, a safra de 2018 apresentou uma movimentação financeira de aproximadamente R\$ 6,28 bilhões, gerando mais de 670 mil empregos diretos (AFUBRA, 2019).

A respeito do sistema de produção do tabaco, a regulação e o complexo agroindustrial no Sul do país funcionam por meio de um sistema integrado de produção. Neste sistema, os agricultores produtores de tabaco firmam um contrato com as empresas fumageiras, comprometendo-se a produzir perante as demandas técnicas das empresas e a elas entregarem toda a sua produção. Em troca, as empresas concedem insumos, assistência técnica e garantem a intermediação de financiamentos.

As fumageiras também realizam a logística, ou seja, o transporte das propriedades rurais até as usinas ou postos de compra, e, primordialmente, a compra total da produção (SILVEIRA, 2015; HARTWIG, 2016). Para Fernandez (2010), o sistema integrado de produção ocasiona uma forte dependência socioeconômica do fumicultor. Por essa razão, estudos têm surgido no sentido de contribuir com políticas públicas voltadas a novas alternativas produtivas para os agricultores.

Entre as alternativas dentro do contexto brasileiro, menciona-se estratégias para o desenvolvimento de culturas alternativas economicamente viáveis, considerando a realidade local, a experiência e o conhecimento dos fumicultores, para torná-los atores ativos de um processo de emancipação (RIQUINHO; HENNINGTON, 2016).

Em 2010, iniciativas de incentivo à diversificação em áreas cultivadas com tabaco foram realizadas pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Entretanto, apesar das políticas públicas potencializarem a diversificação por meio de crédito e assistência técnica, sua execução em nível local é desafiadora e seu volume insuficiente (SILVEIRA, 2015; RIQUINHO; HENNINGTON, 2014).

### 2.5.1 Tipos de tabaco

As três principais variedades cultivadas no Rio Grande do Sul, mais especificamente no Vale do Rio Pardo<sup>5</sup>, são: Virgínia, Burley e Corda (Figura 8).

O tabaco do tipo Virgínia, também conhecido como fumo de estufa, é o mais cultivado na região. Após a colheita, as folhas dessa variedade são amarradas em varas e levadas para secar em uma estufa com temperatura controlada, onde sofrem um processo de cura (perda de água, modificação de cor e transformações bioquímicas). O processo de cura desse tipo de fumo leva em torno de quatro a cinco dias e a cor do tabaco pode variar entre tons de amarelo, laranja e castanho (SOUZA CRUZ, 2019).

A espécie Burley apresenta um processo de cura mais lento, realizado em condições naturais. As plantas são colocadas em suspensão por aproximadamente 40 dias, até estarem prontas para serem encaminhadas para a produção. A cor do Burley pode variar de tons marrons mais claros a tons mais escuros (SOUZA CRUZ, 2019).

---

<sup>5</sup> A Região do Vale do Rio Pardo compreende os seguintes municípios: Arroio do Tigre, Boqueirão do Leão, Candelária, Encruzilhada do Sul, Estrela Velha, General Câmara, Herveiras, Ibarama, Lagoa Bonita do Sul, Mato Leitão, Pantano Grande, Passa Sete, Passo do Sobrado, Rio Pardo, Santa Cruz do Sul, Segredo, Sinimbu, Sobradinho, Tunas, Vale do Sol, Vale Verde, Venâncio Aires e Vera Cruz. Informações retiradas do site: Disponível em: <<http://www.fee.rs.gov.br/perfil-socioeconomico/coredes/detalhe/?corede=Vale+do+Rio+Pardo>>. Acesso em: 03 fev.2019.

O fumo de corda, também conhecido como fumo de rolo ou amarelinho, consiste em um processo artesanal, atividade aprendida de pai para filho e desvinculada do mercado transnacional da indústria fumageira, iniciado por volta da década de 60 (SILVEIRA; HERMANN, 2001). Atualmente, esse saber-fazer encontra-se em vias extinção, uma vez que muitos produtores migraram para outros tipos de cultivo e produção de tabaco, porém sua produção ainda é expressiva em algumas localidades do Vale do Rio Pardo/RS, como Sobradinho e Segredo (BELING, 2015).

Na Figura 8, espécies de tabaco ainda na plantação.

Figura 8 – Tipos de tabaco mais cultivados no Rio Grande do Sul – da esquerda para à direita: Burley, Corda e Virgínia



Fonte: A autora (2022).

A seção seguinte versa sobre os resíduos provenientes da plantação do tabaco e aborda algumas alternativas realizadas para a sua utilização. Para o presente estudo foram utilizados os resíduos do tabaco do tipo Virgínia, uma vez que esse é o mais cultivado no Rio Grande do Sul.

### 2.5.2 Resíduos do tabaco

O tabaco é um dos mais valiosos produtos agrícolas cultivados ao redor do mundo (ACDA; CABANGON, 2013). Conforme abordado anteriormente, estima-se que a geração anual de resíduos da plantação de tabaco (caule) seja em torno de 3,2 milhões de toneladas, o que equivale a 40% do total mundial (WANG; BI; GAO, 2010). Entretanto, Qin *et al.* (2018) confirmam que o final do ciclo de vida desse resíduo

agrícola é geralmente inadequado, sendo comumente abandonado nas plantações ou queimado a céu aberto. No entanto, esse material pode se tornar um recurso valioso (QIN *et al.*, 2018).

Acda e Cabangon (2013) e Shakhes *et al.* (2011) afirmam que o resíduo do caule do tabaco é uma biomassa fibrosa constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Seus constituintes químicos básicos são semelhantes aos das espécies de madeira folhosas de folha larga, mas com menor densidade (ACDA; CABANGON, 2013).

Para Srbinoska *et al.* (2012), o resíduo do caule do tabaco apresenta potencial para ser utilizado como fonte de energia renovável na fabricação de papel e xilose. Qin *et al.* (2018) relatam sua utilização no desenvolvimento de bandejas biodegradáveis para mudas de plantas, através da tecnologia de moldagem da celulose.

De acordo com Acda e Cabangon (2013), o resíduo do caule pode ser utilizado no desenvolvimento de painéis aglomerados. Esse material de construção pode substituir o compensado em aplicações como tampos para mesas, gabinetes, revestimento de portas e componentes para móveis. Estudo realizado pelos autores revelou a presença de um significativo volume de nicotina no caule do tabaco, o que confere ao material características inseticidas com propriedades ovicidas. No entanto, as potenciais propriedades inseticidas do aglomerado feito com a biomassa do caule do tabaco não estão sendo investigadas.

De maneira geral, o estudo realizado por Acda e Cabangon (2013) mostrou que os resíduos podem ser usados como material alternativo (tanto puros quanto combinados com partículas de madeira) para o desenvolvimento dos aglomerados. Testes laboratoriais mostraram que as placas contendo pelo menos 25% - 50% de biomassa de caule de tabaco apresentaram boa resistência contra os cupins subterrâneos.

Shakhes *et al.* (2011), ao analisarem as dimensões das fibras do caule do tabaco e sua composição, concluíram que estas podem ser úteis como substitutos das matérias-primas tradicionais das indústrias de celulose para a fabricação de papel, pois as fibras são curtas e com propriedades morfológicas semelhantes às da madeira.

A Tabela 1 apresenta resultados da análise química de caules de tabaco.

Tabela 1 – Composição química do caule do tabaco proveniente da Província de Mazandran (Irã) em comparação com outras matérias-primas para a fabricação de papel

Componentes e extrativos (%)	Matéria-prima						
	Caule tabaco	Caule canola	Caule milho	Caule algodão	Bambu	Palha arroz	Paulownia
Holocelulose	67,79	73,6	64,80	72,20	77,90	70,85	75,74
Celulose Alfa	39,20	42,00	35,60	41,60	47,50	35,62	43,61
Lignina	18,90	17,30	17,40	19,30	18,70	17,20	20,50
Cinzas	6,86	8,20	7,50	2,40	3,90	16,60	0,21
Álcool Benzeno	7,10	2,50 (a)	9,50	6,10	4,00	3,52	3,76
1% NaOH	42,00	46,10	47,10	42,90	28,30	49,15	24,50
Água fria	16,85	n/d	n/d	16,70	3,30	16,24	8,50
Água quente	20,02	18	14,8	17,80	3,80	10,65	10,05
<b>n/d: não disponível, (a): extrato de acetona</b>							

Fonte: Modificado de Shakhes *et al.* (2011).

Um ensaio de caracterização de amostras do caule tabaco das principais variedades existentes no Rio Grande do Sul (Burley, Corda e Virgínia) foi realizado, no dia 31 de janeiro de 2019, no Laboratório de Anatomia Vegetal – UFRGS. Um maior detalhamento sobre a seleção e preparação das amostras encontra-se na seção 3.2.

As amostras preparadas foram analisadas no microscópio Leica DMR HC, com câmera digital AxioCam ERC5s, e revelaram que as três espécies de tabaco apresentam a mesma constituição histológica, composta basicamente pelo sistema dérmico, sistema fundamental e sistema vascular. O sistema dérmico está constituído pela epiderme; o sistema fundamental constituído pelo parênquima cortical e medular, diferenciado na região cortical em tecido mecânico do tipo colênquima; e o sistema vascular, integrando os elementos traqueais do xilema e os elementos de tubo crivado do floema, além de elementos mecânicos do tipo fibras e parênquima.

O ensaio revelou que a única variação encontrada entre as amostras foi a proporção entre os tecidos. O caule do tipo Burley apresentou maior volume de tecido produzido, exibindo, dessa forma, uma constituição mais rígida, possivelmente devido ao maior percentual de lignina. Já o caule da espécie Corda possui o menor volume das três espécies e apresentou uma configuração mais gelatinosa, provavelmente devido ao maior percentual de pectina em sua constituição. O capítulo 4 apresenta um maior detalhamento sobre a estrutura morfológica do caule do tabaco do tipo Virgínia.

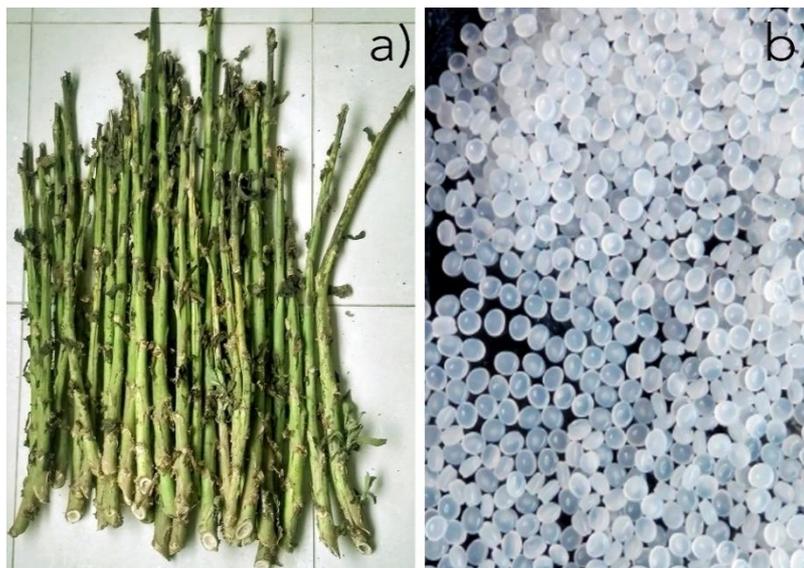
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, estão descritos os materiais e os métodos utilizados na etapa experimental. Inicialmente, são apresentados os resíduos de caule de tabaco que foram utilizados como reforço natural na preparação dos compósitos. Em seguida, são apresentados a matriz de PLA, o agente compatibilizante AnMa e o peróxido de dicumilo (DCP), que é o iniciador da reação de preparação dos polímeros enxertados com anidrido maleico (DU *et al.*, 2017). Posteriormente, são demonstradas as formulações resultantes da união entre reforço e matriz, bem como as respectivas caracterizações.

#### 3.1 MATERIAIS

Os caules de tabaco da variedade Virgínia, provenientes do estado de Santa Catarina (Brasil), foram utilizados como reforço natural na preparação das formulações (Figura 9a). As amostras de caule foram obtidas pela Associação Brasileira de Fumicultores (AFUBRA). Os caules foram secos, granulados, moídos e peneirados. As partículas utilizadas na pesquisa variam entre 63 e 40  $\mu\text{m}$ .

Figura 9 – Matérias-primas para pesquisa experimental: a) caules de tabaco do tipo Virgínia e b) pellets de PLA 4043D



Fonte: A autora (2022).

O polímero utilizado foi PLA (na cor natural) Ingeo™ Biopolymer 4043D produzido pela NatureWorks – Figura 9b. A densidade do material é de 1,24 g/cm<sup>3</sup> e a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) está entre 145 °C e 160 °C. Já a temperatura de transição

vítrea ( $T_g$ ) está entre 55 °C e 60 °C e seu índice de fluidez (MFI) é 6 g/10min (210 °C/2,16 kg).

Foi utilizado o anidrido maleico em pó SIGMA-ALDRICH - M625 ALDRIC, com pureza de 95% e densidade de 1,48 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C. Como iniciador, utilizou-se o peróxido de dicumilo (DCP) em pó SIGMA-ALDRICH 329541 ALDRICH, com 98% de pureza e densidade de 1,56 g/cm<sup>3</sup> a 25 °C. Um maior detalhamento sobre esses materiais é abordado no item 2.3.

## 3.2 MÉTODOS

A pesquisa experimental foi realizada nos laboratórios da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Escola Superior de Design, Gestão e Produção de Tecnologias de Aveiro Norte (ESAN) e na Universidade de Aveiro (Portugal). Está dividida em duas etapas. A primeira consistiu na preparação das matérias-primas para o desenvolvimento das formulações dos compósitos de pó de resíduo de caule de tabaco (RCTP) e o poli(ácido láctico) (PLA). Essa etapa envolveu também a preparação dos compósitos de tabaco e polímero PLA (CTPs) com e sem a presença de PLA enxertado com anidrido maleico (PLAgAM) como agente compatibilizante, a fim de verificar se o agente propicia ou não melhoria na adesão interfacial entre a matriz de PLA e o reforço RCTP. Para essa etapa, foram propostos os ensaios de caracterização que permitiram a posterior análise dos resultados.

A segunda etapa abordou o desenvolvimento do filamento CTP a partir das formulações, a produção do filamento com PLA puro, assim como a impressão dos corpos de prova com o filamento compósito e com PLA puro, bem como os ensaios de caracterização. Os ensaios de caracterização foram realizados com o intuito de comparar as amostras e avaliar as características e aplicabilidade do filamento CTP. Essa etapa também incluiu o desenvolvimento de um modelo 3D com o filamento com as características mais apropriadas, validando seu desempenho.

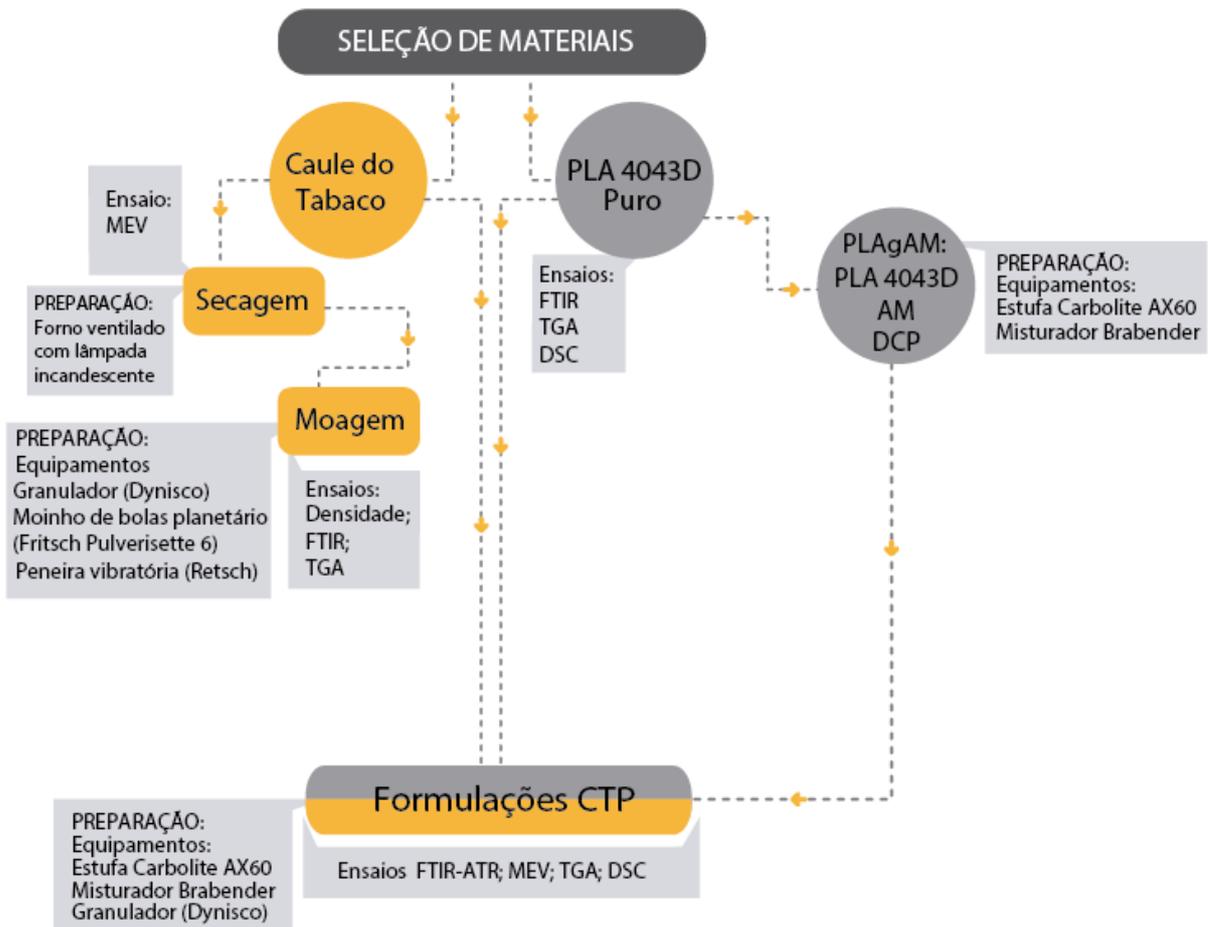
### 3.2.1 Etapa 1

A Etapa 1 iniciou-se com a coleta da matéria-prima natural (caule do tabaco). Em seguida, o caule do tabaco passou por um processo de secagem, uma vez que a hidrofobicidade dos materiais naturais requer uma secagem cuidadosa e eficiente antes

da realização de qualquer processamento (MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019). Após a secagem, os caules passaram por um processo de granulação e moagem para posterior utilização do RCTP na preparação das formulações CTP. A Etapa 1 ainda incluiu a funcionalização da matriz polimérica a partir da inserção do AnMa nas formulações CTP.

A Figura 10 resume os passos seguidos na Etapa 1.

Figura 10 – Fluxograma dos materiais e métodos da Etapa 1



Fonte: A autora (2022).

### 3.2.1.1 Procedimento de secagem e preparação dos caules de tabaco

Os caules recebidos foram cortados em pedaços de aproximadamente 15 cm e secos em forno caseiro naturalmente ventilado com lâmpada incandescente por sete dias. O pó de resíduo de caule de tabaco (RCTP) foi obtido por três etapas de moagem. Primeiramente, os talos foram esmagados por um granulador (Dynisco) em grânulos de 0,5 cm a 1,0 cm. Em seguida, as fibras foram moídas em moinho de bolas

planetário (Fritsch Pulverisette 6) a 300 rpm por 5 horas. O tempo foi determinado a partir de testes feitos relacionando o processo de moagem com o fracionamento por peneiramento. Foram realizados testes de hora em hora. É importante ressaltar que esta etapa da pesquisa experimental foi extensa devido ao número de testes realizados, abarcando o tempo de moagem, os ajustes no moinho de bolas (em relação às rotações por minuto) e o fracionamento por peneiramento.

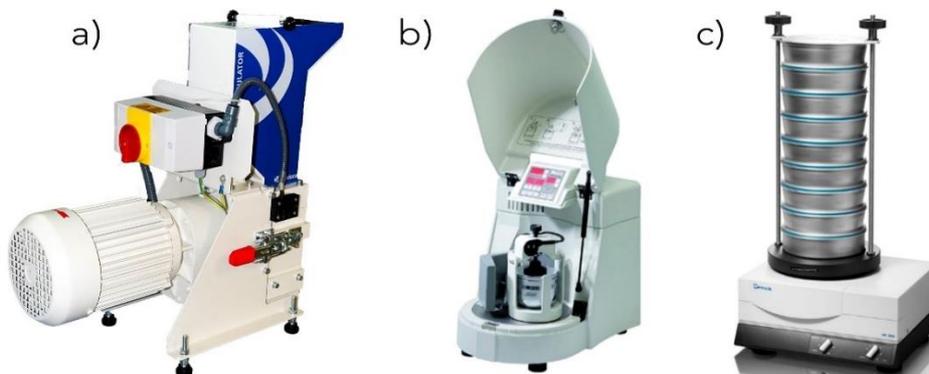
As partículas de tabaco foram fracionadas por peneiramento, utilizando-se peneira vibratória (Retsch, Alemanha) com amplitude de 70  $\mu\text{m}$  e tamanho de peneira de 63  $\mu\text{m}$ . Pesquisas recentes focaram no desenvolvimento de filamentos biocompósitos para FFF a partir de uma matriz polimérica e outros resíduos vegetais. Essas pesquisas apresentaram a investigação do tamanho das partículas.

Um estudo para desenvolver um material compósito à base de cortiça para o processo de impressão FFF propôs um tamanho de partícula de cortiça de 40  $\mu\text{m}$  (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020). Outra pesquisa com resíduos de casca de cacau utilizou partículas menores que 63  $\mu\text{m}$  (TRAN *et al.*, 2017). Finalmente, Song *et al.* (2020) usaram pó de casca de noz de macadâmia para desenvolver compósitos com PLA para manufatura aditiva (FFF). O tamanho de partícula do pó foi de cerca de 50  $\mu\text{m}$ .

Esses estudos revelaram que o tamanho de partícula utilizado era adequado para o processo de extrusão por FFF. Levando em conta os estudos citados, o tamanho de partículas utilizado no presente trabalho parece ser apropriado, pois vai de 63  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ .

A Figura 11 apresenta os equipamentos utilizados no processo de moagem.

Figura 11 – Equipamentos utilizados no processo de moagem



Legenda: a) granulador (Dynisco); b) moinho de bolas planetário (Fritsch Pulverisette 6); c) peneira vibratória (Retsch).

Fonte: Mircan (c2022); profilab24 (c2022); Retsch (c2022).

A Figura 12 permite visualizar o aspecto físico do caule de tabaco seco, triturado no granulador e o RCTP.

Figura 12 – Processo de moagem do caule do tabaco



Legenda: a) caules secos após secagem em forno caseiro naturalmente ventilado com lâmpada incandescente; b) aspecto físico do material natural após ser processado no granulador Dynisco; c) aspecto físico final do RCTP.

Fonte: A autora (2022).

### 3.2.1.2 Funcionalização da matriz polimérica

Com o intuito de verificar se a inserção do anidrido maleico nas formulações CTP propicia ou não uma melhoria na adesão interfacial entre a matriz de PLA e RCTP, recorreu-se à funcionalização da matriz polimérica com o anidrido maleico.

O processo de funcionalização da matriz polimérica de PLA foi realizado no misturador interno do tipo Brabender. Este equipamento possui uma câmara de mistura com um volume total de 473 cm<sup>3</sup>. Apresenta dois rotores que operam em velocidades diferentes: 43 rpm e 68 rpm. No presente estudo, apenas 75% do volume foi utilizado, ou seja, 354,75 cm<sup>3</sup>.

A funcionalização seguiu o seguinte procedimento: em primeiro lugar os pellets de PLA – previamente secos a 50 °C por 24 horas em estufa (Carbolite AX60) – juntamente com o DCP, foram introduzidos para se fundirem durante 2 min a 190 °C, com a velocidade de rotação de 70 rpm. Em seguida, adicionou-se o anidrido maleico e se promoveu a mistura por mais 5 min. Os critérios para a preparação do PLA enxertado com anidrido maleico (PLAgAM) foram definidos tendo em vista os estudos de Magalhães da Silva, Silva e Oliveira (2021) e Antunes (2018).

A Figura 13 contempla os equipamentos utilizados para a funcionalização da matriz polimérica.

Figura 13 – Equipamentos utilizados para a funcionalização da matriz polimérica



Legenda: a) estufa Carbolite AX60; b) misturador Brabender.

Fonte: ATS Scientific (c2022) e autora (2022).

### 3.2.1.3 Preparação das formulações CTP

Na preparação das formulações do compósito de tabaco e PLA, a umidade do RCTP e do PLA foi removida a uma temperatura de 60 °C por 48 horas, usando um forno a vácuo (Carbolite AX60 – Figura 14a) (GKARTZOU; KOUMOULOS; CHARITIDIS, 2017; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019; TRAN *et al.*, 2017).

As formulações CTP foram preparadas usando também um misturador interno do tipo Brabender (Figura 14b). Utilizou-se 75% do volume da câmara de mistura (ANTUNES, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; MAGALHÃES DA SILVA; SILVA; OLIVEIRA, 2021).

Primeiramente, o PLA foi inserido e fundido a 180 °C por 3 minutos a 20 rotações por minuto (rpm). Em seguida, RCTP foi adicionado e misturado por 7 minutos a 30 rpm. Para a preparação do CTP na presença do agente compatibilizante, PLAgAM foi adicionado juntamente com o RCTP (MAGALHÃES DA SILVA; SILVA; OLIVEIRA, 2021). Por fim, as formulações CTP foram granuladas em pequenos grânulos com aproximadamente 0,3 cm, utilizando um granulador Dynisco (Figura

14c). Os equipamentos utilizados para a preparação das formulações CTP podem ser visualizados na Figura 14.

Figura 14 – Equipamentos para a preparação das formulações CTP



Legenda: a) estufa Carbolite AX60; b) misturador Brabender; c) granulador Dynisco.

Fonte ATS Scientific (c2022); Mircan (c2022); autora (2022).

Os percentuais escolhidos nas sete formulações de CTP levaram em conta estudos realizados anteriormente com outros resíduos de materiais naturais. Coppola *et al.* (2018) desenvolveram filamentos compósitos de cânhamo e PLA com concentrações de cânhamo de 1%, 3% e 5% em volume. Song *et al.* (2020) utilizaram 10% em peso de cascas de macadâmia para elaborar um filamento com PLA como matriz.

Em seu estudo, Tao *et al.* (2017) elaboraram um filamento compósito que consiste em 5% em peso de farinha de madeira em uma matriz de PLA. Ayrilmis *et al.* (2019) investigaram o efeito da espessura da camada de impressão nas propriedades tecnológicas de corpos de prova impressos por FFF fabricados a partir de um filamento comercial de 30% em peso de farinha de madeira e 70% em peso de PLA.

Le Guen *et al.* (2019) estudaram a influência da casca de arroz e biomassa de madeira na fabricação de filamentos compósitos para FFF. O percentual dos materiais naturais utilizado foi de 10% em peso em uma matriz de PLA.

Depuydt *et al.* (2019) investigaram a produção e caracterização de dois filamentos compósitos para FFF: um deles contendo 15% em peso de fibras de bambu e o outro 15% em peso de fibras de linho em uma matriz de PLA. Por fim, Magalhães da Silva *et al.* (2020) e Antunes (2018) investigaram a produção de filamentos compósitos com 15% em peso de pó de cortiça e PLA como matriz.

Para o desenvolvimento das formulações CTP, buscou-se evidenciar o percentual máximo de RCTP possível de ser formulado. Iniciou-se com um percentual de 15% em peso de RCTP. Foram realizadas duas formulações com esse percentual: CTP I e CTP II. A segunda foi elaborada com 4% em peso de PLAgAM. Em seguida, buscou-se o dobro desse valor. Portanto, o segundo percentual definido foi de 30% em peso de RCTP, foram desenvolvidas CTP III e CTP IV com esse percentual, sendo que CTP IV foi elaborada com 4% em peso de PLAgAM.

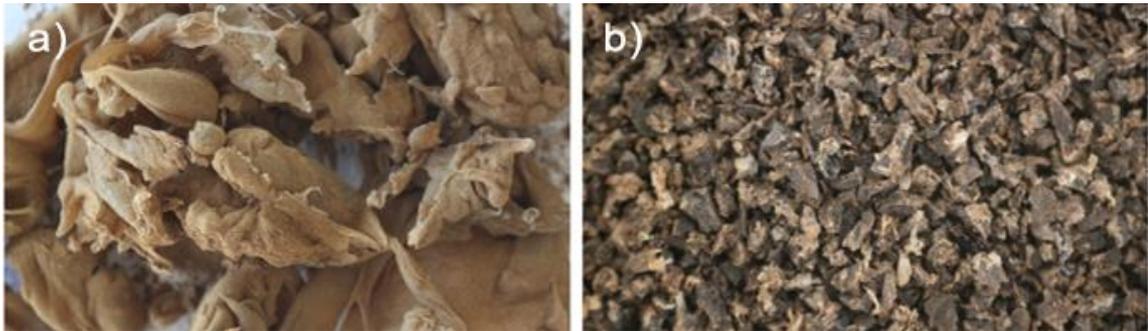
A partir daí, buscou-se um aumento menor (35% em peso de RCTP), uma vez que já havia um percentual de material natural significativo, tendo em vista os estudos existentes acerca do tema. A mesma lógica de produção foi definida com as formulações CTP V e CTP VI. A última formulação foi de 40% em peso de RCTP.

Considerando a metodologia experimental para o desenvolvimento dos CTPs, que partiu dos estudos de Antunes (2018) e Magalhães da Silva *et al.* (2020), CTP VII (com 40% em peso de RCTP) foi a única formulação que não pôde ser preparada. Uma possível explicação diz respeito à semelhança das porcentagens de peso e volume de ambos os componentes, o que leva a um volume insuficiente de PLA para cobrir todas as partículas de RCTP. Portanto, o percentual máximo de RCTP a ser utilizado neste estudo foi definido em 35% em peso de RCTP.

A relevância de se conhecer o percentual máximo de RCTP possível de ser utilizado na formulação do compósito reside no fato de que um percentual maior de RCTP resulta em uma menor quantidade de PLA. Tendo em vista que a busca por materiais de origem biológica, que inclui filamentos de manufatura aditiva (AM), tem sido incentivada devido ao aprimoramento ambiental, econômico, tecnológico e ao desenvolvimento de materiais compósitos a partir de matrizes vegetais e poliméricas de origem renovável (DAI *et al.*, 2019; MAZZANTI; MALAGUTTI; MOLLICA, 2019; VAN WIJK; VAN WIJK, 2015), faz sentido elaborar um compósito com a menor quantidade de PLA possível, gerando, assim, um filamento com toque mais natural, semelhante ao RCTP.

A Figura 15 mostra o aspecto físico da formulação com 40% em peso de RCTP, que não pode ser formulada (a) e dos grânulos de uma das formulações CTP preparadas (CTP V) (b).

Figura 15 – Aspecto físico da formulação do compósito CTP VII (a) e aspecto físico da formulação CTP V (b)



Fonte: A autora (2022).

A Tabela 2 apresenta as composições das formulações de CTP desenvolvidas. Os percentuais de RCTP foram determinados a partir da revisão de literatura de pesquisas similares (ANTUNES, 2018; COPPOLA *et al.*, 2018; GKARTZOU; KOUMOULOS; CHARITIDIS, 2017; LIU *et al.*, 2019; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; MARTIKKA; KÄRKI; WU, 2018; SONG *et al.*, 2020; STOOF; PICKERING; ZHANG, 2017; TAO *et al.*, 2017; TRAN *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2016), além de buscar determinar o percentual máximo de RCTP possível de ser formulado a partir do método proposto.

De modo geral, foram desenvolvidas sete formulações CTP. O menor percentual foi de 15% em massa de RCTP, e o maior foi 40% de RCTP. Todas as formulações foram preparadas com e sem PLAGAM, exceto a formulação VII, pois esta não foi possível de formular com êxito, tendo em vista o método proposto.

Tabela 2 -- Formulações CTP

Formulação	PLA/ PLAGAM /RCTP (w/w %)
CTP_I	85/0/15
CTP_II	81/4/15
CTP_III	70/0/30
CTP_IV	66/4/30
CTP_V	65/0/35
CTP_VI	61/4/35

Fonte: A autora (2022).

Informações mais detalhadas sobre as formulações CTP estão apresentadas no capítulo 4.

### 3.2.1.4 Ensaios de caracterização da Etapa 1

Para a etapa 1, foram propostos ensaios de densidade, análises químicas, morfológicas e térmicas.

Determinar a densidade do RCTP é fundamental, pois o valor será utilizado para a preparação das formulações CTP. Para a realização deste ensaio, amostras de RCTP foram previamente secas por 24 horas a 80 °C, em estufa (Carbolite AX60). A densidade real foi determinada usando um Picnômetro de Hélio (Multipicnômetro da Quantachrome). A densidade resultante foi a média entre três medições.

Identificar a densidade real faz-se necessário, uma vez que esse valor é utilizado na preparação das formulações CTP. A determinação das massas necessárias de cada material (RCTP, PLA e PLAgAM) foi definida tendo em vista os cálculos da regra das formulações, na Equação 1.

$$V = \frac{\%a1*\rho a2+(\%a2*\rho a1)*m}{\rho a1*\rho a2} \quad (1)$$

Em que se tem ( $V$ ) como o volume da câmara do misturador Brabender em  $\text{cm}^3$ , ( $\%a1$  e  $\%a2$ ) o percentual dos materiais a serem trabalhados, ( $\rho a1$  e  $\rho a2$ ) a densidade dos materiais em  $\text{g}/\text{cm}^3$  e ( $m$ ) a massa em gramas (ANTUNES, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020).

As análises químicas foram determinadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR), em um espectrômetro Bruker Invenio-S equipado com um diamante de reflexão simples ATR (Platinum ATR). Cada espectro foi obtido usando 64 varreduras (números de onda de  $600 \text{ cm}^{-1}$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ) com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  no modo de absorbância. Foram feitas análises do PLA puro, RCTP e formulações CTP.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento Hitachi SU-70. As amostras foram revestidas por pulverização (Polaron E5000) com alvo de Au/Pd por 2 min a 12 mA. O MEV foi realizado para analisar morfológicamente a estrutura do tabaco, a dispersão das partículas de tabaco na matriz de PLA e se houve melhora na adesão interfacial com a adição de PLAgAM nas formulações de CTP.

As análises termogravimétricas (TGA) do PLA puro, das formulações CTP e RCTP foram realizadas em um analisador NEXTA STA 300. Para verificar a perda de

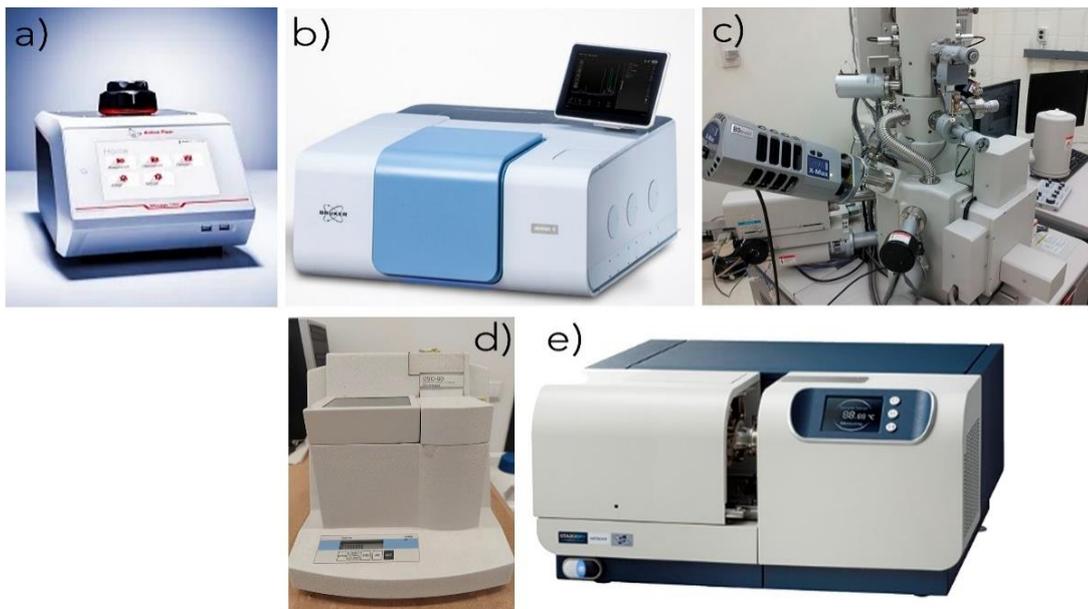
massa e degradação térmica, amostras de aproximadamente 8,0 mg foram aquecidas em uma célula de alumínio de 30 °C a 800 °C a 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

As variações de T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, temperatura de cristalização (T<sub>cc</sub>) e grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>) foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), usando o equipamento Shimadzu DSC-60, em atmosfera ambiente. As amostras foram aquecidas de 20 °C a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O grau de cristalinidade foi determinado pela Equação 2 (HUDA *et al.*, 2008). Os parâmetros e valores de entalpia foram determinados pelo software do equipamento DSC.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1-w)} * 100 \quad (2)$$

X<sub>c</sub> é o grau de cristalinidade; ΔH<sub>m</sub> é a entalpia de fusão; ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> é a entalpia de cristalização de fusão para um PLA 100% cristalino (93 J g<sup>-1</sup>) (MAGALHÃES DA SILVA; SILVA; OLIVEIRA, 2021) e w é a fração em peso de fibra.

Figura 16 – Equipamentos para a realização dos ensaios de caracterização da Etapa 1



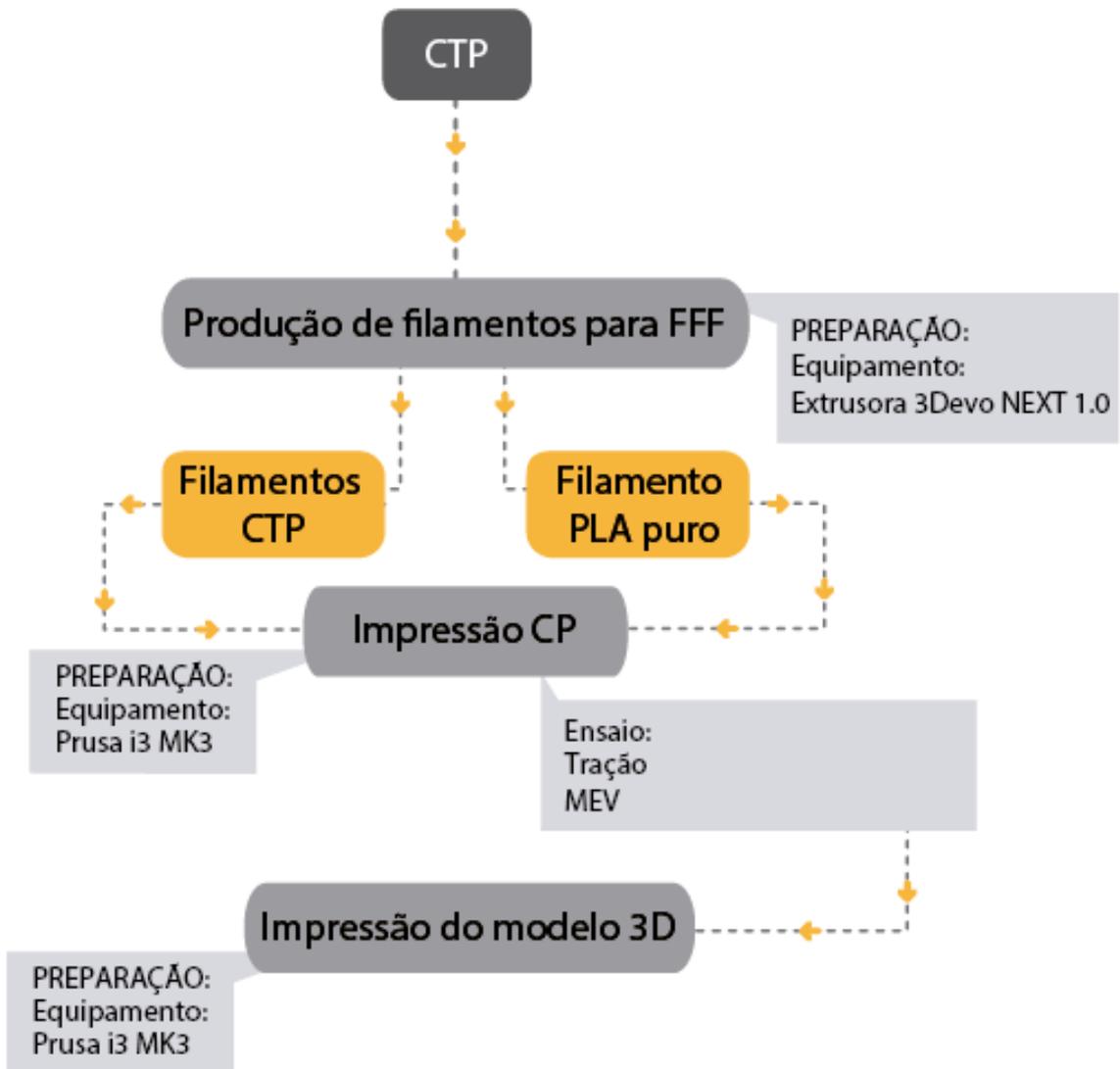
Legenda: a) Picnômetro de Hélio (Multipicnômetro da Quantachrome); b) FTIR Bruker Invenio-S c) MEV Hitachi SU-70 d) Shimadzu DSC-60; e) TGA NEXTA STA 300.

Fonte: Quantachrome (c2018-2022); Bruker (2022); Llakehead (c2022); Hitachi (c22022), a autora (2022).

### 3.2.2 Etapa 2

A Etapa 2 se inicia com a produção dos filamentos para posterior impressão com a tecnologia FFF, na Figura 17 estão ilustrados os procedimentos e ensaios de caracterização utilizados.

Figura 17 – Fluxograma dos materiais e métodos da Etapa 2



Fonte: A autora (2022).

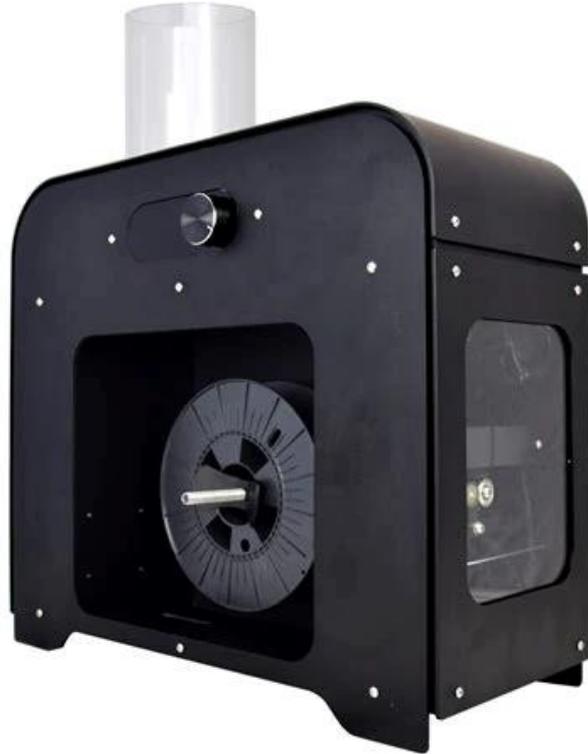
### 3.2.2.1 Produção dos filamentos para a tecnologia FFF

Os filamentos de CTP, assim como de PLA puro, foram preparados usando uma extrusora 3Devo NEXT 1.0 (Figura 18). Este equipamento permite ajustar temperatura até 450 °C, apresenta uma faixa de diâmetro de 0,5 a 3 mm e possui sistema de aquecimento com até quatro zonas separadas<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Informações retiradas do site: Disponível em: < <https://www.3devo.com/>>. Acesso em: 05 março.2023.

Inicialmente, as formulações CTP e o PLA puro (em forma de pellets) foram submetidos a um processo prévio de secagem a 60 °C por 24 horas em estufa (Carbolite AX60).

Figura 18 – Extrusora 3Devo NEXT 1.0 utilizada para a produção dos filamentos CTP e com PLA puro



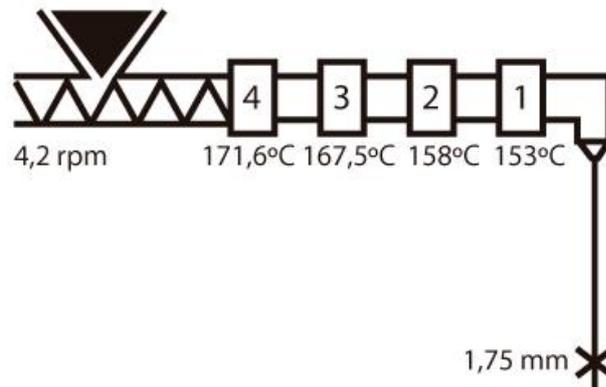
Fonte: 3devo (2022).

O processo de extrusão foi ajustado em temperaturas variando de 150 °C a 170 °C. A velocidade média do parafuso foi de 4,2 rpm. Foram obtidos filamentos com diâmetro de 1,75 mm  $\pm$  0,5 mm (ANTUNES, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020).

A média de velocidade de rotação de fuso e perfil de temperaturas dos filamentos está descrita na Figura 19. A determinação da velocidade de rotação do fuso e da temperatura está baseada nos estudos realizados por Magalhães da Silva *et al.* (2020) e os resultados obtidos nos ensaios de TGA. Vale ressaltar que cada formulação CTP apresenta características específicas, que estão relacionadas ao percentual de RCTP utilizado, assim como a utilização ou não do PLAgAM.

Uma maior descrição sobre a produção tanto das formulações quanto dos filamentos CTP e com PLA puro está detalhada no capítulo 4, no qual estão elencadas tanto a análise quanto a discussão acerca dos resultados encontrados pelo presente estudo.

Figura 19 – Representação das condições de funcionamento da extrusora 3Devo NEXT 1.0 durante a extrusão dos filamentos. Os valores representam a média de temperatura e rpm utilizada para a produção dos filamentos CTP e com PLA puro



Fonte: A autora (2022).

### 3.2.2.2 Impressão dos CPs

As amostras tridimensionais (3D) foram impressas usando uma impressora Prusa i3 MK3 com um bico de 0,4 mm (Figura 20). As amostras de filamentos puros de PLA e CTP foram impressas de acordo com a norma ISO 527- 2:1996 (Tipo IV). Para cada formulação, foram impressos entre oito e dez corpos de prova para o ensaio de tração. A temperatura do bico foi ajustada para 210 °C, e a plataforma de construção para 60 °C. A velocidade da cabeça de impressão de 40 mm/s foi definida, juntamente com um padrão de preenchimento linear, uma altura de camada de 0,06 mm e uma percentagem de preenchimento de 100%. O código G foi gerado a partir do software Cura (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020).

Figura 20 – Impressora FFF Prusa i3 MK3 utilizada para a impressão dos CPs com os filamentos CTP e com PLA puro

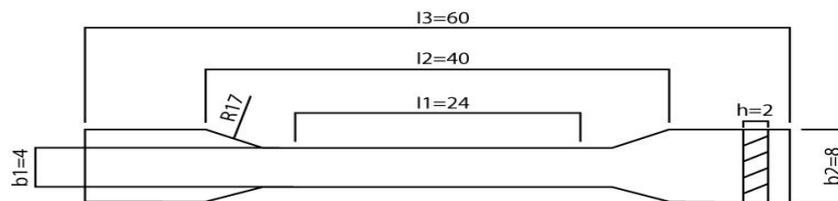


Fonte: Prusa (2022).

Os corpos de prova foram utilizados para avaliação das propriedades mecânicas em tração (STOOF; PICKERING, ZHANG, 2017; SONG *et al.*, 2017; ALAFAGHANI *et al.*, 2017; BÄHR; WESTKÄMPER, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020) e para a caracterização morfológica (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; SOARES *et al.*, 2018).

O desenho do CP é apresentado na Figura 21.

Figura 21– Desenho CAD - norma ISO 527- 2: 1996 (Tipo IV), para impressão dos corpos de prova para o ensaio de tração. Unidade de medida: mm



Fonte: A autora (2022).

Apesar de existir uma diversidade de padrões de preenchimento, optou-se pelo preenchimento de padrão linear, um dos tipos de padrão mais comumente utilizado. Vale aqui ressaltar que, de acordo com Vyavahare *et al.* (2020), mesmo um padrão de preenchimento de 100% possui lacunas e porosidade, quando visto por meio de análise MEV.

Quanto à rugosidade da superfície impressa, à medida que a espessura da camada aumenta, a rugosidade também aumenta. Esse fator pode influenciar as propriedades finais do material, como a precisão dimensional e o acabamento da superfície (SAI; YEOLE, 2001).

Os CPs foram impressos com a impressora Prusa i3 com um bico de 0,4 mm. Os parâmetros foram fixados de acordo com os valores apresentados na Tabela 3, e levam em consideração os estudos mencionados anteriormente.

Tabela 3 – Parâmetros de impressão dos CPs

Parâmetros de impressão CP	
Altura da camada	0,06 mm
Densidade de preenchimento	100%
Padrão de preenchimento	Linear
Temperatura do bico de impressão	210°C
Temperatura da plataforma de construção	60 °C
Velocidade da cabeça de impressão	40 mm/s
Fluxo do bico de impressão	média de 140 kg·m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>

Fonte: A autora (2022).

Foram impressos entre oito e dez CPs de cada formulação, assim como do PLA puro, sendo que pelo menos oito amostras foram utilizadas para a realização dos ensaios mecânicos

### 3.2.2.3 Ensaios de caracterização da Etapa 2

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D638 (2022). Os testes mecânicos foram efetuados em uma máquina universal de testes Autograph AG-IS da Shimadzu (Figura 22a), com velocidade constante de 1 mm/min. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, e pelo menos oito amostras de PLA puro e dos CTPs foram testadas. As propriedades de tração dos materiais desenvolvidos, alongamento à ruptura ( $\epsilon_{max}$ ) e a resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ), foram investigadas.

Ainda, análises MEV das fraturas foram realizadas em um equipamento Hitachi SU-70 (Figura 22b). As amostras foram revestidas por pulverização (Polaron E5000) com alvo de Au/Pd por 2 min a 12 mA.

Figura 22 – Equipamentos utilizados para a realização dos ensaios de caracterização da Etapa 2



Legenda: a) máquina universal de testes Autograph AG-IS (Shimadzu); b) MEV Hitachi SU-70.

Fonte: Shimadzu (c2021); Lakehead (c2022).

### 3.2.2.4 Impressão do modelo 3D

A fim de verificar a adesão e o funcionamento do filamento compósito com as propriedades mais apropriadas, a impressão de um modelo 3D foi realizada. A impressão foi realizada na impressora Prusa i3 MK3 com um bico de 0,4 mm. A ideia de executar a impressão de um modelo vai ao encontro de estudos prévios realizados por outros pesquisadores (ANTUNES, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; TRAN *et al.*, 2017).

Um modelo já existente e de fácil acesso foi escolhido para testar o filamento (CTP II). O 3DBenchy (Figura 23) é um modelo projetado com o objetivo principal de testar impressões com a tecnologia FFF. Esse modelo foi desenvolvido para ser impresso à escala 1:1, sem a necessidade de materiais de suporte. Suas diferentes superfícies auxiliam a visualizar problemas de impressão, entre eles o acabamento da superfície e precisão do modelo.

Figura 23 – modelo 3DBenchy



Fonte: 3DBenchy.com.

É importante ressaltar que os parâmetros de impressão por FFF podem variar de acordo com o equipamento e com o material, dentre outros fatores. As condições de impressão sugeridas para o modelo 3DBenchy encontram-se disponíveis na Tabela 4. Os parâmetros escolhidos consideraram as sugestões disponíveis no site 3DBenchy.com, como a espessura da camada (0,2 mm) e o diâmetro do bico de extrusão (0,4 mm), assim como testes prévios realizados.

Tabela 4 – Parâmetros de impressão para o modelo 3D

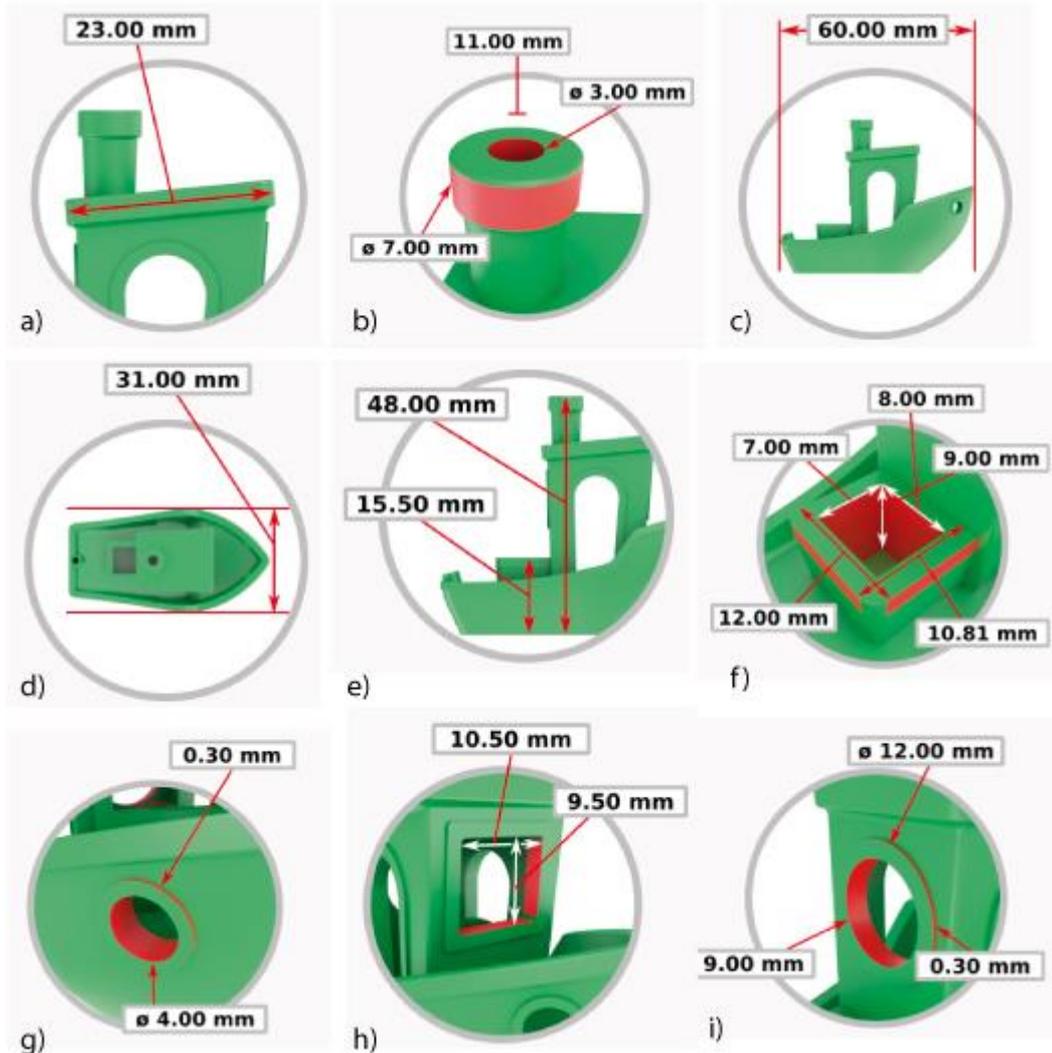
<b>Parâmetros de impressão modelo 3D</b>	
<b>Densidade de preenchimento</b>	100%
<b>Padrão de preenchimento</b>	Linear
<b>Temperatura do bico de impressão</b>	210 °C
<b>Temperatura da plataforma de construção</b>	60 °C
<b>Velocidade da cabeça de impressão</b>	45 mm/s
<b>Espessura da camada</b>	0,2 mm

Fonte: A Autora (2023).

Com o intuito de comparar a precisão dimensional do modelo 3D impresso com o filamento CTP II com as medidas do modelo 3D já existente (obtidas da fonte

www.3DBenchy.com), utilizou-se um paquímetro digital da marca Microtech. As medidas seguiram o padrão ilustrado na Figura 24.

Figura 24 – medidas do modelo 3DBenchy



Legenda: a) comprimento do telhado da ponte; b) medida da forma da chaminé: medida do furo cilíndrico, parte superior externa e profundidade do buraco; c) comprimento total horizontal da proa à popa; d) largura total horizontal de bombordo a estibordo; e) altura total vertical de cima para baixo e altura vertical do topo da caixa até a superfície; f) medida da caixa (largura x altura) do lado de fora e de dentro; g) diâmetro interno e medida do relevo da borda; h) medida interna da janela frontal; i) diâmetro interno e externo da janela de popa cilíndrica e medida do relevo da borda.

Fonte: Adaptado de 3DBenchy.com

## 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão dispostas as análises dos resultados dos ensaios de caracterização realizados na Etapa 1 e na Etapa 2. Primeiro, apresenta-se a discussão dos resultados dos ensaios da Etapa 1: densidade do RCTP; análise morfológica do caule do tabaco do tipo Virgínia, das formulações CTP e do PLA puro; análise química do RCTP, PLA puro e das formulações; análise térmica, que compreende TGA e DSC das formulações CTP e do PLA puro. Em seguida, discorre-se sobre os métodos e ensaios realizados na Etapa 2: produção dos filamentos para FFF, impressão dos CPs e respectivas análises: análise morfológica e mecânica dos CPs e impressão do modelo 3D.

### 4.1 DENSIDADE REAL DO RCTP

O picnômetro de hélio mostrou que a densidade real do RCTP apresentou uma média de 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Considerando diferentes tamanhos de partículas, Cardoso e Ataíde (2012) estudaram a densidade real dos resíduos de tabaco. Sua pesquisa mostrou que quanto menor o tamanho das partículas, maior a densidade dos materiais naturais. A Tabela 5 compara os resultados de densidade real de resíduos de tabaco obtidos nesta pesquisa e na pesquisa de Cardoso e Ataíde (2012), que também utilizou um picnômetro de hélio para determinar a densidade real.

Tabela 5 – Densidade real dos resíduos de tabaco de acordo com o tamanho das partículas

<b>Cardoso e Ataíde X Presente pesquisa</b>		
<b>Cardoso e Ataíde</b>		
Amostra	Classificação Pó (µm)	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )
1	841 – 354	1,3
2	250 – 177	1,3
3	149	1,4
<b>Presente pesquisa</b>		
Amostra	Classificação Pó (µm)	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )
4	Menor que 63 µm	1,5

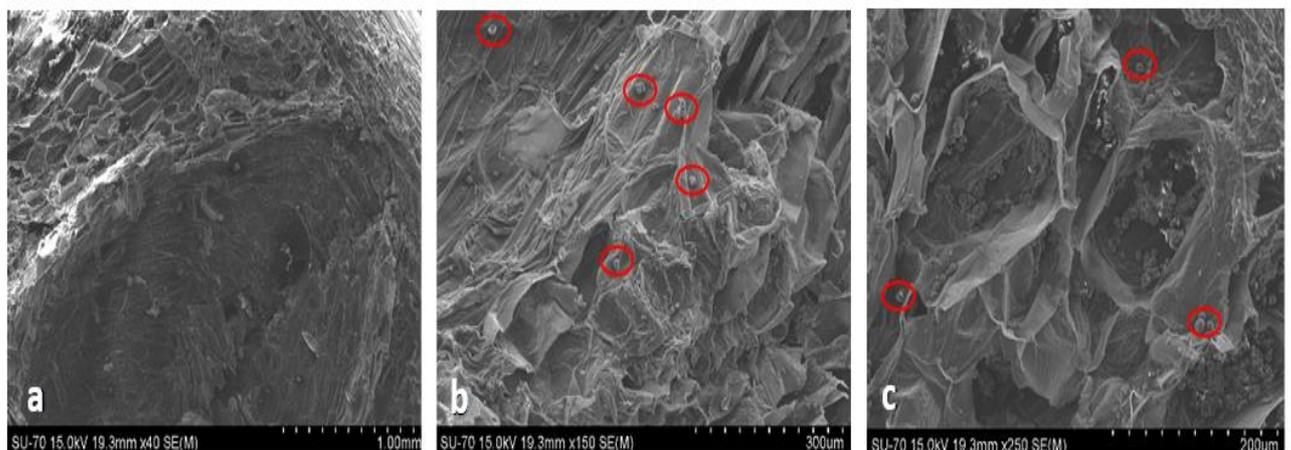
Conforme mencionado anteriormente, no item 3.2.1.1, o tamanho de partícula utilizado no presente trabalho está entre 63 µm e 40 µm (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2020; TRAN *et al.*, 2017). No entanto, o RCTP apresenta um

valor de densidade real que difere do valor encontrado nas pesquisas supracitadas, o que pode resultar em uma diferença de peso do compósito desenvolvido nessa pesquisa. As cascas de macadâmia e o pó de cortiça apresentam uma densidade de  $0,69 \text{ g/cm}^3$  (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2020). De acordo com Song *et al.* (2020), a densidade de cascas de nozes de macadâmia poderia permitir reduzir o peso dos compósitos de matriz polimérica, embora Magalhães da Silva *et al.* (2020) afirmem que a adição de cortiça não causou uma redução significativa na densidade dos compósitos.

## 4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de caule de tabaco do tipo Virgínia são apresentadas na Figura 25. Uma parede celular completa é observada na Figura 25a. A Figura 25c mostra a lamela média agrupada e organizada (SOPHANODORN *et al.*, 2020). Os caules de tabaco são formados por um composto consistente de células (SOPHANODORN *et al.*, 2021), conforme apresentado na Figura 25a. Esta aparência indica uma forte ligação da lignina às células. A área mais suave apresenta contaminações que podem ser observadas nos revestimentos de cor branca (círculos vermelhos) e formas geométricas – Figura 25b,c. Essa característica se deve à presença de materiais como cera e outras substâncias como hemicelulose, lignina e outras impurezas recobertas sobre a área da fibra (SOPHANODORN *et al.*, 2021).

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do caule do tabaco do tipo Virgínia. Os círculos vermelhos indicam possíveis contaminações

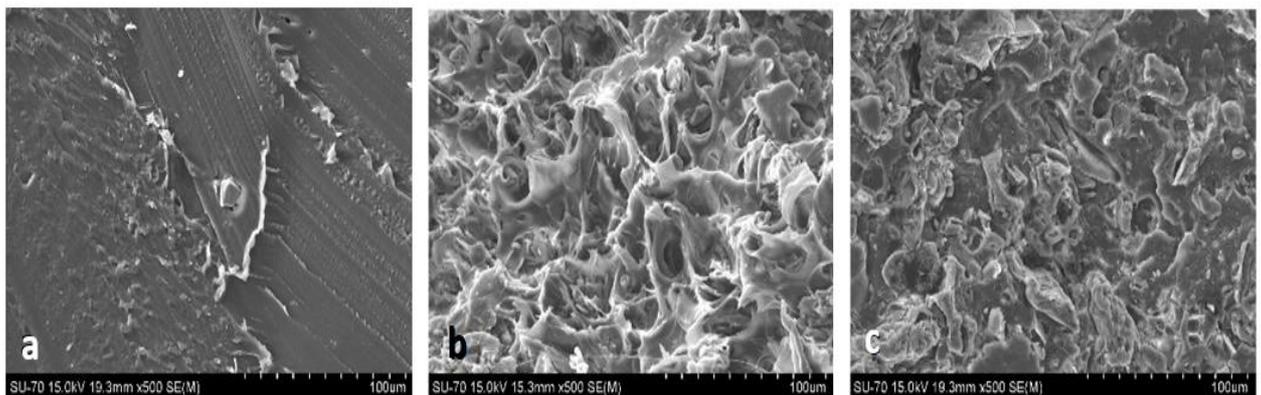


A fim de comparar morfologicamente os materiais e verificar se a adição de PLAGAM causa alguma modificação na adesão interfacial do PLA com RCTP, foi realizada análise morfológica do PLA puro e dos CTPs com e sem agente compatibilizante anidrido maleico - AnMa.

A Figura 26a apresenta a superfície do PLA, evidenciando zonas mais planas e lisas se comparado às Figuras 26b e 26c, que mostram as micrografias da superfície das formulações CTP I e CTP II, respectivamente.

A adição de PLAGAM resultou em uma interface mais homogênea entre o PLA e o RCTP, conforme observado na Figura 26c. Essa interface apresenta zonas menos rugosas e uma leve diminuição de espaços vazios em comparação com a Figura 26b. Esse fato sugere que o PLAGMA pode ter promovido uma ligeira melhoria na adesão interfacial entre a matriz polimérica e o reforço (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020).

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do PLA puro e das formulações CTP I e CTP II

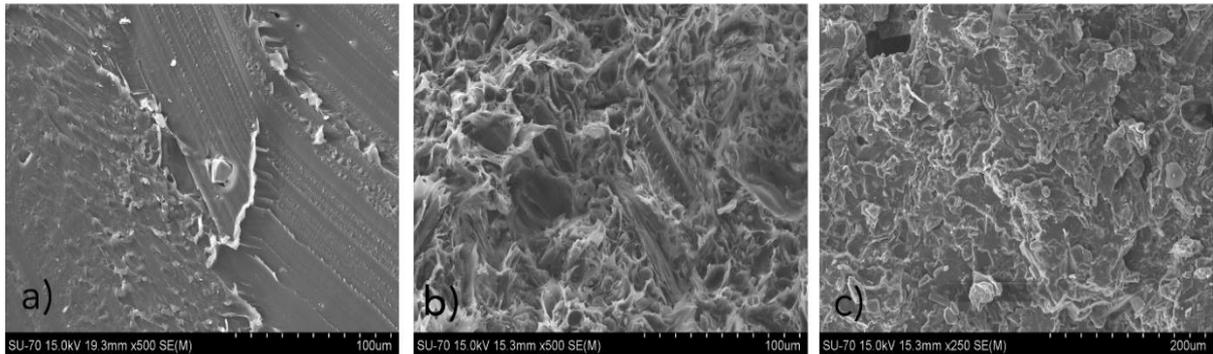


Legenda: a) PLA 4043D; b) CTP I; c) CTP II.

A Figura 27 exibe as micrografias do PLA puro, CTP III e CTP IV, respectivamente. É possível que a presença do PLAGAM tenha novamente provocado uma leve melhoria na interface entre a matriz e o reforço, tornando-a mais homogênea.

Mesmo que essas formulações apresentem maior percentual de RCTP, é possível observar que na formulação que não possui adição de PLAGAM (Figura 27b) bordas e cavidades entre a matriz de PLA e o RCTP são mais evidentes, fator que indica baixa adesão interfacial. A melhoria na adesão interfacial pode ser atribuída a uma ligação química em razão da reação do grupo anidrido enxertado com PLA e o RCTP, e a interação física através de ligações de hidrogênio (OROZCO *et al.*, 2009).

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do PLA puro e das formulações CTP III e CTP IV



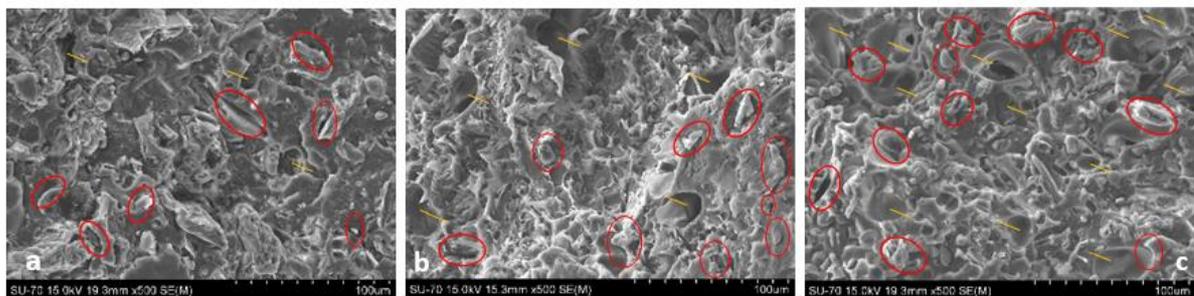
Legenda: a) PLA 4043D; b) CTP III; c) CTP IV.

Uma comparação entre formulações com PLAGAM e diferentes porcentagens de RCTP é apresentada na Figura 28. Quanto menor a porcentagem de RCTP, melhor a distribuição das partículas. É possível perceber a afirmação quando CTP II, CTP IV e CTP VI são comparados. CTP II apresentou uma superfície levemente menos texturizada.

Espaços vazios se tornaram ligeiramente mais evidentes com o aumento do percentual de RCTP (Figura 28c). Os espaços vazios estão identificados na Figura 28 por meio de linhas amarelas. Ainda, é possível observar vazios entre o reforço de tabaco e a matriz polimérica (círculos vermelhos). Essas cavidades podem indicar áreas frágeis e enfraquecer a capacidade de carga do compósito (SONG *et al.*, 2020).

A aglomeração de RCTP também foi mais evidente com uma maior porcentagem de partículas de tabaco. Segundo Morales *et al.* (2021), a aglomeração do reforço reduz a homogeneidade do compósito, resultando na formação de vazios que atuam como concentradores de tensões.

Figura 28 – Micrografias obtidas por MEV da superfície das formulações CTP com PLAGAM

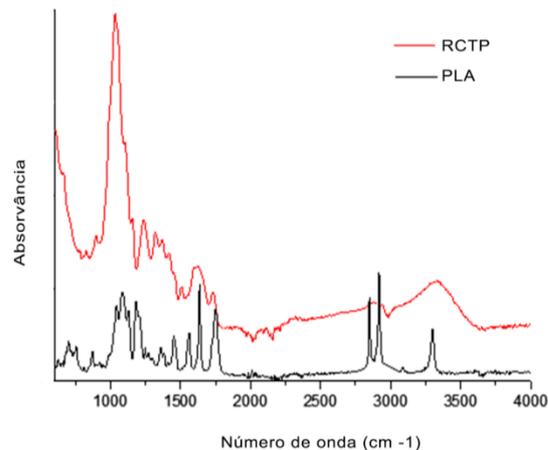


Legenda: (a) CTP II, (b) CTP IV e (c) CTP VI.

### 4.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi aplicada para analisar a adesão interfacial entre PLA e RCTP. A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR de RCTP do tabaco do tipo Virgínia e do PLA 4043D.

Figura 29 – Espectro FTIR do RCTP e PLA 4043D



O espectro do RCTP mostra a banda O-H se estendendo a  $3330\text{ cm}^{-1}$  (SONG *et al.*, 2020). A banda de absorção a  $2932\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento da ligação C-H e o pico a  $1236\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento da ligação C-O (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2020). A ligação C-O a  $1033\text{ cm}^{-1}$  é característica dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose).

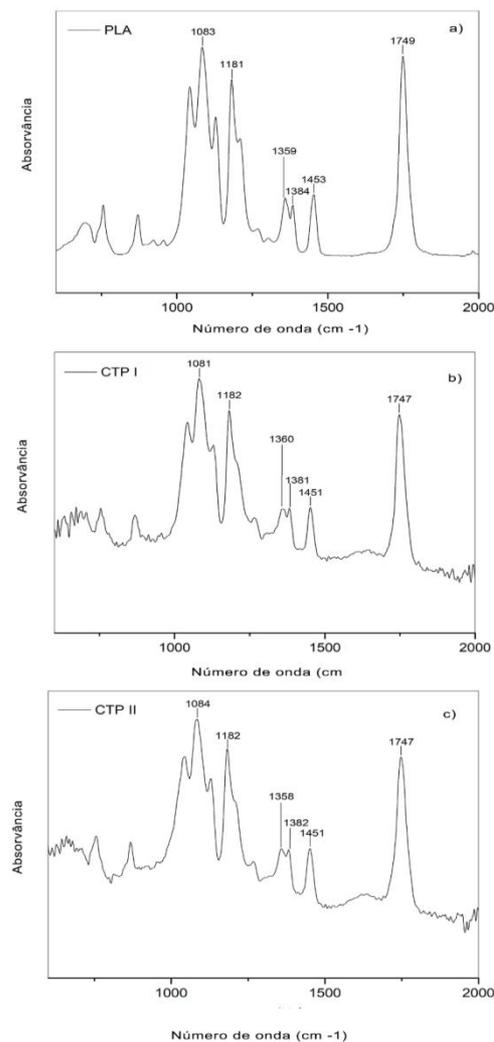
Verificou-se a presença de picos característicos associados ao PLA puro. As vibrações de estiramento  $\text{CH}_3$  aparecem em  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2848\text{ cm}^{-1}$  (CUIFFO *et al.*, 2017; SANTANA; ALVES, 2018). O pico em  $1749\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C=O do grupo éster de PLA (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; OLEJNIK; MASEK, 2020; SANTANA; ALVES, 2018; TSOU *et al.*, 2015). Bandas em  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$  e  $1359\text{ cm}^{-1}$  provavelmente identificam vibrações de flexão de  $\text{CH}_3$  (CHOKSI; DESAI, 2017; OLEJNIK; MASEK, 2020; REVATI *et al.*, 2017; SANTANA; ALVES, 2018). O pico em  $1181\text{ cm}^{-1}$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com o estiramento da ligação C-O-C (BITENCOURT, 2017; OLEJNIK; MASEK, 2020; SANTANA; ALVES, 2018; TSOU *et al.*, 2015).

Em relação ao CTP, as Figuras 30, 31 e 32 apresentam os espectros FTIR das formulações comparadas com o PLA puro. A adição de tabaco ao PLA resultou em

um espectro semelhante ao do PLA puro. Percebe-se que deslocamentos para comprimentos de onda maiores e menores ocorreram nos CTPs, o que significa que houve algum tipo de interação entre os materiais (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020). Não houve indícios de surgimento de picos novos, o que pode indicar uma interação mecânica, e não química, entre os materiais (RECH *et al.*, 2021).

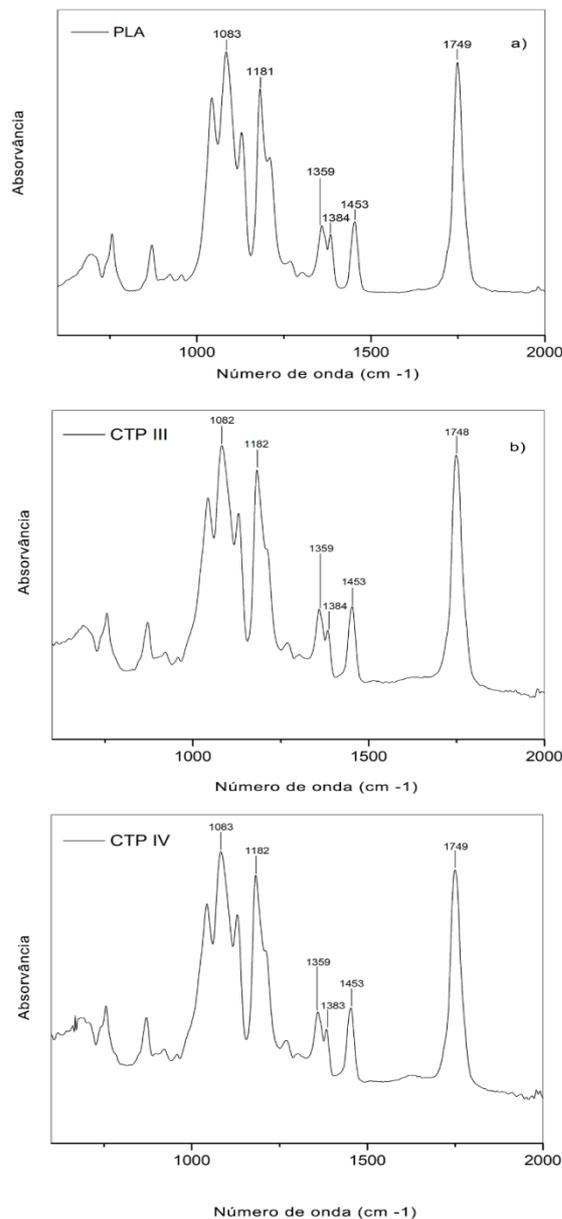
A Figura 30 exibe a comparação entre o PLA puro, CTP I e CTP II. CTP I apresentou deslocamento para comprimentos de onda menor nos picos  $1747\text{ cm}^{-1}$ ,  $1451\text{ cm}^{-1}$ ,  $1381\text{ cm}^{-1}$  e  $1081\text{ cm}^{-1}$ . Já as bandas  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1182\text{ cm}^{-1}$  caracterizam deslocamentos para comprimentos de onda maior. No CTP II, o deslocamento para comprimentos de onda menor apareceu nos picos  $1747\text{ cm}^{-1}$ ,  $1451\text{ cm}^{-1}$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$  e  $1358\text{ cm}^{-1}$ , e os picos  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1182\text{ cm}^{-1}$  caracterizam deslocamentos para comprimentos de onda maior. Houve interação nas ligações C=O do grupo éster de PLA, na flexão de  $\text{CH}_3$  e no estiramento da ligação C-O-C.

Figura 30 – Espectros FTIR: a) PLA puro; b) CTP I; c) CTP II



Na Figura 31, a comparação é feita entre o PLA puro, CTP III e CTP IV. CTP III apresentou deslocamento para comprimentos de onda menor nos picos  $1748\text{ cm}^{-1}$  e  $1082\text{ cm}^{-1}$ . Já o pico  $1182\text{ cm}^{-1}$  caracteriza deslocamento para comprimentos de onda maior. Nas bandas  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1384\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$  não houve deslocamento. CTP IV apresentou deslocamento para comprimentos de onda menor no pico  $1383\text{ cm}^{-1}$  e deslocamento para comprimento de onda maior no pico  $1182\text{ cm}^{-1}$ . Nas bandas  $1749\text{ cm}^{-1}$ ,  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$  e  $1083\text{ cm}^{-1}$  não houve deslocamento. Pode-se dizer, então, que houve algum tipo de interação nas ligações C=O do grupo éster de PLA e no estiramento da ligação C-O-C.

Figura 31 – Espectros FTIR

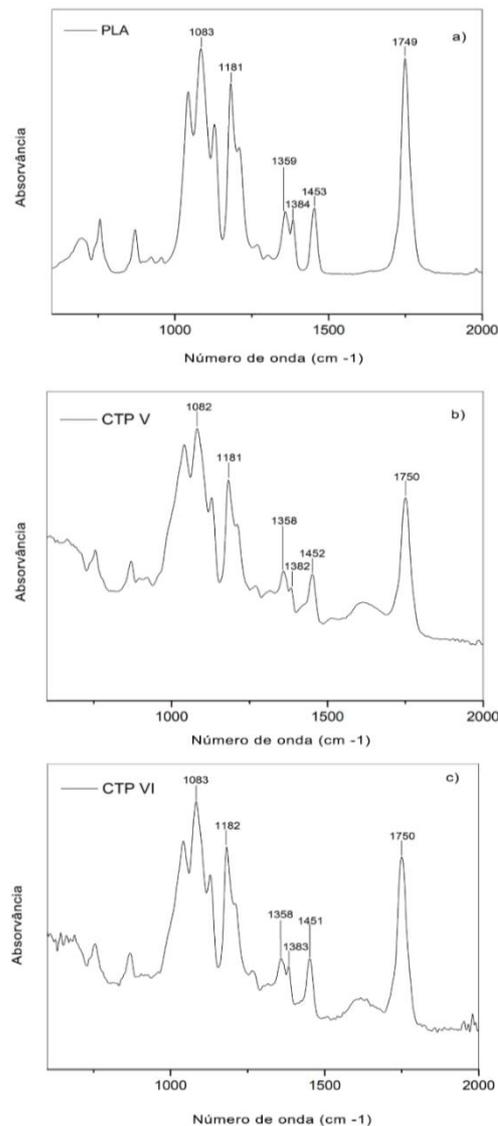


Legenda: a) PLA puro; b) CTP III; c) CTP IV.

Na Figura 32, CTP V apresentou deslocamento para comprimentos de onda menor nos picos  $1452\text{ cm}^{-1}$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$ ,  $1358\text{ cm}^{-1}$  e  $1082\text{ cm}^{-1}$ . Já o pico  $1750\text{ cm}^{-1}$  caracteriza deslocamento para comprimentos de onda maior, em  $1181\text{ cm}^{-1}$  não houve deslocamento.

Por fim, comparando CTP VI com o PLA puro, os picos  $1451\text{ cm}^{-1}$ ,  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $1358\text{ cm}^{-1}$  exibem deslocamentos para comprimentos de onda menor, e os picos  $1750\text{ cm}^{-1}$  e  $1182\text{ cm}^{-1}$ , para comprimentos de onda maior. Em  $1083\text{ cm}^{-1}$  não houve deslocamento. Houve interação nas ligações C=O do grupo éster de PLA, na flexão de  $\text{CH}_3$  e no estiramento da ligação C-O-C.

Figura 32 – Espectros FTIR



Legenda: a) PLA puro; b) CTP V; c) CTP VI.

Em relação ao PLAGAM, buscou-se os estudos prévios de Magalhães da Silva *et al.* (2020), os quais verificaram que o espectro do PLAGAM apresenta a ausência de picos característicos do AnMa. Entre eles, pode-se citar: pico em  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento C-C cíclico do anidrido, e os picos  $1753\text{ cm}^{-1}$  e  $1774\text{ cm}^{-1}$ , que são associados ao estiramento assimétrico do grupo carbonila C-O. Isso sugere que AnMa foi enxertado na cadeia de PLA.

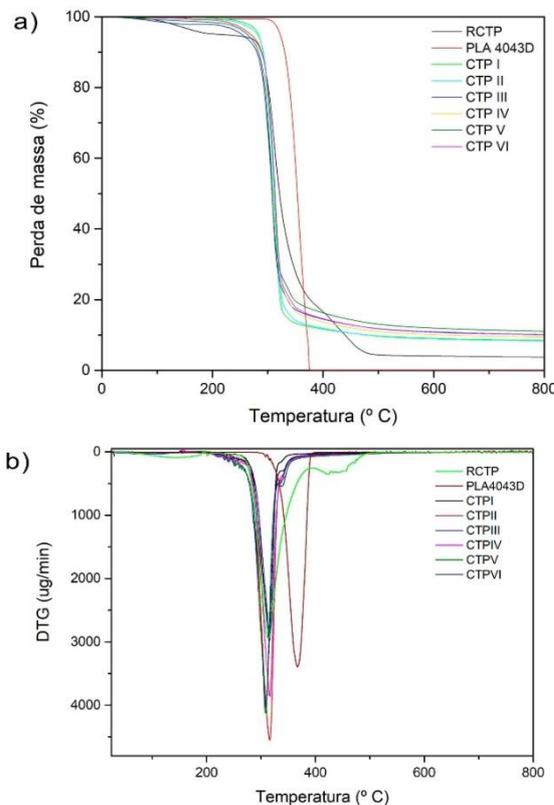
#### 4.4 ANÁLISE TÉRMICA

Foram realizadas duas análises térmicas: TGA e DSC. Os resultados obtidos são descritos nos itens a seguir.

##### 4.4.1 Análise termogravimétrica – TGA

Na Figura 33, gráfico com as curvas de TGA e DTG das amostras ensaiadas.

Figura 33 – Análise de TGA das amostras de RCTP, CTP com e sem agente compatibilizante e PLA 4043 D



Legenda: a) panorama geral das curvas TGA; b) detalhamento da  $T_d$  (curva DTG).

As análises de TGA foram realizadas no RCTP, nas formulações CTP e no PLA puro. A identificação do comportamento térmico do RCTP foi necessária para se encontrar a faixa de temperatura ideal para o desenvolvimento de formulações CTP e dos filamentos utilizados no processo FFF.

De acordo com a Figura 33a, o RCTP apresentou uma perda de massa na faixa de temperatura entre 180 °C e 220 °C, que corresponde a cerca de 5% da massa inicial. Essa perda de massa refere-se ao processo de desidratação, comportamento comum a todas as amostras. O processo de desidratação consiste na perda de substâncias voláteis da amostra, principalmente umidade (FONSECA, 2012; MONTALVO NAVARRETE *et al.*, 2018; ŠTEVULOVA; HOSPODÁROVA; EŠTOKOVÁ, 2017).

A maior perda de massa ocorreu entre 365 °C e 480° C. Nessa faixa de temperatura, os constituintes químicos estruturais das fibras sofreram degradação. A decomposição térmica primária dos materiais celulósicos ocorre entre 200 °C e 500 °C (JONOBI *et al.*, 2009; MONTALVO NAVARRETE *et al.*, 2018; ŠTEVULOVA; HOSPODÁROVA; EŠTOKOVÁ, 2017). A decomposição da celulose acontece entre 260 °C e 375 °C (MONTALVO NAVARRETE *et al.*, 2018). A faixa de temperatura entre 250 °C e 500 °C corresponde à degradação térmica da lignina (KIM *et al.*, 2006).

Para manter a integridade química e física das fibras, elas não devem ser expostas a temperaturas em que o material perca 40% de sua massa inicial (FONSECA, 2012). Portanto, o RCTP não deve ser submetido a temperaturas acima de aproximadamente 313 °C, valor também da temperatura de degradação ( $T_d$ ) do RCTP.

Em relação ao PLA puro, a  $T_d$  deu-se em cerca de 366 °C (Figura 32b). Valores semelhantes podem ser encontrados na pesquisa de Harmaen *et al.*(2015). As formulações CTP possuem a  $T_d$  menor em relação ao PLA puro. Isso pode ser explicado em razão do RCTP, pois a hemicelulose reduz a temperatura de degradação dos compósitos (SONG *et al.*, 2017).

Na faixa de temperatura de aproximadamente 180 °C a 240 °C, como indicado na Figura 33a, é possível identificar uma zona térmica mais estável para o RCTP. Isso poderia indicar uma zona adequada para formulações de CTP e processos de manufatura aditiva por FFF. O que significa que nesta faixa de temperatura é possível processar o compósito sem degradar os componentes.

A Tabela 6 apresenta um maior detalhamento sobre as temperaturas de degradação em relação a perda de massa dos materiais ensaiados.

Tabela 6 – Temperatura de degradação dos materiais ensaiados

<b>Amostra</b>	<b>T5% (° C)</b>	<b>T10% (° C)</b>	<b>T<sub>d</sub> (° C)</b>
<b>RCTP</b>	216	288	313
<b>PLA 4043D</b>	322	330	366
<b>CTP I</b>	283	291	315
<b>CTP II</b>	281	291	315
<b>CTP III</b>	253	279	309
<b>CTP IV</b>	270	288	316
<b>CTP V</b>	263	282	308
<b>CTP VI</b>	269	287	315

Conforme mencionado anteriormente, as formulações CTP possuem a T<sub>d</sub> menor em relação ao PLA puro. Em relação aos CTPs, CTP III e CTP V possuem a menor T<sub>d</sub>. Esses compósitos possuem 30% e 35% de RCTP, respectivamente, e não possuem adição de PLAGAM. Possivelmente, a adição de RCTP contribuiu para a diminuição da T<sub>d</sub>. Comparando CTP III e CTP V com CTPs que possuem o mesmo percentual de RCTP (CTP IV, com 30% de RCTP e CTP VI, com 35% de RCTP), percebeu-se que a T<sub>d</sub> desses compósitos (CTP IV e CTP VI) é maior. Esse fato pode ser explicado em função da adição de PLAGAM. Essa tendência não se manteve no CTP I e CTP II, formulações que possuem um percentual de RCTP menor – 15%.

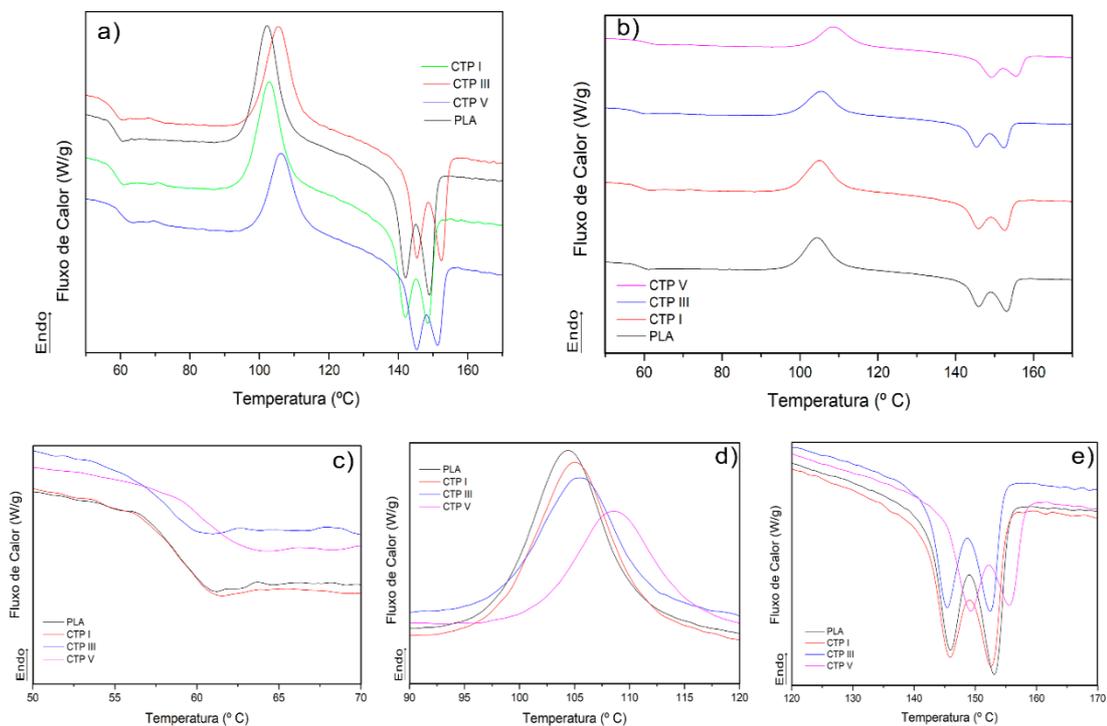
Liu *et al.* (2019) investigaram o desenvolvimento de um filamento compósito de base biológica para tecnologia FFF com fibra de bagaço de cana-de-açúcar e PLA. Os autores constataram, através de análises térmicas por meio de TGA, que entre aproximadamente 200 °C há uma zona de estabilidade térmica para amostras impressas de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e PLA, sem ocorrer degradação térmica nos materiais.

Um estudo semelhante, com formulações compostas com resíduos de casca de cacau (CSW) e poli(ε-caprolactona) – PCL, esclarece que isso acontece porque as moléculas de água, desde a decomposição parcial do CSW em estágio inicial, aceleram a decomposição de PCL, levando a menores temperaturas de degradação (TRAN *et al.*, 2017). Como na presente investigação, o comportamento de degradação do compósito foi semelhante, esse fato pode ser uma explicação adequada para o mesmo evento com as formulações CTP.

#### 4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

As análises de DSC foram realizadas no PLA puro e nos CTPs com e sem agente compatibilizante (PLAgAM). A Figura 34 apresenta as curvas de DSC das formulações sem o agente PLAGAM, juntamente com o PLA puro. Nesta Figura, é possível visualizar um panorama geral das curvas DSC, assim como um detalhamento da Tg, Tcc e Tm desses materiais.

Figura 34 – Curvas do gráfico do ensaio de DSC das formulações sem agente compatibilizante e PLA puro



Legenda: a) panorama geral das curvas de DSC dos materiais ensaiados; b) curvas lado a lado para melhor visualização dos picos de Tg, Tcc e Tm; c) detalhamento da Tg; d) detalhamento do Tcc; e) detalhamento da Tm.

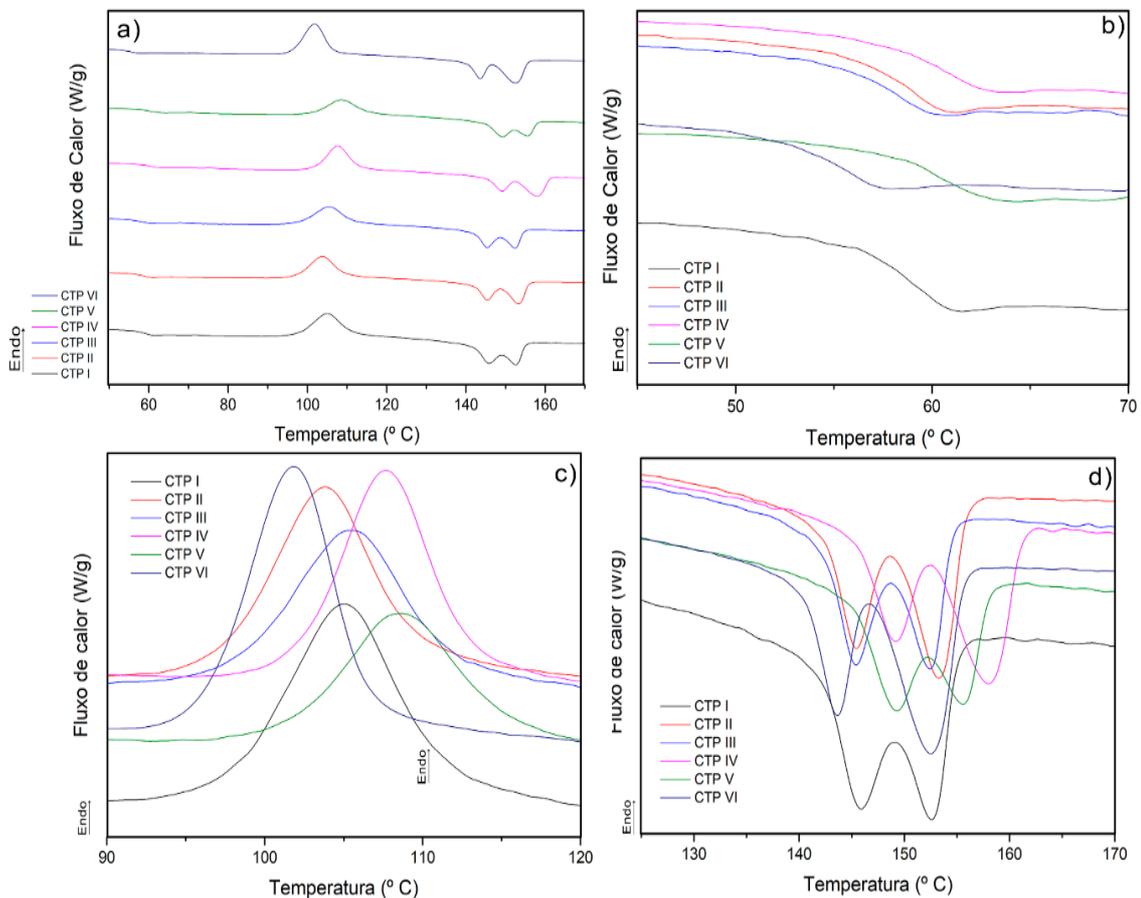
Em relação à Figura 34, os valores de Tg dos materiais ensaiados não tiveram alteração significativa. Observando-se o PLA, é possível afirmar que esses valores são similares ao que a literatura descreve, em um intervalo de 50 °C a 80 °C (AURAS *et al.*, 2003; CABREIRA; SANTANA, 2020). Ainda, a Tg do PLA é de 58,5 °C e corresponde à informação técnica do polímero, que estabelece a Tg do PLA entre 55 °C e 60 °C (NATUREWORKS, [s. d.]).

Tanto o PLA quanto os CTPs apresentaram um pico de fusão duplo na Tm. Entretanto, a Tm está dentro dos valores estabelecidos para o PLA 4043D da NatureWorks (NATUREWORKS, [s. d.]), assim como também está de acordo com os

valores relatados na literatura, variação entre 130 °C e 180 °C (AURAS *et al.*, 2003; CABREIRA; SANTANA, 2020). O comportamento de dupla fusão pode ser explicado pelo modelo de recristalização por fusão (YASUNIWA *et al.*, 2004).

O processo de fusão ocorre através da fusão dos cristais originais, recristalização e fusão dos cristais recristalizados (YASUNIWA *et al.*, 2004). De acordo com Liu *et al.* (2019), o comportamento de dupla fusão possivelmente está relacionado à formação de diferentes estruturas cristalinas e influencia diretamente as propriedades finais do material.

Figura 35 – Curvas do gráfico do ensaio de DSC das formulações com e sem agente compatibilizante PLAGAM



Legenda: a) panorama geral das curvas de DSC dos CTPs; b) detalhamento da Tg; c) detalhamento da Tcc; d) detalhamento da Tm.

A Figura 35 contempla todas as formulações, com e sem agente PLAGAM. Nela é possível observar as curvas das formulações CTP de modo geral, assim como um detalhamento da Tg, Tcc e Tm. Tomando-a como ponto de partida, percebe-se uma leve diminuição da Tcc nas formulações que possuem PLAGAM na sua composição (CTP II, CTP IV e CTP VI) em relação às formulações que não possuem agente compatibilizante (CTP I, CTP III e CTP V).

Quanto à  $T_m$ , conforme a Tabela 7, houve um aumento de aproximadamente 4 °C nos materiais compósitos ( $T_{m2}$ ). Esse fato pode indicar uma cristalização inicial promovida pelo RCTP na matriz PLA devido ao efeito de nucleação heterogênea. É provável que partículas micronizadas de RCTP atuem como agentes de nucleação para cristalização (TRAN *et al.*, 2017). Essa tendência foi estudada e visualizada na pesquisa de Magalhães da Silva *et al.* (2020).

Tabela 7 –  $T_g$ ,  $T_{cc}$  e  $T_m$  do PLA puro, CTP I, CTP II, CTP III, CTP IV, CTP V e CTP VI.

Amostra	$\phi$ (°C/min)	% RCTP	% PLAgAM	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)
PLA	5	0,00	0,0	58,58	104,43	145,90	150,60
CTP I	5	0,15	0,0	57,47	104,48	146,40	154,36
CTP II	5	0,15	4,0	56,90	103,11	146,30	154,94
CTP III	5	0,30	0,0	57,02	105,54	146,30	154,20
CTP IV	5	0,30	4,0	53,10	103,53	146,20	155,16
CTP V	5	0,35	0,0	56,22	104,75	146,00	154,16
CTP VI	5	0,35	4,0	56,55	103,54	146,19	155,04

O aumento da  $T_m$  nas formulações CTP pode estar relacionado com o aumento do grau de cristalinidade ( $X_{cc}$ ) dos CTPs. A Tabela 8 apresenta o grau de cristalinidade tanto do PLA puro quanto das formulações CTP.

Tabela 8 – Grau de cristalinidade

Amostra	$\phi$ (°C/min)	%RCTP	%PLAgAM	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$X_{cc}$ (%)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_m$ (%)
PLA	5	0,00	0,0	58,58	104,43	0,0	0,0	145,9	150,6	4,35	4,7
CTP I	5	0,15	0,0	57,47	104,48	27,50	34,8	146,4	154,36	29,7	37,6
CTP II	5	0,15	4,0	56,90	103,11	27,36	34,6	146,3	154,94	29,1	36,8
CTP III	5	0,30	0,0	57,02	105,54	25,77	39,6	146,3	154,20	25,5	39,2
CTP IV	5	0,30	4,0	53,10	103,53	27,54	42,3	146,2	155,16	27,6	42,4
CTP V	5	0,35	0,0	56,22	104,75	22,24	36,8	146	154,16	22,0	36,4
CTP VI	5	0,35	4,0	56,55	103,54	23,93	39,6	146,19	155,04	24,1	39,8

Fonte: Magalhães da Silva *et al.* (2020) e a autora (2022).

Ao verificar a Tabela 8, percebe-se que as formulações CTP possuem um aumento considerável no grau de cristalinidade em comparação ao PLA puro. De acordo com Liu *et al.* (2019), a cristalização da matriz PLA pode ser amplamente aumentada pela adição de reforço à matriz polimérica. Os autores também verificaram essa tendência em seu estudo. Uma comparação entre as formulações permitiu observar que o aumento no percentual de RCTP não significa necessariamente um aumento no grau de cristalinidade. Ao analisar CTP III e CTP V, verificou-se que a

formulação com o maior percentual de RCTP (CTP V) possui um menor grau de cristalinidade.

A presença de anidrido maleico (AnMa) auxilia no aumento da cristalinidade da matriz polimérica (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020). No presente estudo, verificou-se que a formulação com o maior grau de cristalinidade é CTP IV, que possui adição de PLAGAM em sua composição. Porém, estudos comprovam que o nível de cristalinidade deve ser otimizado para que a combinação desejada das características do material (rigidez, resistência e valores de deformação final) seja adequada para a aplicação para a qual o polímero se destina.

No estudo realizado por Gofman *et al.* (2013) sobre a influência do grau de cristalinidade nas propriedades mecânicas de termoplásticos de alto desempenho, constatou-se que os ensaios mecânicos revelaram que a alta cristalinidade dos CPs termoplásticos pode, em alguns casos, resultar em uma diminuição substancial de seus valores de deformação final. Sendo assim, somente uma análise completa dos ensaios morfológicos, químicos, térmicos e mecânicos, em conjunto, poderá facilitar uma análise mais assertiva sobre as formulações com as propriedades mais adequadas para FFF.

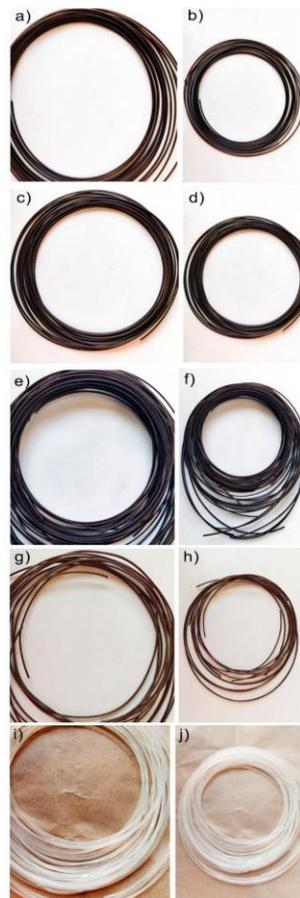
As propriedades dos materiais poliméricos são influenciadas de forma significativa em relação ao seu grau de cristalinidade, esta é a razão pela qual seu cálculo foi tão importante para a presente pesquisa. De acordo com Arndt *et al.* (2017), o aumento do grau de cristalinidade pode conferir ao polímero maior densidade e maior resistência à tração, devido ao empacotamento das macromoléculas. Mudanças na cristalinidade, em razão da composição do material, influenciam diretamente as propriedades e o desempenho dos termoplásticos. Por consequência, nos filamentos resultantes para a impressão FFF (TRAN *et al.*, 2017), quanto maior o grau de cristalinidade, maior a rigidez mecânica do material (YU *et al.*, 2019).

Considerando os valores da Tabela 8, pode-se inferir que o grau de cristalinidade aumentou consideravelmente nos CTPs em relação ao PLA puro. Isso indica que a formação de cristais durante a cristalização do PLA na presença de tabaco resultou em um aumento da temperatura necessária para fundir esses cristais, o que explica o aumento na  $T_m$  dos materiais compostos em relação ao PLA puro. Esta tendência sugere uma cristalização inicial promovida pelo RCTP, que atuou como agente nucleante na matriz de PLA (RECH *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2019).

#### 4.5 FABRICAÇÃO DOS FILAMENTOS PARA FFF

Conforme descrito na seção 3.2.2.1, foi utilizada uma extrusora 3Devo NEXT 1.0 para a produção dos filamentos, tanto dos CTPs quanto do PLA puro. As condições de temperatura e velocidade foram descritas na mesma seção. A coloração dos filamentos está relacionada com a cor natural do RCTP, que reage ao ser misturado com o PLA, dando origem a um material de coloração marrom.

Figura 36 – Filamentos para FFF desenvolvidos

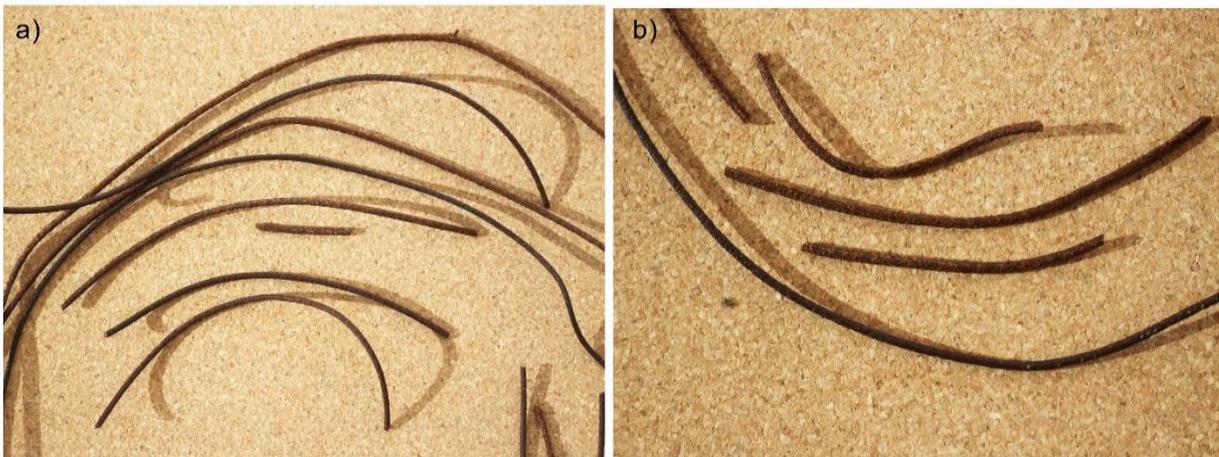


Legenda: a) e b): CTP I; c) e d): CTP II; e) e f): CTP IV; g) e h): CTP VI; i) e j): PLA 4043.

A Figura 36 permite visualizar os filamentos desenvolvidos. As formulações CTP I e CTP II (Figuras 35a, 35b, 35c, 35d) exibem uma aparência mais plástica, evidenciada pelo brilho, aproximando-se da estética do filamento de PLA puro (Figuras 36i e 36j). Quanto maior o percentual de RCTP, maior o aspecto natural do filamento. Sendo assim, CTP IV e CTP VI apresentam aparência, textura e coloração mais natural. Sua aparência se assemelha aos filamentos dos estudos de Magalhães da Silva *et al.* (2020) e Antunes (2018).

Não foi possível desenvolver filamentos com as formulações CTP III e CTP V, que contém 30% e 35% de RCTP, respectivamente. Os filamentos criados com essas formulações romperam logo no início do procedimento, conforme ilustrado na Figura 37. Possivelmente, a causa desse resultado foi o alto percentual de RCTP e a falta de adição de um agente compatibilizante que auxiliasse na melhoria da interface entre a matriz e o reforço.

Figura 37 – Filamentos que romperam na fabricação



Legenda: a) CTP III; b) CTP V.

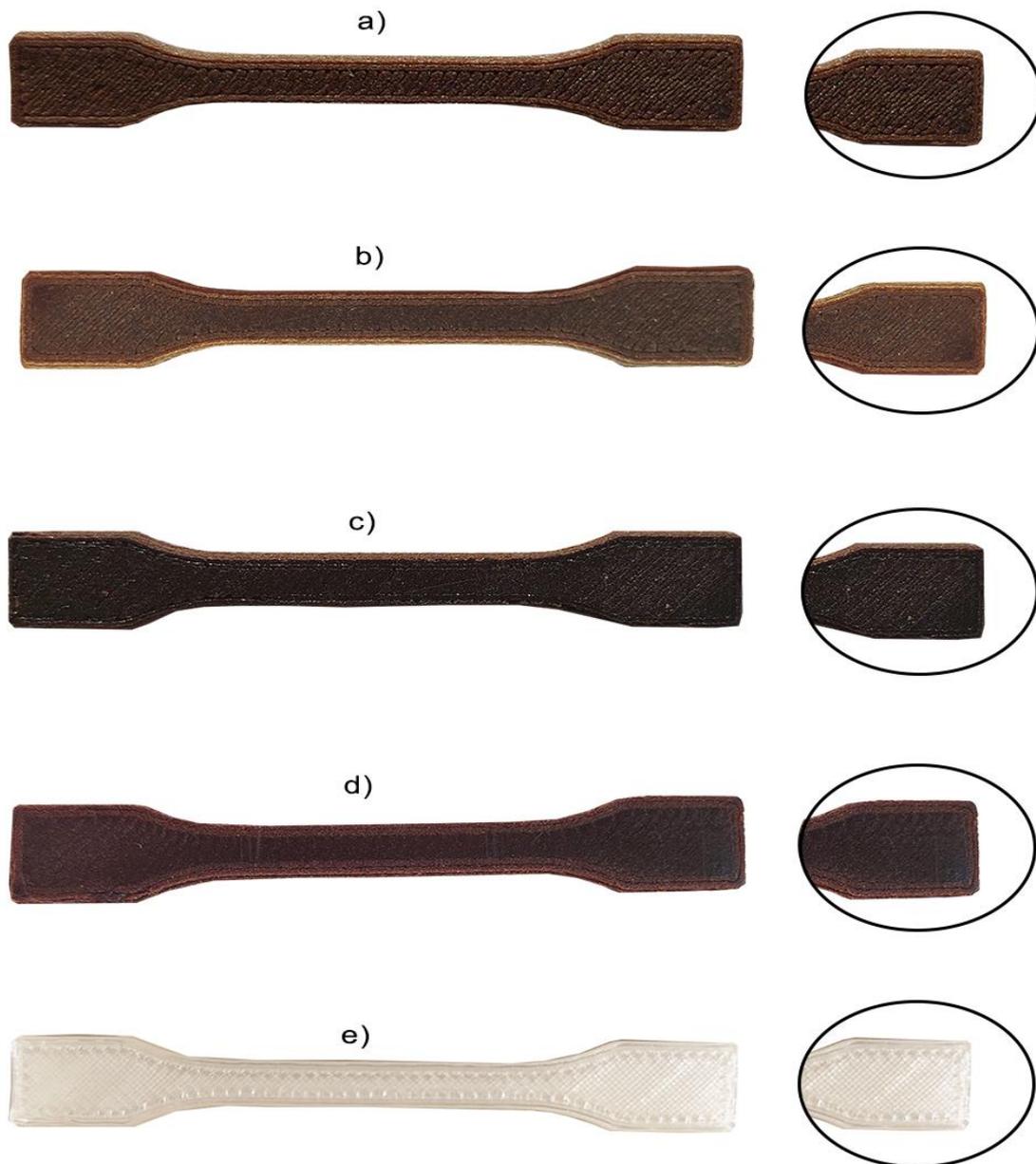
#### 4.6 IMPRESSÃO DOS CORPOS DE PROVA

A tecnologia FFF é um processo constituído por muitos parâmetros de impressão que influenciam diretamente a qualidade do produto final, bem como as propriedades do material. A combinação de parâmetros de impressão é um desafio para essa tecnologia. Parâmetros de impressão – orientação de construção, espessura da camada, ângulo de varredura, espaços vazios entre as camadas (*air gap*), densidade, padrão de preenchimento, velocidade de impressão, entre outros – possuem um efeito substancial na qualidade e no desempenho das peças impressas em FFF (CHACÓN *et al.*, 2017).

No geral, os CPs das formulações apresentaram um toque natural, quente e amadeirado. Essas características são relevantes, pois podem definir possíveis utilizações para o material em uma futura etapa de desenvolvimento de produto para distintas áreas tecnológicas. Durante o procedimento de impressão, verificou-se a liberação de odor mais agradável e não plástico. Notou-se também certa rugosidade na superfície dos CPs, o que não acontece com o CP do PLA puro. A adição de RCTP

fez com que o compósito ficasse mais parecido com um material derivado de madeira, especialmente quando comparado ao PLA puro. Esse resultado foi verificado em estudos semelhantes (ANTUNES, 2018; MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020; TAO *et al.*, 2017).

Figura 38 – Corpos de prova impressos por FFF. Detalhe para o padrão de preenchimento linear



Legenda: a) CTP I; b) CTP II; c) CTP IV; d) CTP VI; e) PLA 4043D.

CTP I (Figura 38a) e CTP II (Figura 38b) tiveram um padrão de impressão uniforme e não produziram acúmulo de material na deposição das camadas. CTP IV (Figura 38c) apresentou pequenos problemas de entupimento no bico ao longo dos testes, porém foi possível realizar a impressão; possui um aspecto não tão natural, se

comparado ao filamento em si, e apresenta uma coloração mais escura que as outras amostras. CTP VI (Figura 38d) possui um toque natural e visivelmente amadeirado.

A investigação de Tran *et al.* (2017) constatou que os filamentos compósitos que continham a maior porcentagem de resíduo de casca de cacau (40% em peso ou mais) tiveram o processo de impressão dos CPs interrompido devido ao entupimento das partículas micronizadas. Na presente pesquisa, foram observados problemas de entupimento do bico nas formulações com maior percentual de RCTP, porém, esses problemas não inviabilizaram os procedimentos.

#### 4.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MEV DOS CORPOS DE PROVA

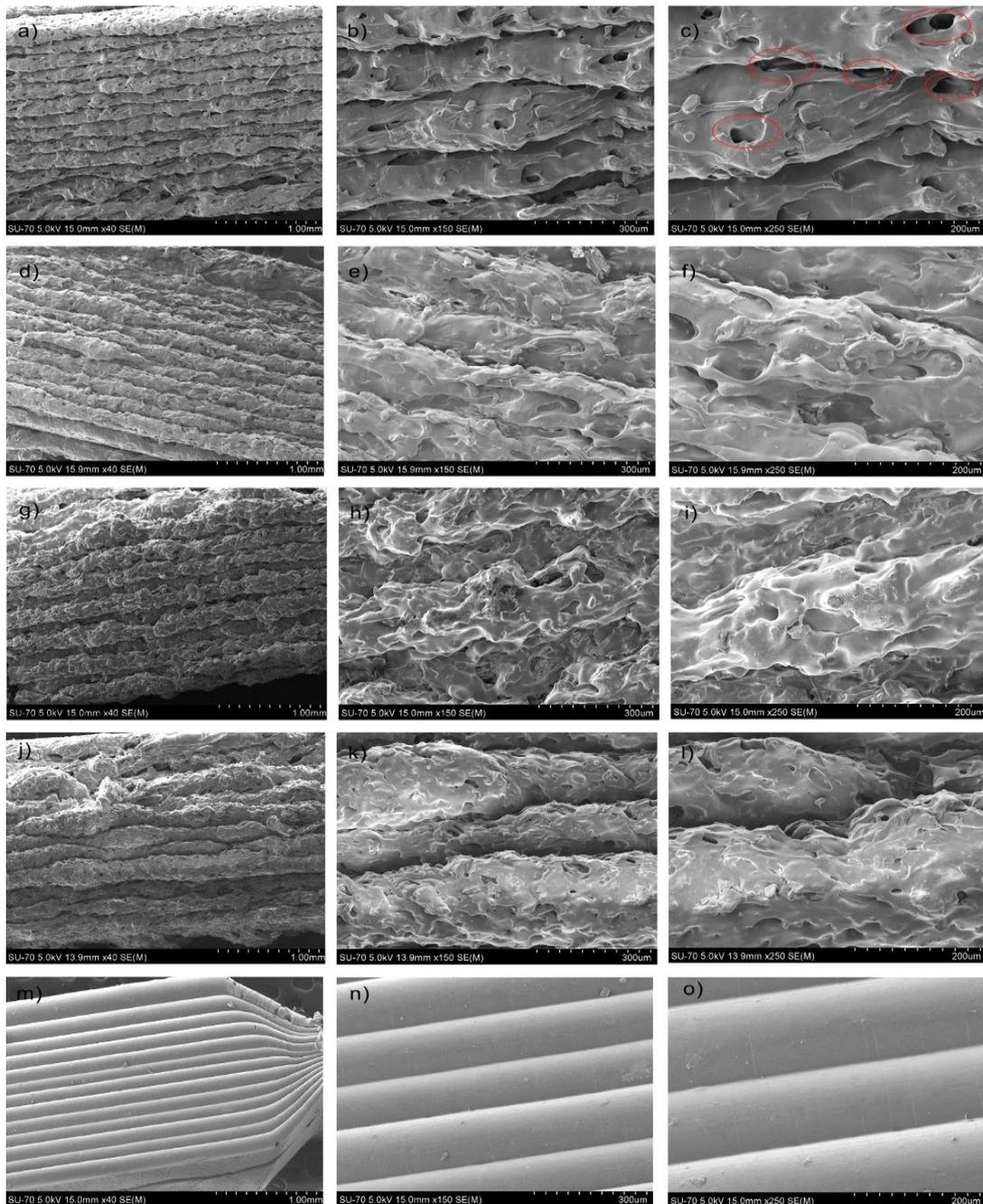
Micrografias feitas por MEV foram realizadas nos CPs impressos, a fim de analisar o comportamento das camadas de impressão. As imagens MEV apresentadas na Figura 39 foram feitas no sentido horizontal e mostram a adesão entre as camadas de impressão.

Os CPs das formulações apresentaram textura rugosa, atribuída à dispersão de partículas RCTP na matriz PLA, que, conforme mencionado na seção anterior, se materializa na superfície do CP dos compósitos. Fato que não aconteceu com o PLA puro. Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Tran *et al.* (2017).

As camadas impressas dos CPs das formulações CTP exibiram homogeneidade em nível menor, se comparadas à micrografia do CP de PLA puro. Verifica-se a diferença na homogeneidade e uniformidade das camadas ao se comparar as Figuras 39c, 39f, 39i, 39l com a Figura 39o, por exemplo.

Quanto maior o percentual de RCPT, mais heterogênea é a distribuição das camadas – como pode ser demonstrado através de um comparativo entre a distribuição das camadas do CTP I (Figura 39a) e CTP VI (Figura 39j). CTP VI apresenta camadas menos uniformes e sobreposição de deposição de material (Figura 39k).

Figura 39 – Micrografias obtidas por MEV dos CPs impressos por FFF – vista horizontal da deposição de camadas

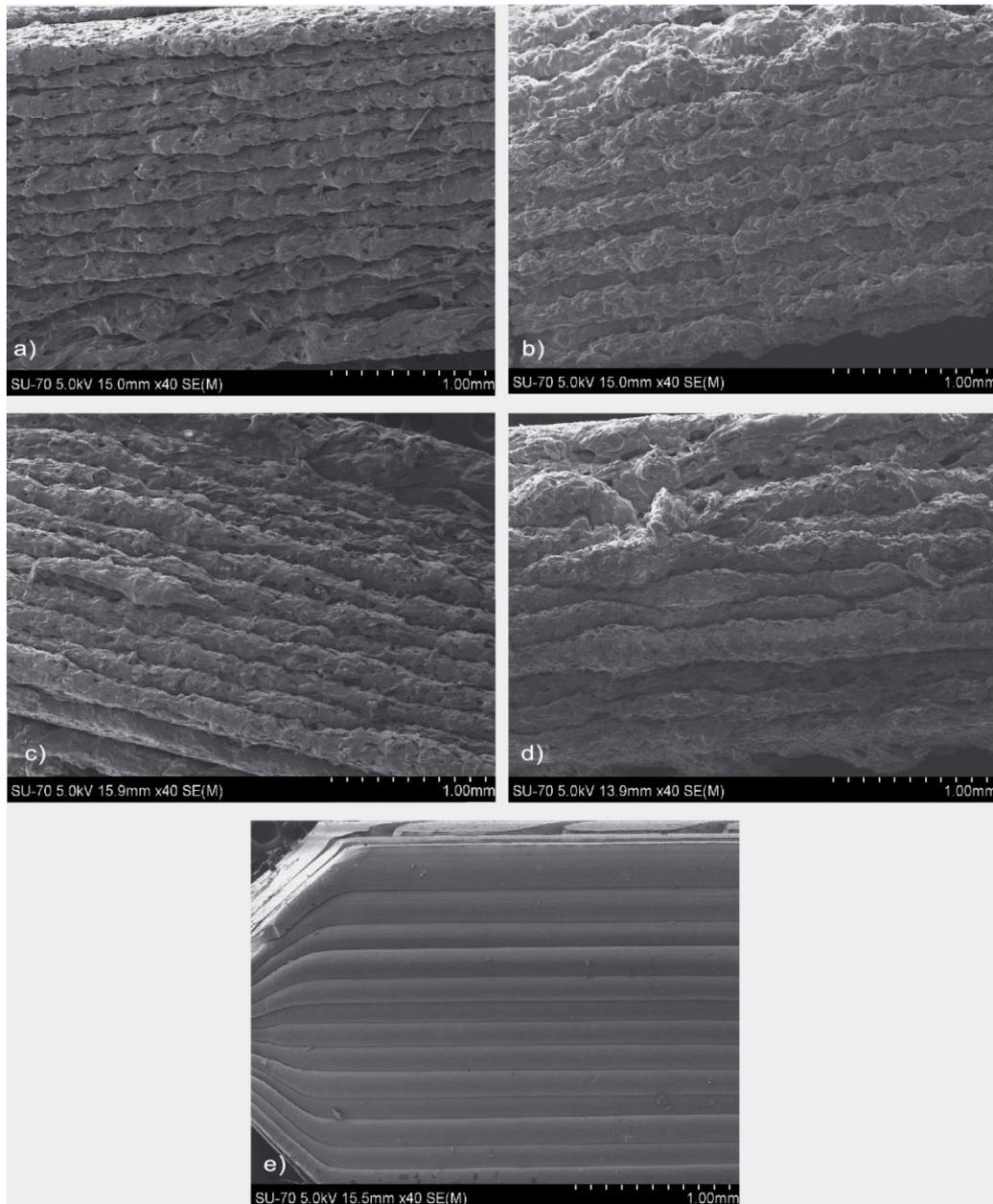


Legenda: a,b,c) CTP I; d,e,f): CTP II; g,h,i) CTP IV; j,k,l) CTP VI; m,n,o) PLA puro. Círculos vermelhos na Figura 39c evidenciam poros no CTP I no tamanho médio de 27  $\mu\text{m}$ .

Verifica-se a presença de vazios nas próprias camadas impressas em todos os CTPs dos compósitos (Figuras 38b, 38e, 38h, 38k). Porém, CTP I apresenta vazios ligeiramente mais visíveis e de maiores dimensões, evidenciados pela presença de poros da ordem média de 27  $\mu\text{m}$ , sinalizados com círculos em vermelho na Figura 38c.

O CP do CTP I é o único corpo de prova das formulações que não possui agente compatibilizante. Sendo assim, através das micrografias, é possível afirmar que a adição do agente compatibilizante AnMa pode ter contribuído para a melhoria da interface entre o reforço RCTP e a matriz de PLA. Ao comparar os CPs dos compósitos, CTP II parece apresentar a melhor condição de deposição de camadas e homogeneidade.

Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV dos CPs – vista frontal indicando a altura das camadas impressas por FFF



Legenda: a) CTP I; b): CTP II; c) CTP IV; d) CTP VI; e) PLA puro.

A Figura 40 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos CPs, enfatizando a homogeneidade e adesão das camadas impressas. É possível verificar que quanto

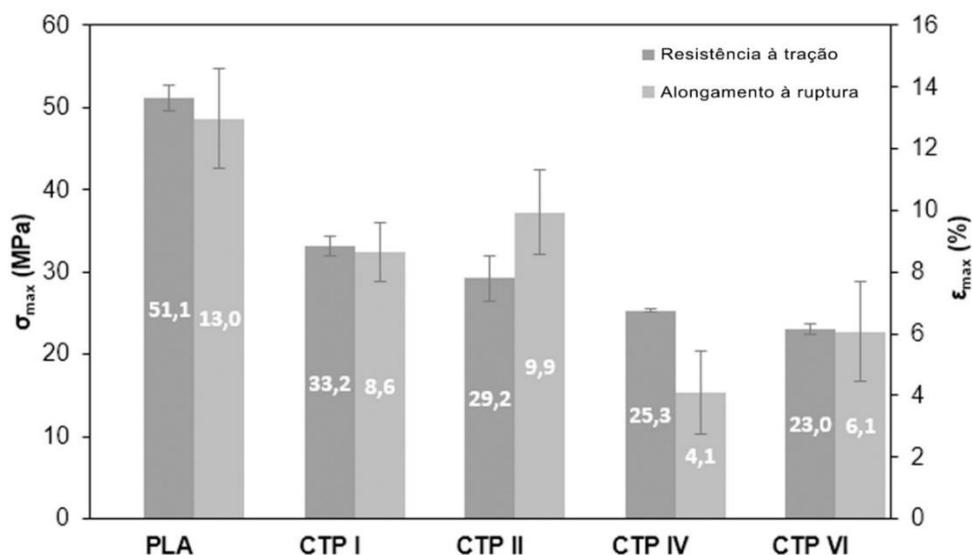
maior o percentual de RCPT, menor é a homogeneidade entre as camadas. Como exemplo, o CTP VI (Figura 40d) possui maior rugosidade e heterogeneidade entre as camadas em comparação com os demais CTPs (Figura 40a, Figura 40b e Figura 40c). Esse fato pode ser explicado em razão do percentual de RCTP, pois CTP VI possui o maior percentual (35% de RCPT).

Nota-se ainda, na Figura 40, desvios na espessura das camadas impressas, que pode estar relacionado com o alinhamento das fibras de tabaco e possíveis aglomerados de partículas de RCTP que possam ter surgido na formulação dos CTPs. A Figura 40 respalda a afirmação anterior, pois as micrografias obtidas por MEV dos CPs impressos por FFF (vista horizontal da deposição de camadas) mostram a presença de vazios nas camadas impressas em todos os CTPs dos compósitos.

#### 4.8 ANÁLISE MECÂNICA DOS CORPOS DE PROVA

Conforme descrito na seção 3.2.2.3, o comportamento mecânico dos CPs foi avaliado através da realização de ensaio de tração. As propriedades de tração – ductilidade alongamento à ruptura ( $\epsilon_{\max}$ ) e resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) – encontram-se no Gráfico 1.

Gráfico 1 –  $\sigma_{\max}$  (MPa) e  $\epsilon_{\max}$  (%) resultantes dos ensaios de tração das amostras: PLA, CTP I, CTP II, CTP IV e CTP VI



Quando comparado aos CTPs, o PLA puro apresenta resistência à tração mais alta (51,5 MPa) e maior taxa de alongamento à ruptura (13%). As propriedades

mecânicas do PLA 4043D estão próximas à informação técnica do polímero que apresenta a  $\sigma_{max}$  no valor de 53 MPa (NATUREWORKS, [s. d.]).

A adição de RCTP levou a uma diminuição na  $\sigma_{max}$  e  $\epsilon_{max}$  dos CTPs. Ao se confrontar apenas as formulações, têm-se: CTP I apresentou maior resistência à tração, seguido por CTP II, CTP IV e CTP VI. CTP II apresentou a maior  $\epsilon_{max}$  e CTP IV a menor.

Resultados similares podem ser encontrados em pesquisas semelhantes a esta investigação. Ao analisar as propriedades mecânicas dos filamentos compósitos de pó de cortiça e PLA, Magalhães da Silva *et al.* (2020) verificaram que o PLA puro possui maior resistência à tração que os materiais compósitos. A incorporação de cortiça na matriz PLA levou a uma diminuição no  $\sigma_{max}$ , que pode ser atribuída a menor rigidez e à estrutura esponjosa da cortiça.

A presença de um agente de acoplamento, como o AnMa, pode melhorar a transferência de tensão entre o polímero e a carga, resultando na melhora do comportamento mecânico de compósitos. AnMa pode agir como agente plastificante reduzindo  $\sigma_{max}$  e aumentando o  $\epsilon_{max}$  (MAGALHÃES DA SILVA *et al.*, 2020). O que pode ser percebido ao se comparar CTP I e CTP II. Ao se contrapor tais amostras, é possível afirmar que CTP II, que possui adição de agente compatibilizante, é um compósito mais dúctil do que CTP I, tendo em vista que o alongamento à ruptura ( $\epsilon_{max}$ ) pode ser considerado como medida de ductilidade (que é a deformação plástica total até a ruptura) do material.

Dong, Milentis e Pramanik (2018) estudaram o comportamento mecânico de filamentos para FFF de PLA puro e um compósito de 60% de PLA e 40% de fibra de madeira. De maneira geral, nas três resistências mecânicas estudadas (tração, flexão e impacto) as amostras de PLA puro obtiveram resultados superiores. Os corpos de prova de PLA e fibra de madeira tenderam a fraturar em pequena tensão devido à alta quantidade de material natural. As amostras de PLA exibiram estrutura homogênea no que diz respeito a deposição de camadas, o que não aconteceu com o material compósito, caracterizado pela disposição aleatória das fibras, o que pode ocasionar uma fraca ligação interfacial entre a matriz e o reforço. Isso pode explicar o fato de a amostra do compósito resultar em um material relativamente mais frágil em relação ao PLA puro (DONG; MILENTIS; PRAMANIK, 2018). Ao analisar o resultado dos

ensaios mecânicos dos CTPs, corrobora-se com o estudo dos autores supracitados: quanto maior o percentual de RCTP, menor a  $\sigma_{max}$ .

Badouard *et al.* (2019) afirmam que a resistência à tração depende da homogeneidade e coesão de compósitos. Considerando o item 4.7 desta tese, que apresenta a análise morfológica dos CPs, e tem como um dos resultados o CTP VI com camadas menos uniformes e sobreposição de deposição de material, faz sentido que esse CP tenha a menor  $\sigma_{max}$ .

Resultados semelhantes também foram encontrados na investigação de Depuydt *et al.* (2019). Os filamentos foram compostos com 15% em peso de fibra de bambu, 10,2% em peso de agente compatibilizante (não mencionado o nome) e 74,8% em peso de PLA. Resultados mecânicos mostraram que a adição de fibras não aumentou a resistência à tração para um valor superior ao PLA puro. Em alguns casos, as fibras introduziram concentrações de tensões.

Desenlace análogo foi apresentado por Kariz *et al.* (2018), os autores desenvolveram seis filamentos usando PLA com diferentes níveis de carga de partículas de madeira – de 0% a 50% em peso. Quanto maior o percentual de fibra de madeira, menor a resistência a tração. A resistência à tração chegou a aumentar de 55 MPa para 57 MPa com adição de 10% de fibra de madeira, porém diminuiu para 30 MPa para filamentos com 50% em peso de madeira. Os valores da  $\sigma_{max}$  para CTP I, CTP II, CTP IV e CTP VI são, respectivamente, 33,2 MPa, 29,2 MPa, 25,3 MPa e 23 MPa.

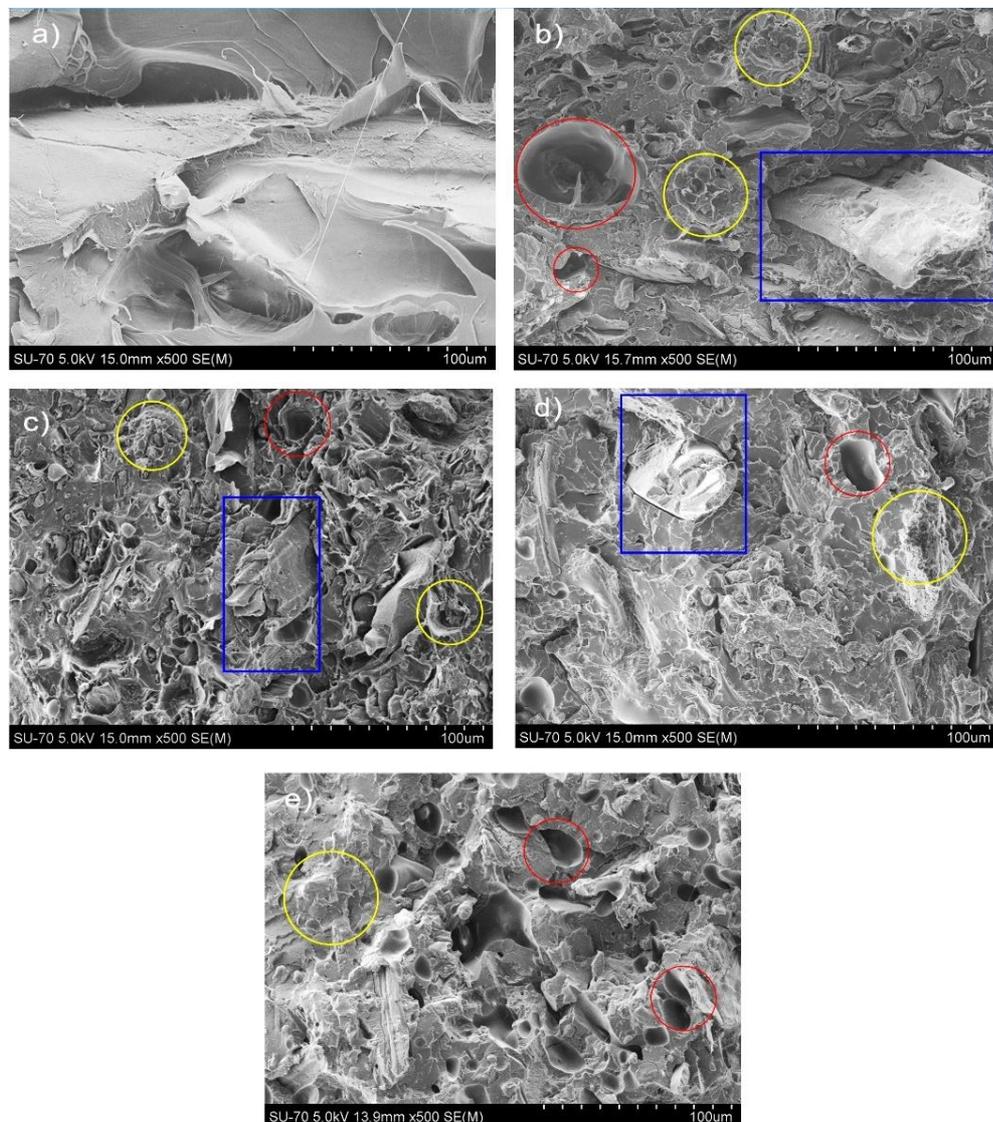
As propriedades mecânicas de dois filamentos comerciais, WoodFill (70% PLA / 30% de fibra de madeira reciclada) e Laywoo-D3 (40% de madeira reciclada e 60% de aglutinante de polímero com características térmicas e táteis semelhantes ao PLA) foram estudadas por Martikka, Kärki e Wu (2018). Os filamentos foram comparados com o PLA puro. De acordo com os resultados, o filamento de PLA teve os maiores valores de resistência à tração, apresentando valores médios na  $\sigma_{max}$  de 65,4 MPa, em comparação com 27,3 MPa do WoodFill e 24 MPa do Laywoo-D3. WoodFill e Laywoo-D3 apresentaram valores de  $\sigma_{max}$  similares aos CTPs. Já o PLA apresentou um valor superior: 65,4 MPa.

Importante destacar que os estudos mencionados acima apresentam diferentes condições de impressão por FFF (no que diz respeito à altura da camada, porcentagem de preenchimento, tipo de preenchimento, entre outros fatores) e não foram realizados com o mesmo tipo de PLA (PLA4043D). Entretanto, as análises

revelam uma possível tendência em relação às propriedades mecânicas dos filamentos compósitos: em geral apresentam menor resistência à tração em relação ao PLA puro.

A Figura 41 apresenta as micrografias das fraturas do ensaio de tração nos CTPs e no PLA puro. Espaços vazios ou poros podem ser observados em determinadas zonas entre as interfaces do RCTP e o PLA (círculos vermelhos), provavelmente em razão de possível incompatibilidade da matriz polimérica apolar com o reforço polar (LIU *et al.*, 2019; TAO *et al.*, 2017). Assim como observado no estudo de Tao *et al.* (2017), as micrografias das fraturas revelaram regiões onde as partículas de RCTP aparecem com maior evidência nos CTPs (círculos amarelos).

Figura 41 – Micrografias obtidas por MEV das fraturas resultantes do ensaio de tração

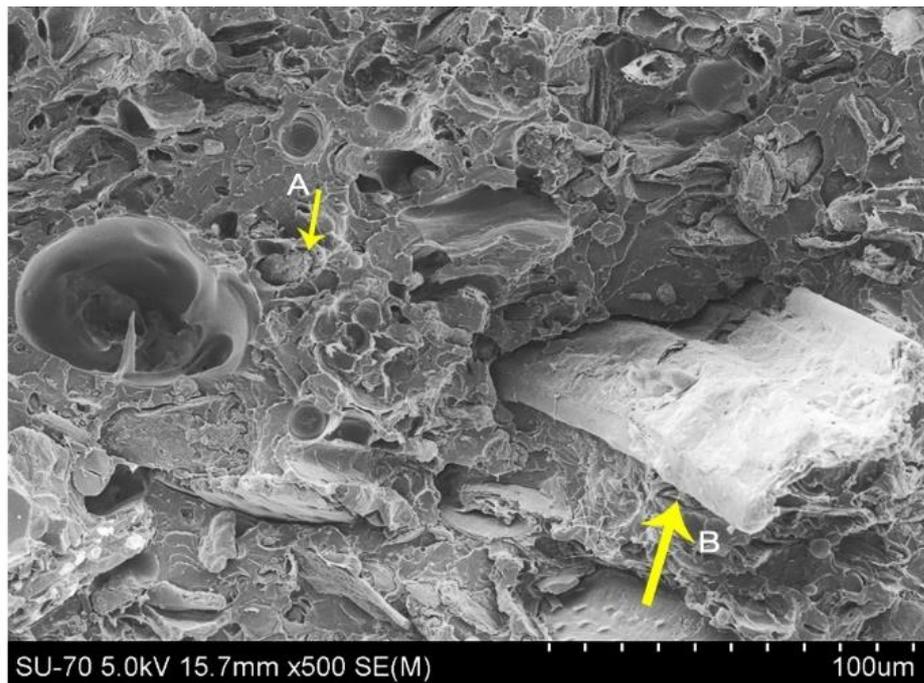


Legenda: a) PLA 4043 D; b) CTP I; c) CTP II; d) CTP IV; e) CTP VI. Círculos amarelos: detalhe do RCTP. Círculos vermelhos: espaços vazios ou poros. Retângulo azul: arrancamento de fibras do caule do tabaco.

Na figura 41, observa-se que na fratura resultante do ensaio de tração dos CTPs - CTP I e CTP II com 15% de RCTP, os CTP IV e VI com 30% e 35% de RCTP, respectivamente, ocorreu a fratura das fibras do caule de tabaco (YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014), revelando pontos de decoesão entre matriz e reforço. Isto era esperado pois, mesmo que o resíduo resultante seja um pó, o tamanho médio das fibras usadas foi entre 40 e 63  $\mu\text{m}$ . Os retângulos azuis permitem visualizar arrancamento de fibra. Esses fatores podem também justificar a menor resistência à tração e menor taxa de alongamento de ruptura nos CTPs em relação ao PLA puro.

A Figura 42 permite visualizar com maior detalhamento a fratura de fibra (Figura 41a) e o arrancamento de fibra (Figura 42b) (CASTRO, 2020; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014). Esses fatores podem justificar a menor resistência à tração e menor taxa de alongamento de ruptura nos CTPs em relação ao PLA puro.

Figura 42 – Micrografia obtida por MEV das fraturas resultantes do ensaio de tração do CTP



Legenda: a) fratura de fibra; b) arrancamento de fibra.

Tendo em vista os resultados obtidos, sugere-se que CTP I e CTP II apresentaram, de modo geral, as propriedades mais adequadas para sua utilização como filamento compósito com potencial a ser utilizado como novo material. Em relação à análise morfológica da superfície, CTP II apresentou áreas menos rugosas e uma pequena diminuição de espaços vazios, em comparação com CTP I. Em ambos CTPs, a análise química revelou que não houve interação química, e sim mecânica, entre os materiais das formulações.

Quanto à análise térmica, ambos possuem a mesma  $T_d$  (315 °C). Foi possível processar os compósitos sem degradação dos componentes de ambos CTPs, uma vez que entre 180 °C e 240 °C identifica-se uma zona térmica estável para o processamento. Para além da  $T_d$ , esses valores (180 °C a 240 °C) não são superiores à  $T_{10\%}$ , logo, garante-se que não há qualquer degradação.

Em relação à produção dos filamentos e à impressão dos CP, ambos, CTP I e CTP II, apresentaram um padrão de impressão uniforme e não formaram aglomeração de material na deposição das camadas. CTP I apresentou maior resistência à tração, enquanto CTP II apresentou a maior taxa de alongamento à ruptura, sendo possivelmente um compósito mais dúctil do que CTP I.

#### 4.9 IMPRESSÃO DE MODELO 3D POR FFF

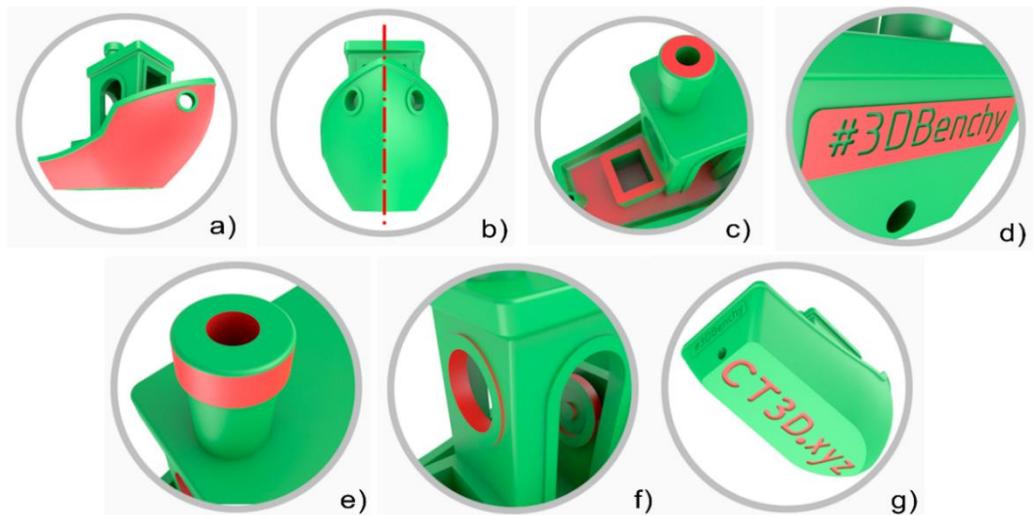
Por suas características morfológicas e por suas propriedades mecânicas, o filamento desenvolvido com o CTP II foi escolhido para ser utilizado na impressão do modelo 3D.

O modelo selecionado, 3DBenchy, apresenta aspectos de superfície singulares que auxiliam na análise do acabamento da peça resultante do processo de manufatura aditiva de fabricação por filamento fundido (FFF). Dentre eles, o casco é uma superfície curva e lisa (Figura 43a), podendo revelar possíveis desvios de superfície. Por ser um modelo simétrico, as assimetrias e deformações fáceis de visualizar (Figura 43b).

Ainda, as superfícies superiores do convés, caixa e chaminé são planas, horizontais e paralelas ao plano inferior (Figura 43c). As letras da popa possuem menos de 2 mm de altura e a espessura da placa de identificação é de 0,1 mm (Figura 43d). A chaminé foi desenhada para definir formas cilíndricas concêntricas, com diâmetros internos e externos, podendo revelar desvios em relação às formas redondas (Figura 43e).

O modelo possui diferentes formas cilíndricas e concêntricas, além de orifícios grandes e pequenos (Figura 43f). Essas geometrias auxiliam a detectar problemas de impressão. O 3DBenchy também possui letras na parte traseira e na parte inferior do modelo (Figura 43g).

Figura 43 – Detalhamento do modelo 3DBenchy



Legenda: a) casco; b) simetria; c) convés, chaminé e caixa; d) letras da popa; e) forma cilíndrica da chaminé; f) formas cilíndricas e concêntricas; g) letras da parte traseira e inferior do modelo.

Fonte: Adaptado de 3DBenchy.com.

A figura 44 permite visualizar a peça impressa usando o filamento CTP II. A peça apresenta uma aparência semelhante à madeira, com um toque quente. Seu acabamento superficial possui uma leve rugosidade. É importante ressaltar que nenhum tipo de pós-processamento foi realizado na peça, apenas foram retirados com uma pinça alguns fios e pequenos resíduos do filamento. Durante o processo de impressão, um cheiro agradável foi liberado. Esse fator difere do que ocorre durante a impressão com o PLA puro, que apresenta um cheiro mais plástico. A coloração marrom assemelha-se ao RCPT.

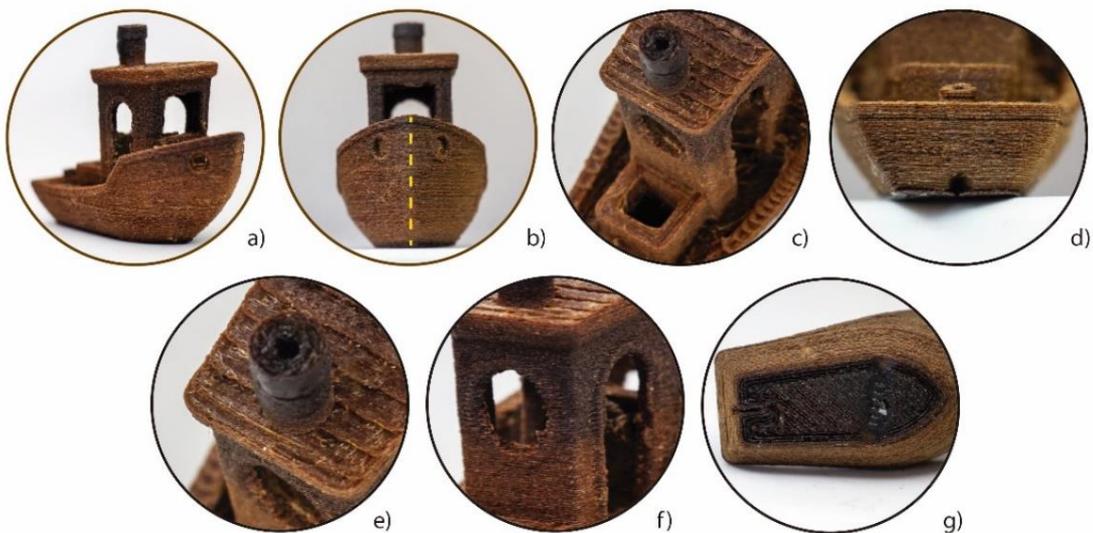
Figura 44 – Modelo impresso com o filamento CTP II



A Figura 45 apresenta imagens detalhadas da impressão do modelo 3DBenchy com o filamento CTP II. As imagens foram feitas em posições similares às da Figura

43, com o intuito de analisar de forma minuciosa a impressão realizada. O casco possui uma superfície curva e levemente rugosa (Figura 45a). O modelo impresso com o CTP II apresenta simetria quando visualizado de frente, conforme a Figura 45b. O convés, caixa e a chaminé apresentam pequenos desníveis, evidenciando a deposição de camadas, principalmente na estrutura do convés. Mas, mesmo assim, essas estruturas são paralelas ao plano inferior (Figura 45c). Não é possível identificar as letras da popa, da parte traseira e do plano inferior do modelo (Figura 45d e Figura 45g). A chaminé revela forma cilíndrica, com alguns desníveis (Figura 45e), o que denota problema de precisão dimensional. Foi possível realizar a impressão de formas cilíndricas e concêntricas, bem como de orifícios grandes e pequenos. No entanto, também foram observados alguns desníveis na deposição das camadas, conforme evidenciado nas Figuras 45e e 45f.

Figura 45 – Detalhamento do modelo 3DBenchy impresso com o filamento CTP II



Legenda: a) casco; b) simetria; c) convés, chaminé e caixa; d) letras da popa; e) forma cilíndrica da chaminé; f) formas cilíndricas e concêntricas; g) letras da parte traseira e inferior do modelo.

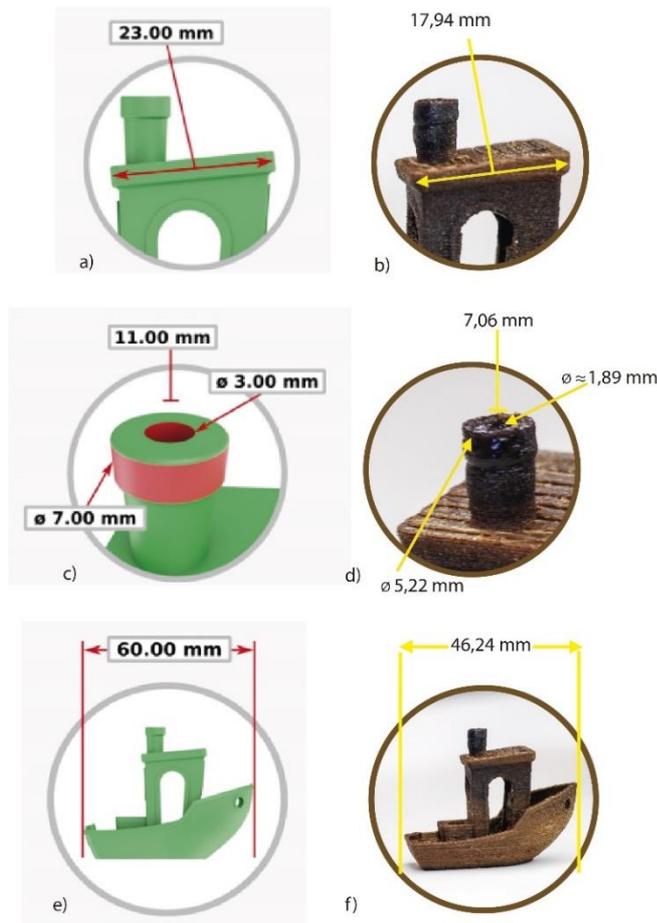
Ao analisar a Figura 45, pode-se afirmar que foi possível realizar a impressão. Para melhorar os problemas de impressão, como o acabamento da superfície, sugere-se novos testes de parâmetros de impressão, assim como técnicas de pós-processamento para melhorar o acabamento do modelo.

Uma comparação entre as medidas que estão disponíveis na fonte (3DBenchy.com) e o modelo impresso com o filamento CTP II foi realizada para verificar a precisão dimensional do modelo 3D impresso com o filamento CTP II.

As Figuras 46, 47 e 48 apresentam a comparação de medidas entre os dois modelos. As Figuras 46a, 46c, 46e, 47a, 47c, 47e, assim como 48a, 48c e 48e apresentam as medidas retiradas da fonte 3DBenchy.com. Já as Figuras 46b, 46d, 46f, 47b, 47d, 47f, 48b, 48d e 48f ilustram as medidas realizadas no modelo 3D impresso com CTP II. A Figura 46 permite visualizar uma comparação entre o comprimento do telhado da ponte (Figura 46a e 46b), medida da forma da chaminé – com medidas de diâmetros e profundidade (Figura 46c e 46d) e comprimento total horizontal da proa à popa (Figura 46e e 46f).

Observa-se que as medidas do modelo 3D impresso com o filamento CTP II são menores que as apresentadas pelo modelo já existente. Como exemplo, o comprimento total horizontal da proa à popa: o modelo disponível na fonte possui 23 mm, enquanto o modelo impresso com CTP II 17,94 mm.

Figura 46 – Comparação entre medidas do modelo 3DBenchy disponível na fonte (3DBenchy.com) e o impresso com o filamento CTP II

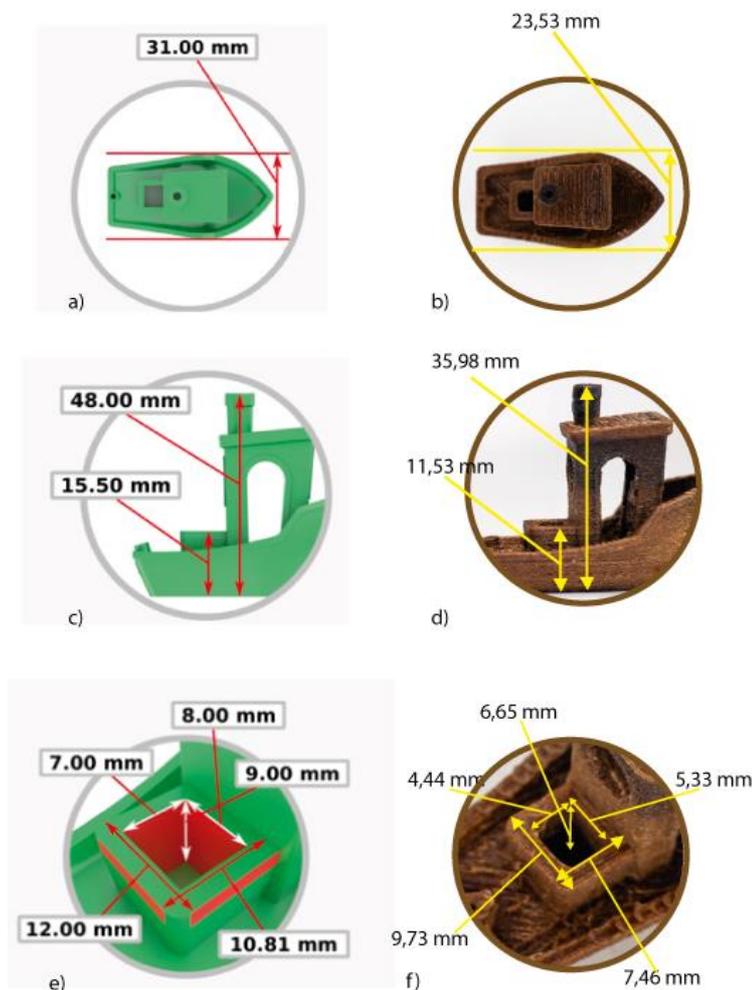


Legenda: a) e b) comprimento do telhado da ponte; c) e d) medida da forma da chaminé: medida do furo cilíndrico, parte superior externa e profundidade do buraco; e) e f) comprimento total horizontal da proa à popa;

Fonte: Adaptado de 3DBenchy.com e a autora (2023)

Resultados semelhantes são observados na Figura 47, que apresenta as seguintes medidas: largura total horizontal de bombordo a estibordo (Figura 47a e 47b), altura total vertical de cima para baixo, bem como altura vertical do topo da caixa até a superfície (Figura 47c e 47d) e a medida da caixa (largura x altura) do lado de fora e de dentro (Figura 47e e 47f). As dimensões do modelo 3D impresso com o filamento CTP II também são menores em comparação com as apresentadas pelo modelo da fonte (3DBenchy.com). Um exemplo evidente é a largura total horizontal de bombordo a estibordo: o modelo disponível na fonte possui 31 mm, ao passo que o impresso com o filamento CTP II apresenta 23,53 mm.

Figura 47 – Medidas do modelo 3DBenchy disponível na fonte (3DBenchy.com) e o impresso com o filamento CTP II para comparação



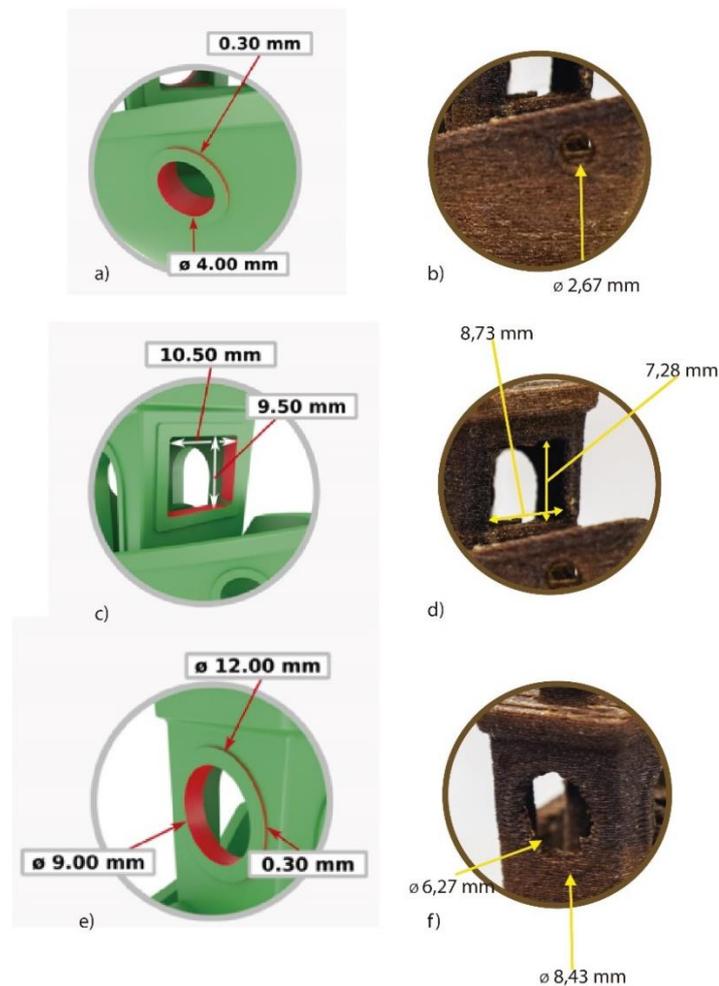
Legenda: a) e b) largura total horizontal de bombordo a estibordo; c) e d) altura total vertical de cima para baixo e altura vertical do topo da caixa até a superfície; e) e f) medida da caixa (largura x altura) do lado de fora e de dentro.

Fonte: Adaptado de 3DBenchy.com e a autora (2023)

A Figura 48 permite visualizar a comparação entre as medidas do diâmetro interno e medida do relevo da borda (Figura 48a e 48b), medida interna da janela

frontal (Figura 48c e 48d), medida do diâmetro interno e externo da janela de popa cilíndrica e medida do relevo da borda (Figura 48e e 48f). Além das medidas do modelo impresso com CTP II serem menores que as disponíveis na fonte (3DBenchy.com), as medidas de relevo não foram possíveis de serem realizadas no modelo impresso com o filamento CTP II devido a insuficiência de relevo existente nessas partes (Figura 48b e 48f).

Figura 48 – Medidas do modelo 3DBenchy em comparação com o modelo impresso com o filamento CTP II



Legenda: a) e b) diâmetro interno e medida do relevo da borda; c) e d) medida interna da janela frontal; e) e f) diâmetro interno e externo da janela de popa cilíndrica e medida do relevo da borda.

Fonte: Adaptado de 3DBenchy.com e a autora (2023).

A discrepância nas medidas entre o modelo 3D impresso com o filamento CTP II e as dimensões do modelo 3DBenchy revela um problema de precisão dimensional, que pode ser atribuído à modificação das propriedades reológicas do compósito devido à inclusão de material vegetal. Entre as propriedades reológicas pode-se citar o índice de fluidez (MFI), definido como a massa de um determinado material que flui

de uma forma cilíndrica por meio de uma fiação no tempo de 10 minutos através da ação de um certo peso. De acordo com Lee *et al.* (2021), em materiais compósitos, o tipo de fibra e matriz, bem como a quantidade de fibra utilizada como reforço, exercem um papel determinante na escolha da tecnologia AM a ser utilizada, nas propriedades do material compósito e na reologia do material. Esses fatores, associados aos parâmetros de processamento, como a temperatura do bico de extrusão e padrão de impressão, influenciam diretamente nas propriedades finais da peça, incluindo a precisão dimensional.

Goh *et al.* (2018), em consonância com Lee *et al.* (2021), afirmam que a incorporação de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas provoca alterações nas propriedades reológicas do material, podendo, por conseguinte, afetar a capacidade de impressão. Os autores sugerem a adição de um modificador de reologia como solução para superar essa adversidade.

Adicionalmente, Lee *et al.* (2021) observam que uma alta contração térmica do modelo impresso por FFF reduz sua precisão dimensional. A relação entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão dos materiais influencia diretamente a contração térmica: uma diferença térmica menor entre o processo de fusão do material e a temperatura ambiente reduz a contração do filamento, o que poderia melhorar a precisão dimensional. Sugere-se, portanto, um estudo mais aprofundado a respeito das propriedades reológicas do filamento compósito CTP II e a relação entre a temperatura de impressão com o filamento e a temperatura ambiente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização e a pesquisa de resíduos de materiais naturais no desenvolvimento de filamentos compósitos para a tecnologia FFF é relativamente nova, porém crescente. As investigações sobre o assunto têm motivado o interesse da comunidade científica e o surgimento de filamentos compósitos comerciais comprovam o interesse do mercado. As principais pesquisas sobre o assunto aparecem na literatura principalmente a partir de 2016. Além disso, a crescente demanda pelo desenvolvimento de materiais com menor impacto no meio ambiente tem impulsionado o uso de filamentos biocompósitos para a tecnologia FFF.

Contribuir para o aproveitamento de resíduos sólidos agrícolas e agregar valor aos resíduos de tabaco, buscando o desenvolvimento de novos materiais, foram as motivações principais deste estudo. Questionou-se, então, se era possível desenvolver filamentos compósitos para serem usados no processo FFF utilizando o caule do tabaco, resíduo agrícola fibroso como reforço – RCTP, e o polímero termoplástico – PLA, como matriz. Diante desse questionamento, foi desenvolvida a presente pesquisa. A utilização do caule do tabaco deu-se em razão da possibilidade de dar continuidade ao estudo iniciado no mestrado, porém, sob outro ponto de vista: agora mais técnico, com o envolvimento de outras áreas de conhecimento, como materiais e processos de fabricação.

Com base no objetivo geral da pesquisa, constatou-se viabilidade de desenvolver novos filamentos para a tecnologia FFF a partir de um compósito proveniente do caule do tabaco associado ao PLA. Essa conquista evidencia o caráter inovador da tese, uma vez que um material novo foi desenvolvido, com potencial aplicação em diversas áreas.

Foi possível preparar formulações com distintos percentuais de RCTP e PLA. O tamanho de partícula do RCTP (entre 40 e 63  $\mu\text{m}$ ) utilizado neste estudo está adequado, pois vai ao encontro da literatura pesquisada, apresentada na seção 3.2.1.1 (Procedimento de secagem e preparação dos caules de tabaco).

Inicialmente, foram estipuladas formulações com quatro percentuais diferentes: 15%, 30%, 35% e 40% em peso de RCTP. Investigações já existentes sobre o assunto fizeram uso de agentes compatibilizantes, a fim de melhorar a interface do compósito e, por consequência, melhorar as propriedades do material desenvolvido. Por essa razão, tendo como base a literatura descrita nesta tese, utilizou-se o anidrido maleico

como agente compatibilizante. Com o intuito de verificar se houve ou não uma melhoria na interface dos compósitos desenvolvidos, foram feitas formulações com e sem o agente.

Tendo em vista o método utilizado para o desenvolvimento das formulações, constatou-se que a formulação com 40% em peso de RCTP não foi possível de ser desenvolvida. Isso provavelmente ocorreu devido às porcentagens de peso e volume dos componentes (RCTP e PLA) serem semelhantes. Sendo assim, o volume de PLA foi insuficiente para cobrir todas as partículas de RCTP. As outras formulações foram desenvolvidas com os percentuais mencionados acima em duas versões: uma com PLAGAM e outra sem.

As micrografias feitas por MEV da superfície das formulações CTPs sugerem que a adição do PLAGAM ocasionou uma ligeira melhoria na interface entre a matriz e o reforço, tornando-a mais homogênea. Isso aconteceu mesmo nas formulações com maior percentual de RCTP. Por outro lado, as formulações que não possuem PLAGAM apresentaram bordas e cavidades mais evidentes entre a matriz de PLA e o RCTP, indicando uma baixa adesão interfacial. Dessa maneira, verificou-se que o agente compatibilizante PLAGAM melhorou a adesão interfacial entre a matriz de PLA e o RCTP. Contudo, menores porcentagens de RCTP apresentaram uma melhor distribuição de partículas.

Ensaio de caracterização morfológica, mecânica e térmica mostraram que as formulações CTP I e CTP II são as mais promissoras para serem utilizadas como potenciais novos materiais na tecnologia FFF.

A análise química revelou que a adição de tabaco resultou em um espectro semelhante ao do PLA puro. Deslocamentos para comprimentos de onda maiores e menores ocorreram nos CTPs, o que significa que houve algum tipo de interação entre os materiais, provavelmente mecânica.

Em relação aos ensaios térmicos, TGA e DSC revelaram informações importantes acerca dos CTPs. O TGA revelou uma zona térmica estável entre 180 °C e 240 °C. Ou seja, nesse intervalo de temperatura é possível processar o compósito sem degradar os componentes do material. Essa informação foi relevante para o desenvolvimento dos filamentos.

As formulações CTP possuem a  $T_d$  menor em relação ao PLA puro, possivelmente dada a presença do RCTP, pois as partículas de tabaco possuem uma  $T_d$  menor que o PLA. Levando-se em consideração os CTPs, CTP III (30% de RCTP)

e CTP V (35% de RCTP) possuem a menor  $T_d$ . Esses compósitos não possuem adição de PLAgAM. É possível que a adição de RCTP tenha contribuído para a diminuição da  $T_d$ . Ao comparar CTP III e CTP V com CTPs que possuem o mesmo percentual de RCTP (CTP IV, com 30% de RCTP e CTP VI, com 35% de RCTP), percebeu-se que a  $T_d$  desses compósitos (CTP IV e CTP VI) é maior. Esse fato pode ser explicado em função da adição de PLAgAM. O mesmo não aconteceu no CTP I e CTP II, formulações que possuem um percentual de RCTP menor (15%).

O ensaio de DSC revelou um aumento na  $T_m$  de aproximadamente 4 °C nos CTPs. Esse fato pode indicar uma cristalização inicial promovida pelo RCTP na matriz de PLA. Sendo assim, as partículas de RCTP atuaram como agentes de nucleação para cristalização. Os CTPs apresentaram maior grau de cristalinidade em comparação ao PLA puro, o que pode ter sido auxiliado pelo PLAgAM. Porém, maior percentual de RCTP não significou maior grau de cristalinidade.

Conforme descrito na seção 3.2.2.1, os filamentos para FFF foram preparados em temperaturas que variaram de 150 °C a 170°C, tendo em vista estudos congêneres e os resultados do ensaio por TGA. Os resultados da produção dos filamentos revelaram que CTP I e CTP II possuem um aspecto mais plástico, porém, ainda assim, apresentam um toque natural em comparação ao PLA puro. Quanto maior o percentual de RCTP, maior o aspecto natural do filamento: CTP IV e CTP VI apresentaram aparência e textura com um toque não plástico e de coloração natural. Não foi possível preparar os filamentos das formulações CTP III e CTP V, pois estes romperam logo no início do procedimento. Aqui, mais uma vez, reforça-se que a adição de PLAgAM pode ter auxiliado na melhoria da interface entre a matriz e o reforço, permitindo a produção de filamentos com percentuais mais altos de RCTP (CTP IV e CTP VI).

Os CPs dos CTPs e do PLA puro foram impressos com uma temperatura de bico de 210 °C e com a plataforma de construção ajustada para 60 °C. Considerando os resultados do ensaio de TGA e da literatura, os CPs das formulações exibiram um toque natural e coloração marrom, que lembra a madeira, fator atrativo para o desenvolvimento de produtos que necessitam de um aspecto mais natural. Apresentaram certa rugosidade em sua superfície, algo que não pode ser visualizado no CP do PLA puro. Durante o processo de impressão, notou-se a liberação de um odor agradável. CTP I e CTP II não apresentaram problemas de impressão, como

entupimento do bico; fato que ocorreu com CTP IV e CTP VI. Isso se deu provavelmente devido ao maior percentual de RCTP.

As imagens emitidas por MEV dos CPs revelaram que as amostras impressas com as formulações possuem textura rugosa, em razão das partículas RCTP dispersas na matriz de PLA. A deposição de camadas nos CPs das formulações CTP exibiu homogeneidade em nível menor, quando comparado à micrografia do CP de PLA puro. Um maior percentual de RCPT ocasionou uma deposição de camadas ligeiramente menos uniforme. Ao comparar os CPs dos compósitos por meio de micrografias das suas superfícies obtidas por MEV, pode-se observar que CTP II apresentou menor rugosidade.

Constatou-se que o CP feito com PLA puro apresentou uma resistência à tração mais elevada e uma maior taxa de alongamento à ruptura em comparação com os CPs dos compósitos. Esse resultado indica que a adição de RCTP levou a uma diminuição na  $\sigma_{max}$  e  $\epsilon_{max}$  dos CTPs. Tendo em vista os ensaios mecânicos, apesar de possuírem valores próximos, CTP I apresentou a maior resistência à tração e CTP II, a maior taxa de alongamento à ruptura. Esse dado permite sugerir que a adição do PLAGAM reduziu  $\sigma_{max}$  e aumentou  $\epsilon_{max}$ . Portanto, é possível afirmar que CTP II é mais dúctil do que CTP I – o que significa que CTP II tem percentual de alongamento até a fratura ligeiramente maior que CTP I. Micrografias das fraturas dos ensaios de tração revelaram pontos de decoesão entre a matriz e o reforço e permitiram verificar que os resíduos RCTP auxiliaram no rompimento dos CPs, o que justifica menor resistência à tração e menor taxa de alongamento de ruptura nos CTPs.

CTP I e CTP II apresentaram morfologia, propriedades mecânicas, químicas e térmicas similares. Sendo assim, ambas as formulações são adequadas para serem utilizadas como filamento compósito. Levando em consideração a análise morfológica da superfície, CTP II apresentou áreas menos rugosas e uma pequena diminuição de espaços vazios em comparação com CTP I, além de ser um compósito mais dúctil. Notou-se, ainda, que a presença de PLAGAM parece ter contribuído para melhoria da interface do compósito.

Diante dessas considerações, optou-se por utilizar o CTP II para a impressão do modelo 3D. Apesar de apresentar uma superfície levemente rugosa, a impressão foi bem-sucedida. No entanto, detectou-se uma diferença nas medidas entre o modelo 3DBenchy fornecido em [www.3DBenchy.com](http://www.3DBenchy.com) e o modelo impresso com o filamento CTP II, indicando possíveis problemas de precisão dimensional.

Os resultados obtidos sinalizam um caminho relevante no desenvolvimento de novos materiais para manufatura aditiva. Propõe-se como sugestões futuras o desenvolvimento de uma nova formulação com os mesmos componentes e percentuais de CTP II, porém utilizando partículas de RCTP menores que 40  $\mu\text{m}$ , a fim de verificar a existência de alguma alteração nas propriedades do material, tanto no processo de impressão dos CPs quanto nos resultados dos ensaios de caracterização. Ademais, é possível estudar a utilização do RCTP para outros processos de fabricação por manufatura aditiva.

Outro futuro estudo poderia contemplar a comparação das propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e químicas do filamento desenvolvido a partir do CTP II e um filamento análogo já existente no mercado. Outra sugestão de investigação é um esquadramento a respeito de parâmetros de impressão para o filamento feito a partir de CTP II, seguido de testes experimentais, envolvendo distintas geometrias de modelação 3D para FFF. A partir disso, poder-se-ia partir para uma pesquisa aprofundada sobre a aplicabilidade desse material em distintas áreas tecnológicas.

As técnicas de pós-processamento para o modelo 3D desenvolvido podem ser estudadas, testadas e validadas, juntamente com uma análise das propriedades reológicas do filamento compósito CTP II, visando compreender as modificações relacionadas à precisão dimensional observadas no presente estudo. Além disso, uma sugestão adicional para pesquisas futuras seria a realização de ensaios de caracterização do modelo impresso com o filamento compósito, comparando-o ao mesmo modelo impresso em PLA puro, a fim de avaliar as diferenças de desempenho e propriedades entre os materiais.

Sugere-se ainda uma análise comparativa entre as propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas de CPs desenvolvidos com CTP I e CTP II, utilizando processos de fabricação distintos, como a impressão por FFF e moldagem por injeção. Um estudo nesse sentido pode revelar se existem diferenças significativas nas propriedades dos CPs impressos pela tecnologia FFF em relação aos CPs produzidos por moldagem por injeção – um processo mais comumente utilizado para o desenvolvimento de compósitos de matrizes poliméricas e reforços vegetais. Essa análise pode auxiliar na identificação de possíveis aplicações para o filamento compósito em diferentes processos de fabricação.

Por fim, é oportuna e relevante uma investigação sobre a avaliação do ciclo de vida, os processos de reciclagem e a possível biodegradação dos filamentos CTP. De acordo com Ortega *et al.* (2021), a maioria dos estudos sobre materiais compósitos concentra-se na avaliação do desempenho, dando menor atenção à análise do ciclo de vida, biodegradação ou reciclabilidade desses materiais.

Uma possível solução para a reciclagem de compósitos termoplásticos é o processo de refusão e remodelação. Nesse método, não há separação entre a matriz polimérica e o reforço: o compósito é retriturado para ser utilizado em processos como moldagem por injeção ou extrusão (CORDEIRO, 2016). Ortega *et al.* (2016) salientam que diversas pesquisas enfatizam a reciclagem como estratégia, em detrimento da biodegradabilidade. No entanto, os pesquisadores relatam a carência de análises ambientais nas investigações, dificultando uma compreensão mais profunda das reais vantagens ao meio ambiente no desenvolvimento de materiais compósitos com matriz polimérica e reforço proveniente de fontes renováveis, em comparação com materiais advindos de fontes não renováveis. Os autores sugerem uma investigação com o intuito de caracterizar esses materiais em termos de comportamento, incluindo o impacto ambiental de carbono e de água na sua produção, as possibilidades de reciclagem e as opções de biodegradação. Uma futura pesquisa nesse sentido parece ser de grande relevância.

## REFERÊNCIAS

- ACDA, Menandro N.; CABANGON, Rico J. Termite resistance and physico-mechanical properties of particleboard using waste tobacco stalk and wood particles. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 85, p. 354–358, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830513003156?via%3Di> hub. Acesso em: 12 ago 2022.
- AFFZAN, M. H. *et al.* rated polyester composites. The effects of natural weathering exposure on the properties of pultruded natural fibre reinforced unsaturated polyester composites. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, [s. l.], v. 77, p. 333–342, 2013. Disponível em: <https://www.witpress.com/elibrary/wit-transactions-on-engineering-sciences/77/24719> . Acesso em: 14 jul 2022.
- AHN, Sung Hoon *et al.* Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 248-257, 2002. Disponível em: [https://iss.mech.utah.edu/wp-content/uploads/sites/103/2012/10/Ahn-Anisotropic\\_material-2002.pdf](https://iss.mech.utah.edu/wp-content/uploads/sites/103/2012/10/Ahn-Anisotropic_material-2002.pdf). Acesso em: 22 nov. 2021.
- ALAFAGHANI, Ala'aldin *et al.* Experimental Optimization of Fused Deposition Modelling Processing Parameters: A Design-for-Manufacturing Approach. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 10, p. 791–803, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351978917302615>. Acesso em: 16 fev. 2022.
- ALMEIDA, Nuno Miguel Bastos Gomes de. **Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta**. Orientador: Prof. José Luís Soares Esteves . 2012. 216 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto , Porto, Portugal, 2012. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/68248/1/000154121.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2021.
- ANTUNES, Tatiana Soraia de Jesus. **Agentes compatibilizantes em formulações de Biopolímeros com cortiça para impressão 3D**. Orientador: Prof. Doutor Martinho Oliveira. 2018. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2018. Disponível em: <https://ria.ua.pt/bitstream/10773/25158/1/Documento.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2021.
- ARNDT, Aline *et al.* Avaliação das propriedades físico-químicas de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade e montmorilonita organofílica obtidos por extrusão. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/BFnY36Cx7rypQkLdzRzNs9R/?lang=pt>. Acesso em: 17 abr. 2022.
- ASHBY, Michael; JOHNSON, Kara. **Materiais e design: arte e ciência da seleção de materiais no design de produto**. 2 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010. 360 p. ISBN: 8535238425

ASSOCIAÇÃO DOS FUMICULTORES DO BRASIL. **AFUBRA**. Dados sobre a fumicultura brasileira. [s. l.]: AFUBRA, 2019. Disponível em: <https://afubra.com.br/>. Acesso em: 20 nov. 2019.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. USA. ASTM, 2022. 17 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . **ASTM D3878**: Standard Terminology for Composite Materials. USA: ASTM. 2020. 7 p.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ISO/ASTM 52900**: Additive manufacturing, general principles, terminology. USA: [s. n.], 2015.

AURAS, Rafael A. *et al.* Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. **Journal of Plastic Film and Sheeting**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 123–135, 2003. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/221657995\\_Mechanical\\_Physical\\_and\\_Barrier\\_Properties\\_of\\_PolyLactide\\_Films](https://www.researchgate.net/publication/221657995_Mechanical_Physical_and_Barrier_Properties_of_PolyLactide_Films). Acesso em: 27 abri 2021.

AYRILMIS, Nadir *et al.* Effect of printing layer thickness on water absorption and mechanical properties of 3D-printed wood/PLA composite materials. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 102, n. 5–8, p. 2195–2200, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/344455599\\_Effect\\_of\\_printing\\_layer\\_thickness\\_on\\_water\\_absorption\\_and\\_mechanical\\_properties\\_of\\_3D-printed\\_woodPLA\\_composite\\_materials](https://www.researchgate.net/publication/344455599_Effect_of_printing_layer_thickness_on_water_absorption_and_mechanical_properties_of_3D-printed_woodPLA_composite_materials). Acesso em 28 jul. 2022.

BADOUARD, Céline *et al.* Exploring mechanical properties of fully compostable flax reinforced composite filaments for 3D printing applications. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 135, n. March, p. 246–250, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669019302997>. Acesso em: 19 jan. 2022.

BÄHR, Friedrich; WESTKÄMPER, Engelbert. Correlations between Influencing Parameters and Quality Properties of Components Produced by Fused Deposition Modeling. **Procedia CIRP**, [s. l.], v. 72, p. 1214–1219, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827118301483?via%3Dihub>. Acesso em: 13 ago. 2021.

BALLETTI, Caterina; BALLARIN, Martina; GUERRA, Francesco. 3D printing: State of the art and future perspectives. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 26, p. 172–182, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1296207416301698>. Acesso em 15 jan. 2022.

BANJANIN, Bojan; VLADIĆ, Gojko; PÁL, Magdolna. Consistency analysis of mechanical properties of elements produced by FDM additive manufacturing technology. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 04, 2018. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rmat/a/yFrRpjFqC3PqbQK39jWXSny/?lang=en>. Acesso em: 15 jan. 2022.

BELING, Romar. Especial: ninguém enrola o fumo em corda. In: Portal do Tabaco. **Portal do Tabaco**. [s.l.]. 22 mar. 2015. Disponível em: <https://portaldotabaco.com.br/especial-ninguem-enrola-o-fumo-em-corda/>. Acesso em: 4 fev. 2019.

BENTZEN, Niclas; LAUSSEN, Emelie. Using Recycled and Bio-Based Plastics for Additive Manufacturing. **Publications.Lib.Chalmers.Se**, [s. l.], v. C, 2018. Disponível em: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/255104/255104.pdf>. Acesso em: 16 fev.2022.

BITENCOURT, Schaiane Silveira. Desenvolvimento de biocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) com serragem de madeira. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, n. 4, 2017. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/17034>. Acesso em: 17 mar. 2021.

BRITO G. F., AGRAWAL P., ARAÚJO E. M., MÉLO T. J. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 6, p. 127–139, 2011. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/222/204>. Acesso em: 25 set. 2021.

CABREIRA, Vinicius; SANTANA, Ruth Marlene Campomanes. Effect of infill pattern in Fused Filament Fabrication (FFF) 3D Printing on materials performance. **Revista Matéria**, [s. l.], v. 25, n. 03, 2020. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/view/38336/21050>. Acesso em: 17 mai. 2022.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 589 p.

CARDOSO, Cássia Regina; ATAÍDE, Carlos Henrique. Size, shape and density characterization of tobacco waste particles. **Materials Science Forum**, [s. l.], v. 727–728, p. 1689–1694, 2012. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.727-728.1689> Acesso em: 25 ago 2021.

CASTRO, Rafael Gomes de. **Influência do comprimento de fibra em compósito reforçado com piaçava**. Orientador: João Marciano Laredo dos Reis . 2020. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020. Disponível em: [https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/22621/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_Rafael%20Gomes%20de%20Castro.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/22621/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Rafael%20Gomes%20de%20Castro.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 7 jan. 2023.

CHACÓN, J. M. *et al.* Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection. **Materials and Design**, [s. l.], v. 124, p. 143–157, 2017.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127517303143>. Acesso em: 13 ago. 2021.

CHOKSI, Nikita; DESAI, Hemangi. Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer By Using Lactic Acid Monomer. **International Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 377–384, 2017. Disponível em: [https://www.ripublication.com/ijac17/ijacv13v2\\_19.pdf](https://www.ripublication.com/ijac17/ijacv13v2_19.pdf). Acesso em: 16 fev. 2021.

CICALA, Gianluca *et al.* Engineering thermoplastics for additive manufacturing: a critical perspective with experimental evidence to support functional applications.. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 15, n. 1, p. 10 - 18, 2017. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.5301/jabfm.5000343>. Acesso em: 28 mar. 2022.

CIURANA, Joaquim de; SERENÓA, Lúcia; VALLÈS, Èlia. Selecting process parameters in RepRap additive manufacturing system for PLA scaffolds manufacture. **Procedia Cirp**, v. 5, p. 152 - 157, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827113000322?via%3Dihub>. acesso em: 12 ago. 2022.

COPPOLA, B. *et al.* Investigation on the use of PLA/hemp composites for the fused deposition modelling (FDM) 3D printing. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1981, n.1, p. 1–5, 2018. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5045948>. Acesso em 13 mai. 2021.

CORDEIRO, Gabriel Sobral. **Potencial eco-sustentável de um compósito reforçado com fibras naturais aplicado a um equipamento multifuncional para suporte e estabilização de câmaras**. Orientador: Irene Sofia Carvalho Ferreira. 2016. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia da Conceção e Desenvolvimento de Produto, Escola Superior de Tecnologia e Gestão – Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, 2016. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.8/1745>. Acesso em: 20 ago. 2021.

CUIFFO, Michael Arthur *et al.* Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 579, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/7/6/579>. Acesso em 22 set. 2022.

DAI, Lei *et al.* 3D printing using plant-derived cellulose and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 203, n. March 2018, p. 71–86, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.027>. Acesso em: 22 mar. 2021.

DEPUYDT, Delphine *et al.* Production and characterization of bamboo and flax fiber reinforced polylactic acid filaments for fused deposition modeling (FDM). **Polymer Composites**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 1951 - 1963, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.24971> Acesso em: 22 mar. 2021.

DONG, Yu; MILENTIS, Jamie; PRAMANIK, Alokesh. Additive manufacturing of mechanical testing samples based on virgin poly (lactic acid) (PLA) and PLA/wood

fibre composites. **Advances in Manufacturing**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 71–82, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40436-018-0211-3>. Acesso em: 25 nov. 2021.

DU, Jun; *et al.* Styrene-Assisted Maleic Anhydride Grafted Poly ( lactic acid ) as an Effective Compatibilizer for wood flour/poly (lactic acid) bio-composites. **Polymers**, v. 9, n. 11, p. 623, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/321091562\\_Styrene-Assisted\\_Maleic\\_Anhydride\\_Grafted\\_Polylactic\\_acid\\_as\\_an\\_Effective\\_Compatibilizer\\_for\\_Wood\\_FlourPolylactic\\_acid\\_Bio-Composites](https://www.researchgate.net/publication/321091562_Styrene-Assisted_Maleic_Anhydride_Grafted_Polylactic_acid_as_an_Effective_Compatibilizer_for_Wood_FlourPolylactic_acid_Bio-Composites). Acesso em: 25 nov. 2021.

FARAH, Shady; ANDERSON, Daniel G.; LANGER, Robert. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s. l.], v. 107, p. 367–392, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>. Acesso em: 26 mai. 2022.

FERNANDEZ, Sarita Mercedes. **Da diversificação à especialização: origem e evolução dos sistemas produtivos de tabaco em Sobradinho/RS**. Orientador: Prof. Dr. Lovois de Andrade Miguel . 2010. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento Rural , Faculdade de Ciências Econômicas , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36389/000817276.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 23 jan. 2020.

FONSECA, Alessandra de Souza. **Caracterização Tecnológica das Fibras do Estipe de Desmoncus polyacanthos Mart.**. Orientador: Dr. Fábio Akira Mori . 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia da Madeira,, Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012. Disponível em: [http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/994/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O\\_Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20tecnol%C3%B3gica%20das%20fibras%20do%20estipe%20de%20Desmoncus%20polyacanthos%20Mart.pdf](http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/994/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_Caracteriza%C3%A7%C3%A3o%20tecnol%C3%B3gica%20das%20fibras%20do%20estipe%20de%20Desmoncus%20polyacanthos%20Mart.pdf). Acesso em: 18 out. 2021.

GAO, Wei *et al.* The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. **CAD Computer Aided Design**, [s. l.], v. 69, p. 65–89, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cad.2015.04.001>. Acesso em: 20 out. 2022.

GARDAN, Julien *et al.* Characterization of wood filament in additive deposition to study the mechanical behavior of reconstituted wood products. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 56 - 63, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/311259840\\_Characterization\\_of\\_Wood\\_Filament\\_in\\_Additive\\_Deposition\\_to\\_Study\\_the\\_Mechanical\\_Behavior\\_of\\_Reconstituted\\_Wood\\_Products](https://www.researchgate.net/publication/311259840_Characterization_of_Wood_Filament_in_Additive_Deposition_to_Study_the_Mechanical_Behavior_of_Reconstituted_Wood_Products). Acesso em: 16 jan. 2022.

GIBSON, Ian; ROSEN, David W.; STUCKER, Brent. **Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing**. [S. l.: s. n.], 2015. ISSN 0912-0289.

GKARTZOU, Eleni; KOUMOULOS, Elias P.; CHARITIDIS, Costas A. Production and 3D printing processing of bio-based thermoplastic filament. **Manufacturing Review**,

[s. l.], v. 4, p. 1, 2017. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/312176938\\_Production\\_and\\_3D\\_printing\\_processing\\_of\\_bio-based\\_thermoplastic\\_filament](https://www.researchgate.net/publication/312176938_Production_and_3D_printing_processing_of_bio-based_thermoplastic_filament). Acesso em: 28 ago. 2022.

GOFMAN, Iosif *et al.* Influence of the degree of crystallinity on the mechanical and tribological properties of high-performance thermoplastics over a wide range of temperatures: From room temperature up to 250 °C. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [s. l.], v. 52, n. 12, p. 1848 – 1860, 2013. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/263605537\\_Influence\\_of\\_the\\_Degree\\_of\\_Crystallinity\\_on\\_the\\_Mechanical\\_and\\_Tribological\\_Properties\\_of\\_High-Performance\\_Thermoplastics\\_Over\\_a\\_Wide\\_Range\\_of\\_Temperatures\\_From\\_Room\\_Temperature\\_up\\_to\\_250C](https://www.researchgate.net/publication/263605537_Influence_of_the_Degree_of_Crystallinity_on_the_Mechanical_and_Tribological_Properties_of_High-Performance_Thermoplastics_Over_a_Wide_Range_of_Temperatures_From_Room_Temperature_up_to_250C). Acesso em 29 out. 2022.

GOH, Guo Dong *et al.* Recent Progress in Additive Manufacturing of Fiber Reinforced Polymer Composite. **Advanced Materials Technologies**, [s. l.], v. 4, n. 1, 2021. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admt.201800271>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/admt.201800271>. Acesso em: 25 jul. 2021.

GONZÁLEZ-LÓPEZ, M. E. *et al.* Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review. **Composite Interfaces**, [s. l.], v. 25, n. 5 - 7, p. 515 - 538, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1439622>. Acesso em: 22 fev. 2021.

GUTIÉRREZ, Miguel Chávez. **Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá**. Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti . 2011. 143 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/Busca/Download?codigoArquivo=505680>. Acesso em: 13 mai. 2022.

GUTIÉRREZ, Miguel Chávez *et al.* Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá tratadas com CO<sub>2</sub> supercrítico. **Polímeros**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 295 - 302, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/HzkwVyr6C9qr8KRZPRSRzNc/?lang=pt>. Acesso em: 16 mai. 2022.

HAMAD, Kotiba; KASEEM, Mosab; DERI, Fawaz. Melt Rheology of Poly(Lactic Acid)/Low Density Polyethylene Polymer Blends. **Advances in Chemical Engineering and Science**, [s. l.], v. 01, n. 04, p. 208 - 214, 2011. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=8189>. Acesso em: 26 ago. 2021.

HARMAEN, Ahmad Saffian *et al.* Thermal and Biodegradation Properties of Poly (lactic acid )/ Fertilizer / Oil Palm Fibers Blends Biocomposites. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 36, n. 3, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/260753648\\_Thermal\\_and\\_Biodegradation\\_Properties\\_of\\_Polylactic\\_acidFertilizerOil\\_Palm\\_Fibers\\_Blends\\_Biocomposites](https://www.researchgate.net/publication/260753648_Thermal_and_Biodegradation_Properties_of_Polylactic_acidFertilizerOil_Palm_Fibers_Blends_Biocomposites). Acesso em: 13 fev. 2022.

HARTWIG, Marisa. **As relações de trabalho no sistema integrado de produção da indústria do fumo**. Orientador: Prof. Dr. Ricardo Lara. 2016. Tese (Doutorado) - Curso de Serviço Social, Programa de Pós-Graduação em Serviço Social (PPGSS), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/175310/345492.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 13 fev. 2022.

HUANG, Yong *et al.* Additive manufacturing: current state, future potential, gaps and needs, and recommendations. **Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME**, [s. l.], v. 137, n. 1, p. 1 - 10, 2015. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/manufacturingscience/article-abstract/137/1/014001/375256/Additive-Manufacturing-Current-State-Future>. Acesso em: 17 jul. 2022.

HUDA, M. S. *et al.* Natural-fiber composites in the automotive sector. **Properties and Performance of Natural-Fibre Composites**, [s. l.], p. 221 - 268, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845692674500077>. Acesso em: 25 out. 2021.

ISO - International Organization for Standardization. **ISO 570-2: 1996**: Ensaio de tração em plásticos. [s.l]: ISO. 1996. 11 p.

JEREZ-MESA, Ramón. *et al.* Fatigue lifespan study of PLA parts obtained by additive manufacturing. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 13, p. 872 - 879, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.09.146>. Acesso em: 10 ago. 2021.

JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 71, n. 3, p. 343 - 364, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861707002974>. Acesso em: 03 set. 2022.

JONOOBI, Mehdi *et al.* Chemical composition, crystallinity, and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofibers. **BioResources**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 626 - 639, 2009. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/chemical-composition-crystallinity-and-thermal-degradation-of-bleached-and-unbleached-kenaf-bast-hibiscus-cannabinus-pulp-and-nanofibers/>. Acesso em: 21 mar. 2022.

KARIZ, Mirko *et al.* Effect of wood content in FDM filament on properties of 3D printed parts. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 14, p. 135 - 140, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352492817302635>. Acesso em: 18 mar. 2022.

KEARNS, Alexa *et al.* Cotton Fibers in 3D Printing. Solid Freeform Fabrication. *In: 2016 International Solid Freeform Fabrication Symposium* University of Texas at Austin, 2016. Disponível em: <https://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/89641>. Acesso em: 10 mar. 2022.

KIM, Hee Soo *et al.* Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 451, n. 1 - 2, p. 181 - 188, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060310600493X>. Acesso em: 10 mar. 2022.

LAUFENBERG, Günther; KUNZ, Benno; NYSTROEM, Marianne. Transformation of vegetable waste into value added products : ( A ) the upgrading concept ; ( B ) practical implementations. **Bioresource technology**, [s. l.], v. 87, n. 2, p. 167 - 198, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852402001670>. Acesso em: 05 mai. 2020.

LE DUGOU, Antoine *et al.* 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. **Materials and Design**, [s. l.], v. 96, p. 106 - 114, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.018>. Acesso em: 30 abr. 2021.

LEE, Ching Hao *et al.* Potential for Natural Fiber Reinforcement in PLA Polymer Filaments for Fused Deposition Modeling (FDM) Additive Manufacturing: A Review. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 9, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091407> . Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/9/1407>. Acesso em: 20 jul. 2021.

LEE, Jian Yuan; AN, Jia; CHUA, Chee Kai. Fundamentals and applications of 3D printing for novel materials. **Applied materials today**, [s. l.], v. 7, p. 120 - 133, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352940717300173>. Acesso em: 16 fev. 2022.

LE GUEN, Marie Joo *et al.* Influence of Rice Husk and Wood Biomass Properties on the Manufacture of Filaments for Fused Deposition Modeling. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 7, p. 735, 2019. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2019.00735/full>. Acesso em: 21 ago. 2021.

LIGON, Samuel Clark *et al.* Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 117, n. 15, p. 10212 - 10290, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00074>. Acesso em: 22 fev. 2022.

LIU, Hao *et al.* Three-dimensional printing of poly(lactic acid) bio-based composites with sugarcane bagasse fiber: Effect of printing orientation on tensile performance. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 910 - 922, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.4524>. Acesso em: 02 ago. 2021.

MAGALHÃES DA SILVA, Sara P. *et al.* Cork-like filaments for Additive Manufacturing. **Additive Manufacturing**, [s. l.], v. 34, p. 101229, ago. 2020 DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101229>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214860420306011>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MAGALHÃES DA SILVA, Sara; SILVA, Mónica A.; OLIVEIRA, José M. Non-isothermal cold crystallization kinetics of cork–polymer biocomposites based on polylactic acid for fused filament fabrication. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 146, n. 4, p. 1667-1678, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-020-10147-6>. Acesso em: 15 mar. 2021.

MANZINI, Ezio; VEZZOLI, Carlo. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis: os requisitos ambientais dos produtos industriais**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.

MARTIKKA, Ossi; KÄRKI, Timo; WU, Qingling. Mechanical properties of 3D-printed wood-plastic composites. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 777 KEM, p. 499–507, 2018. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/327340924\\_Mechanical\\_Properties\\_of\\_3D-Printed\\_Wood-Plastic\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/327340924_Mechanical_Properties_of_3D-Printed_Wood-Plastic_Composites) Acesso em: 13 mar. 2021.

MAZZANTI, Valentina; MALAGUTTI, Lorenzo; MOLLICA, Francesco. FDM 3D printing of polymers containing natural fillers: a review of their mechanical properties. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1094, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1094>. Acesso em: 25 jul. 2021.

MCALISTER, Catriona; WOOD, Jonathan. The potential of 3D printing to reduce the environmental impacts of production. **Eceee Industrial Summer Study Proceedings**, [s. l.], v. 1, p. 213 - 221, 2014. Disponível em: [https://www.eceee.org/library/conference\\_proceedings/eceee\\_Industrial\\_Summer\\_Study/2014/2-sustainable-production-design-and-supply-chain-initiatives/the-potential-of-3d-printing-to-reduce-the-environmental-impacts-of-production/2014/2-072-14\\_McAlister\\_PR.pdf/](https://www.eceee.org/library/conference_proceedings/eceee_Industrial_Summer_Study/2014/2-sustainable-production-design-and-supply-chain-initiatives/the-potential-of-3d-printing-to-reduce-the-environmental-impacts-of-production/2014/2-072-14_McAlister_PR.pdf/). Acesso em: 16 set. 2021.

MONTALVO NAVARRETE, Jorge I. *et al.* Thermal and mechanical behavior of biocomposites using additive manufacturing. **International Journal on Interactive Design and Manufacturing**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 449 - 458, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12008-017-0411-2>. Acesso em: 23 nov. 2020.

MORALES, Maria A. *et al.* Development and Characterization of Rice Husk and Recycled Polypropylene Composite Filaments for 3D Printing. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 1067, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/7/1067>. Acesso em: 28 out. 2022.

NATUREWORKS. **Ingeo™ Biopolymer 3D850 Technical Data Sheet 3D Printing Monofilament** – General Purpose Grade. [s. l.], n. 4, p. 1 - 5, [s. d.]. Disponível em: [https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet\\_3D850\\_monofilament\\_pdf.pdf?la=en](https://www.natureworkslc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3D850_monofilament_pdf.pdf?la=en). Acesso em: 03 mai. 2022.

NISHINO, Takashi et al. Kenaf reinforced biodegradable composite. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 1281 - 1286, jul. 2003 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S026635380300099X>. Acesso em: 19 mar. 2021.

NYAMBO, Calistor; MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri. Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA/wheat straw-based green composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 296, n. 8, p. 710–718, 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/230378403\\_Effect\\_of\\_Maleated\\_Compatibilizer\\_on\\_Performance\\_of\\_PLAWheat\\_Straw-Based\\_Green\\_Composites](https://www.researchgate.net/publication/230378403_Effect_of_Maleated_Compatibilizer_on_Performance_of_PLAWheat_Straw-Based_Green_Composites) Acesso em: 15 ago. 2022.

OLEJNIK, Olga; MASEK, Anna. Bio-based packaging materials containing substances derived from coffee and tea plants. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 24, p. 5719, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33333953/>. Acesso em: 25 set. 2021.

OROZCO, Victor H. *et al.* Preparation and characterization of poly(Lactic Acid)- G-maleic anhydride + starch blends. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 277, n. 1, p. 69 - 80, 2009. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.200950309>. Acesso em: 06 out. 2021.

ORTEGA, Zaida *et al.* Are Natural-Based Composites Sustainable?. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 14, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/14/2326>. Acesso em: 18 mar. 2021.

PLACKETT, David *et al.* Biodegradable composites based on l -polylactide and jute fibres. **Composites science and technology**, [s. l.], v. 63, n. 9, p. 1287 - 1296, 2003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353803001003>. Acesso em: 08 out. 2021.

QIN, Zuodong *et al.* Life-cycle assessment of tobacco stalk utilization. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 265, n. March, p. 119 - 127, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.110>. Acesso em: 14 ago. 2019.

RAMÍREZ, Mari Guadalupe Lomelí. **Desenvolvimento de Biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. 234 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Agrárias, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/26538>. Acesso em: 12 mar. 2021.

RECH, Fernanda. **Valorização cultural, design e artesanato no contexto da Indústria Criativa**: narrativa sobre o caso do grupo de artesãs da cidade de Segredo/RS. Orientador: Marcos Emilio Santuario. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Indústria Criativa, Feevale, Novo Hamburgo, 2016. Disponível

em: <https://biblioteca.feevale.br/dissertacao/DissertacaoFernandaRech.pdf>. Acesso em: 17 fev. 2019.

RECH, Fernanda *et al.* Formulation and characterization of potential composites filaments from pla and tobacco stems for application in additive manufacturing [Formulação e caracterização de potenciais filamentos compósitos de pla e talos de tabaco para aplicação em manufatura] . **Revista Materia**, [s. l.], v. 26, n. 2, 2021. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/223694>Acesso em: 05 jan. 2022.

REVATI, R. *et al.* Mechanical, thermal and morphological characterisation of 3D porous Pennisetum purpureum/PLA biocomposites scaffold. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 75, p. 752 - 759, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.127>. Acesso em: 29 ago. 2021.

RIGOLIN, Talita Rocha. **Modificação química de poli(ácido láctico) com anidrido maleico por processamento reativo**. Orientador: Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/931/6328.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 fev. 2021.

RIQUINHO, Deise; HENNINGTON, Élide. Diversificação agrícola em localidade rural do Sul do Brasil: Reflexões e alternativas de cumprimento da Convenção-Quadro para o controle do tabaco. **Revista de saúde coletiva**, [s. l.], 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/physis/v24n1/0103-7331-physis-24-01-00183.pdf> . Acesso em: 05 dez. 2019.

RIQUINHO, Deise Lisboa; HENNINGTON, Élide Azevedo. Sistema integrado de produção do tabaco: saúde, trabalho e condições de vida de trabalhadores rurais no Sul do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 1 - 10, 2016. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/csp/a/RhFwsYSn5cKVgKLCkDZKYjq/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 30 set. 2021.

SACHS, Ignacy. Desenvolvimento sustentável, bio-industrialização descentralizada e novas configurações rural-urbanas: os casos da Índia e do Brasil. *In*: VIEIRA, Paulo Freire; WEBER, Jacques (org.). **Gestão de recursos naturais renováveis e desenvolvimento**. São Paulo: Cortez, 1996.

SAI, Chennakesava; YEOLE, Shivraj. Fused Deposition Modeling - Insights. *In*: **International Conference on Advances in Design & Manufacturing**. National Institute of Technology Tiruchirappalli, 2014. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/269702639\\_Fused\\_Deposition\\_Modeling\\_-\\_Insights](https://www.researchgate.net/publication/269702639_Fused_Deposition_Modeling_-_Insights). Acesso em: 28 mar. 2022.

SANTANA, Leonardo; ALVES, Jorge Lino. Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica , química e mecânica. **Revista Matéria**, [s. l.], v. 23, n. 04, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/dpWDvBJzSXYtzbKnJdDqHVg/?lang=pt>. Acesso em: 18 dez. 2020.

SANTOS, Guillaume dos. **Análise do comportamento mecânico de componentes produzidos por Fabrico por Filamento Fundido**. Orientador: Victor Fernando Santos Neto. 2016. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2016.

Disponível em:

<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/22716/1/An%C3%A1lise%20do%20comportamento%20mec%C3%A2nico%20de%20componentes%20produzidos%20por%20Fabrico%20por%20Filamento%20Fundido.pdf> Acesso em: 17 jul. 2022.

SATYANARAYANA, Kestur, G.. Biodegradable polymer composites based on Brazilian lignocellulosic. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, 2010. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rmat/a/3QxK6rDWHcTvMNsSMN36GQd/?lang=en>. Acesso em: 4 mai. 2022.

SHAKHES, Jalal *et al.* Tobacco residuals as promising lignocellulosic materials for pulp and paper industry. **BioResources**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 4481 - 4493, 2011. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/268359764\\_Tobacco\\_residuals\\_as\\_promising\\_lignocellulosic\\_materials\\_for\\_pulp\\_and\\_paper\\_industry](https://www.researchgate.net/publication/268359764_Tobacco_residuals_as_promising_lignocellulosic_materials_for_pulp_and_paper_industry). Acesso em: 01 mar. 2022.

SILVA, Humberto Sartori Pompeo da. **Desenvolvimento de compósitos**

**poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico . 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM , Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/25437/000752517.pdf?sequence=1>. Acesso em: 16 fev. 2022.

SILVA, Rosana Vilarim da. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. Orientador: Prof. Dr. Dirceu Spinelli . 2003. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, USP, São Carlos, SP, 2003. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-29082003-105440/pt-br.php>. Acesso em: 13 jun. 2022.

SILVA, Rosana Vilarim; AQUINO, Ellen Midiã de. Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 103 - 112, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1177/07316844080270010301>.

Disponível em:

<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/07316844080270010301>. Acesso em: 20 ago 2022.

SILVEIRA, Rogério Leandro Lima da; HERMANN, Elisa. As cidades e a urbanização do Vale do Rio Pardo. *In*: VOGT, Paulo Olegário; SILVEIRA, Rogério Leandro Lima da (org.). **Vale do Rio Pardo: (re)conhecendo a região**. Santa Cruz do Sul: EDUNISC, 2001.

SILVEIRA Rogério Leandro Lima da. A cultura do tabaco na Região Sul do Brasil: dinâmica de produção, organização espacial e características socioeconômicas.

**Geografia Ensino & Pesquisa**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 23–40, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/geografia/article/view/13087>. Acesso em: 18 jul. 2021.

SINDICATO INTERESTADUAL DA INDÚSTRIA DO TABACO. **Sinditabaco**. [S. l.], 2019. Disponível em: <http://www.sinditabaco.com.br/>. Acesso em: 2 nov. 2019.

SOARES, Juliana Breda *et al.* Analysis of the influence of polylactic acid (PLA) colour on FDM 3D printing temperature and part finishing. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 1305 - 1316, 2018. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/328341523\\_Analysis\\_of\\_the\\_influence\\_of\\_polylactic\\_acid\\_PLA\\_colour\\_on\\_FDM\\_3D\\_printing\\_temperature\\_and\\_part\\_finishing](https://www.researchgate.net/publication/328341523_Analysis_of_the_influence_of_polylactic_acid_PLA_colour_on_FDM_3D_printing_temperature_and_part_finishing). Acesso em: 01 mar. 2022.

SONG, Xiaohui *et al.* Fused Deposition Modeling of Poly ( lactic acid ) / Macadamia Composites — Thermal , Mechanical Properties and Scaffolds. **Materials**, v. 13, n. 2, p. 258, 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7014433/>. Acesso em: 03 out. 2021.

SONG, Yichhi *et al.* Measurements of the mechanical response of unidirectional 3D-printed PLA. **Materials and Design**, [s. l.], v. 123, p. 154 - 164, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0264127517302976>. Acesso em: 085 set. 2022.

SOPHANODORN, Karn *et al.* Environmental management and valorization of cultivated tobacco stalks by combined pretreatment for potential bioethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], p. 1 - 11, 2020. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/344238894\\_Environmental\\_management\\_and\\_valorization\\_of\\_cultivated\\_tobacco\\_stalks\\_by\\_combined\\_pretreatment\\_for\\_potential\\_bioethanol\\_production](https://www.researchgate.net/publication/344238894_Environmental_management_and_valorization_of_cultivated_tobacco_stalks_by_combined_pretreatment_for_potential_bioethanol_production). Acesso em: 24 ago. 2022.

SOPHANODORN, Karn *et al.* Thermochemical Pretreatment Method Followed By Enzyme Hydrolysis of Tobacco Stalks for Bioethanol Production. **Global Journal of Science & Engineering**, [s. l.], n. February, p. 6 - 10, 2021. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/349536045\\_THERMOCHEMICAL\\_PRETREATMENT\\_METHOD\\_FOLLOWED\\_BY\\_ENZYME\\_HYDROLYSIS\\_OF\\_TOBACCO\\_STALKS\\_FOR\\_BIOETHANOL\\_PRODUCTION](https://www.researchgate.net/publication/349536045_THERMOCHEMICAL_PRETREATMENT_METHOD_FOLLOWED_BY_ENZYME_HYDROLYSIS_OF_TOBACCO_STALKS_FOR_BIOETHANOL_PRODUCTION). Acesso em: 24 ago. 2022.

SOUZA CRUZ. **Bat Brasil**. Rio de Janeiro: BAT Brasil, [s. d.]. Disponível em: <https://www.batbrasil.com/>. Acesso em: 10 jul. 2019.

SPADOTTO, Claudio; RIBEIRO, Wagner. **Gestão de resíduos na agricultura e agroindústria**. Botucatu: FEPAF, 2006.

SRBINOSKA, Marija *et al.* Tobacco stalks as renewable raw material for agro-industrial. *In: Proceedings of International Symposium for Agriculture and Food*. Skopje: [s. l.], 2012. p. 734 - 741. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/286449637\\_TOBACCO\\_STALKS\\_AS\\_RENEWABLE\\_RAW\\_MATERIAL\\_FOR\\_AGRO-INDUSTRIAL\\_UTILIZATION](https://www.researchgate.net/publication/286449637_TOBACCO_STALKS_AS_RENEWABLE_RAW_MATERIAL_FOR_AGRO-INDUSTRIAL_UTILIZATION). Acesso em: 23 nov. 2019.

ŠTEVULOVA, Nadežda; HOSPODÁROVA, Viola; EŠTOKOVÁ, Adriana. Study of Thermal Analysis of Selected Cellulose Fibres. **GeoScience Engineering**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 18–21, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/315370741\\_Study\\_of\\_Thermal\\_Analysis\\_of\\_Selected\\_Cellulose\\_Fibres](https://www.researchgate.net/publication/315370741_Study_of_Thermal_Analysis_of_Selected_Cellulose_Fibres). Acesso em: 27 jul. 2021.

STOOF, David; PICKERING, Kim; ZHANG, Yuanji. Fused Deposition Modelling of Natural Fibre/Polylactic Acid Composites. **Journal of Composites Science**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 8, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/1/1/8>. Acesso em: 03 out. 2021.

TAO, Yubo *et al.* Development and application of wood flour-filled polylactic acid composite filament for 3d printing. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 339, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28772694/>. Acesso em: 10 mai. 2020.

THOMAS, Douglas S.; GILBERT, Stanley W. Costs and cost effectiveness of additive manufacturing: A literature review and discussion. **NIST special publication**, v. 1176, p. 12, 2014. Disponível em: <https://www.nist.gov/publications/costs-and-cost-effectiveness-additive-manufacturing>. Acesso em: 07 jul. 2021.

TISSERAT, Brent *et al.* 3D printing biocomposites. **Journal of Plastics Research Online 2015 (Society of Plastics Engineers)**, [s. l.], p. 1 - 3, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/323915401\\_3D\\_printing\\_biocomposites](https://www.researchgate.net/publication/323915401_3D_printing_biocomposites). Acesso em: 15 ago. 2020.

TOKORO, Ryoko *et al.* How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 775 - 787, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-007-1994-y>. Acesso em: 02 set. 2021.

TRAN, Thi Nga *et al.* Cocoa Shell Waste Biofilaments for 3D Printing Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 302, n. 11, p. 1 - 10, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201700219>. Acesso em: 04 fev. 2022.

TSOU, Chih Yuan *et al.* Biodegradable composition of poly(lactic acid) from renewable wood flour. **Polymer Science - Series B**, [s. l.], v. 57, n. 5, p. 473 - 480, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/282635557\\_Biodegradable\\_composition\\_of\\_polylactic\\_acid\\_from\\_renewable\\_wood\\_flour](https://www.researchgate.net/publication/282635557_Biodegradable_composition_of_polylactic_acid_from_renewable_wood_flour). Acesso em: 29 jun. 2021.

VAN WIJK, Ad; VAN WIJK, Iris. **3D printing with biomaterials: towards a sustainable and circular economy**. [s. l.]: IOS Press, 2015. E-book (86p.) ISBN: 978-1-61499-486-2. Disponível em: <https://ebooks.iospress.nl/publication/38701>. Acesso em: 10 mar. 2020.

VYAVAHARE, Swapnil *et al.* Fused deposition modelling: a review. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 176 - 201, 2020. Disponível em: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/RPJ-04-2019-0106/full/html>. Acesso em: 16 mar. 2021.

WANG, Xin *et al.* 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 110, p. 442 - 458, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836816321230>. Acesso em: 03 mai. 2022.

WANG, Ya jing; BI, Yu yun; GAO, Chun yu. The assessment and utilization of straw resources in china. **Agricultural Sciences in China**, [s. l.], v. 9, n. 12, p. 1807 - 1815, 2010. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1671-2927\(09\)60279-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1671-2927(09)60279-0). Acesso em: 04 mai. 2022.

WIMMER, Rupert *et al.* 3D printing and wood. **Pro ligno**. [s. l.], v. 11, n. 4, p. 144 - 149, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/286921783\\_3D\\_PRINTING\\_AND\\_WOOD](https://www.researchgate.net/publication/286921783_3D_PRINTING_AND_WOOD). Acesso em: 31 mar. 2022.

YAN, Libo; CHOUW, Nawawi; JAYARAMAN, Krishnan. Flax fibre and its composites - A review. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 56, p. 296–317, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014>. Acesso em: 18 abr. 2021.

YANG, Chuncheng *et al.* 3D printing for continuous fiber reinforced thermoplastic composites: Mechanism and performance. **Rapid Prototyping Journal**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 209 - 215, 2017. Disponível em: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/RPJ-08-2015-0098/full/html>. Acesso em: 30 jul. 2021.

YASUNIWA, Munehisa *et al.* Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 25 - 32, 2003. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/polb.10674>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.10674>. Acesso em: 25 mar. 2020.

YU, Wangwang *et al.* Melt crystallization of PLA/Talc in fused filament fabrication. **Materials and Design**, [s. l.], v. 182, p. 108013, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108013>. Acesso em: 18 set. 2021.

ZHAO, Daxu *et al.* Study on the preparation of bamboo plastic composite intend for additive manufacturing. **Key Engineering Materials**, [s. l.], v. 667, p. 250 - 258, 2016. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.667.250>. Acesso em: 04 mai. 2021.