

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**BRUNNO JOSÉ SILVA DE JESUS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CARBONATO DE  
CÁLCIO (PEAD/CaCO<sub>3</sub>)**

**VOLTA REDONDA**

**2017**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CARBONATO DE  
CÁLCIO (PEAD/CaCO<sub>3</sub>)**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro, na área de processamento e caracterização de materiais, linha de pesquisa em materiais poliméricos.

Aluno: Brunno José Silva de Jesus  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

**VOLTA REDONDA  
2017**

### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

J58d Jesus, Bruno José Silva de  
Desenvolvimento de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com carbonato de cálcio (PEAD/CaCO<sub>3</sub>). / Bruno José Silva de Jesus. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

75 p

Orientador(a): Sérgio Roberto Montoro

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2017

1. Materiais - dissertação. 2. Compósitos de polietileno. 3. Compósitos – CaCO<sub>3</sub>. I. Montoro, Sérgio Roberto. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Aluno: Bruno José Silva de Jesus**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPOSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CARBONATO DE CÁLCIO (PEAD/CaCO<sub>3</sub>)**

Orientador:

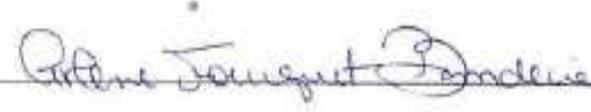
Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

Banca Examinadora



---

Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro



---

Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira



---

Prof. Dr. Wesley Luiz da Silva Assis

Sucesso é o resultado da prática constante de fundamentos e ações vencedoras. Não há nada de milagroso no processo, nem sorte envolvida. Amadores aspiram, profissionais trabalham.

Bill Russell (Um dos maiores jogadores da história da NBA)

## **AGRADECIMENTOS**

Foram tantos os que contribuíram para a realização deste trabalho. Espero me lembrar de todos. A vocês, minha eterna gratidão:

À Deus por tudo,

À meu orientador Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro, por todo apoio, dedicação e principalmente a confiança em mim depositada, acreditando no projeto e em minha capacidade;

À minha família, por ser fonte de constante apoio e amor. Em especial, minha mãe Maria de Lourdes da Silva, minha esposa Danieli Gomes da Silva de Jesus e meus filhos Brenno Gomes de Jesus e Brunna Gomes de Jesus, que sempre me incentivaram e acreditaram;

Aos técnicos dos laboratórios do UniFOA, Luciano Monteiro Rodrigues e Dirceu Hartung de Camargo Coutinho, aos técnicos da UFF e UNESP por ajudarem na viabilidade experimental deste trabalho.

Aos colegas de pesquisas em grupo, Marcio Alves de Lima e Ezequiel de Andrade Silva, por contribuírem por análises de resultados em conjunto com diferentes compósitos.

JESUS, B. J. S. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CARBONATO DE CÁLCIO (PEAD/CaCO<sub>3</sub>)**. 2017. 98f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda. 2017.

## RESUMO

O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos reforçados com minerais tem crescido devido ao aumento da preocupação com o meio ambiente, fruto da necessidade de economia em energia, baixo custo, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com carbonato de cálcio. Para a confecção do compósito foram utilizadas como carga CaCO<sub>3</sub> (A-13), o termoplástico Epolene C-16 como compatibilizante e como matriz o termoplástico PEAD (HC7260LS-L) da BRASKEM. Compatibilizante e carga foram misturadas com o PEAD, as proporções carga de 10%, 20% e 30% e compatibilizante e 0%, 5% e 10% conforme arranjo ortogonal de Taguchi L<sub>4</sub>. As misturas foram injetadas para a confecção de corpos de prova de tração, flexão e impacto. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas dos compósitos. Foi possível demonstrar que a proporção de compatibilizante e de carga mineral influenciou nas propriedades mecânicas, reológicas e térmicas dos compósitos. Dependendo da aplicação solicitada, a adição de carga mineral melhorou as propriedades mecânicas e reológicas comparado à matriz pura e manteve as propriedades térmicas, podendo ser aplicados para o desenvolvimento de um material sustentável, sendo aplicado como exemplo na linha automotiva. Para futuras análises serão estudados resultados de ensaios de dureza e propriedades morfológicas.

**Palavras chaves:** Compósitos, CaCO<sub>3</sub>, PEAD, Taguchi.

JESUS, B. J. S. **DEVELOPMENT HIGH-DENSITY POLYETHYLENE REINFORCED WITH CALCIUM CARBONATE COMPOSITES (HDPE/CaCO<sub>3</sub>)**. 2017. 98f. Dissertation (Professional Master of Materials) - Oswaldo Aranha Campus Três Poços Foundation, University Center of Volta Redonda, Volta Redonda. 2017.

### **ABSTRACT**

The development of polymer composites reinforced with minerals has grown due to increased concern for the environment, due to the need for energy savings, low cost, biodegradability and good mechanical properties. In this work we developed composites of polyethylene of high density reinforced with calcium carbonate. For the confection of the composite were used with load CaCO<sub>3</sub> (A-13), the thermoplastic Epolene C-16 as a compatibilizer and as a matrix the thermoplastic HDPE (HC7260LS-L) of the BRASKEM. Compatibilizer and load were blended with the HDPE, in proportions load of 10%, 20% and 30% and compatibilizer and 0%, 5% and 10% according to Taguchi L<sub>4</sub> orthogonal arrangement. The mixtures were injected into the making of test tensile, flexural and impact. Subsequently, the mechanical, rheological and thermal properties of the composite were evaluated. It was possible to demonstrate that the proportion of the compatibilizer and mineral filler influence on the mechanical, rheological and thermal properties of the composites. Depending on the application requested, the addition of mineral filler improved mechanical and rheological properties compared to the pure matrix and kept thermal properties may be applied to the development of a sustainable material, being applied as an example in the automotive line. For future analyzes will be studied results of tests of hardness and morphological properties.

**KEYWORDS:** Composites, CaCO<sub>3</sub>, HDPE, Taguchi.

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Algumas propriedades dos polietilenos de baixa e alta densidade.....	25
<b>Tabela 2</b> - Informações técnicas polietileno de alta densidade.....	26
<b>Tabela 3</b> - Resultado de ensaios de tração de 2 compósitos .....	31
<b>Tabela 4</b> - Condição de operação para obtenção do MFI de alguns polímeros.....	35
<b>Tabela 5</b> - Condições de corte do extrudado para determinação do MFI (ASTM D 1238) .....	35
<b>Tabela 6</b> - Propriedades de controle da matriz PEAD (Braskem).....	44
<b>Tabela 7</b> - Propriedades Típicas da matriz PEAD.....	45
<b>Tabela 8</b> - Especificações CaCO <sub>3</sub> (BARRAFIL).....	46
<b>Tabela 9</b> - Propriedades Típicas Compatibilizante.....	47
<b>Tabela 10</b> - Fatores de entrada do processo e seus respectivos níveis .....	48
<b>Tabela 11</b> - Arranjos Ortogonais Taguchi .....	49
<b>Tabela 12</b> - Arranjo ortogonal de Taguchi L4 com a inserção da treplica no nível médio .....	50
<b>Tabela 13</b> - Matriz de Experimentos .....	50
<b>Tabela 14</b> - Valores do limite de resistência à tração .....	60
<b>Tabela 15</b> - Valores do limite de resistência à flexão.....	62
<b>Tabela 16</b> - Valores do limite de resistência ao impacto .....	64
<b>Tabela 17</b> - Resultados de Índice de Fluidez (g/10')** .....	66
<b>Tabela 18</b> - Resultados de DSC .....	67
<b>Tabela 19</b> - Resultados de TGA.....	69
<b>Tabela 20</b> - Resultados compilados de tração, flexão e impacto .....	70
<b>Tabela 21</b> - Resultados compilados de fluidez, DSC e TGA.....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Classificação dos materiais compósitos.....	21
<b>Figura 2</b> - Exemplos de etileno e polietileno.....	21
<b>Figura 3</b> - Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno.....	24
<b>Figura 4</b> - Gráfico tensão-deformação.....	30
<b>Figura 5</b> – Representação de dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.....	32
<b>Figura 6</b> - Resultado gráfico de teste de flexão em compósitos PP com casca de marisco e marisco completo.....	33
<b>Figura 7</b> - Variação do volume específico com o aumento da temperatura de um sólido no estado amorfo, cristalino (monocristal) e de um polímero mostrando as temperaturas de transição Tg e Tm .....	38
<b>Figura 8</b> - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino, mostrando a faixa de temperatura em que ocorre a cristalização.....	39
<b>Figura 9</b> - Fluxograma empregado na metodologia deste trabalho. ....	51
<b>Figura 10</b> - Homogeneizador (a) mistura PEAD + CaCO <sub>3</sub> (b) material obtido (c). .	52
<b>Figura 11</b> - Moinho granulador (a) compósito moído(b). ....	52
<b>Figura 12</b> - Máquina Injetora.....	53
<b>Figura 13</b> - Máquina de ensaio mecânico EMIC.....	53
<b>Figura 14</b> - Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638.....	54
<b>Figura 15</b> - Dispositivo usado para o ensaio de flexão. ....	54
<b>Figura 16</b> - Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.....	55
<b>Figura 17</b> - Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy .....	56
<b>Figura 18</b> - Máquina Charpy marca Wolfgang OhstRathenow .....	56
<b>Figura 19</b> - Comportamento dos experimentos no ensaio de tração.....	59
<b>Figura 20</b> - Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEAD puro....	61
<b>Figura 21</b> - Resistência ao impacto dos compósitos e do PEAD puro UniFOA.....	63
<b>Figura 22</b> - Resistência ao impacto dos compósitos e do PEAD puro UFF.....	64
<b>Figura 23</b> - Índice de Fluidez dos compósitos e do PEAD puro.....	65
<b>Figura 24</b> - Comportamento dos experimentos na análise DSC.....	67
<b>Figura 25</b> - Comportamento dos experimentos na análise TGA.....	68

## ÍNDICE DE SIGLAS, SIMBOLOS E ABREVIATURAS

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PEAD – Polietileno de alta densidade

HDPE – *High-density polyethylene* (Polietileno de alta densidade)

PEBD – Polietileno de baixa densidade

LDPE – *low density polyethylene* (Polietileno de baixa densidade)

PVC – Poli (cloreto de vinila)

PTFE – Poli (tetraflúor-etileno)

PMMA – Poli (metacrilato de metila)

POM – Polioximetileno

PC – Policarbonato

PPPM – Copolímero de anidridos ftálico e maleico e glicol propilênico

PR – Resina fenólica

MR – Resina melamínica

PU – Poliuretano

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumínio

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silício

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

RTM (*Resin Transfer Moulding*) – Moldagem por transferência de resina

P – Pressão

T – Temperatura

CP – Compósito

ER – Resina epoxídica

µm – Micrómetro

σ – Tensão de engenharia

ε – Deformação de engenharia

Ø – Diâmetro

PLA – Poli-lactídeo

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de Titâneo

MPa – Mega Pascal  
m/m – Massa por massa  
~ - Aproximadamente  
 $T_m$  - Temperatura de fusão  
 $T_g$  - Temperatura de transição vítrea  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
MO – Microscopia ótica  
O – Oxigênio  
H – Hidrogênio  
C – Carbono  
MFI – Determinação do índice de fluidez  
min – Minutos  
 $T_g$  – Temperatura de transição vítrea  
 $T_m$  – Temperatura de fusão cristalina  
 $T_c$  – Temperatura de cristalização  
TG - Termografia  
DSG - Calorimetria Exploratória Diferencial  
TGA - Termogravimetria  
DMA - Analisador Dinâmico-Mecânico  
ANOVA - Análise de variância  
S – Sinal  
R – Ruído  
MRS - Metodologia de superfície de resposta  
q – Número de componentes da mistura  
g – Grama  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
 $J.m^{-1}$  – Joule por metro  
J – Joule  
°C – Graus Celsius  
°F – Graus Fahrenheit  
% - Percentual  
pH – Potencial de hidrogênio

CaO– Óxido de cálcio

kgf/cm<sup>-2</sup> – Quilograma força por centímetro

J/cm<sup>-2</sup> – Joule por centímetro

E a – Energia absorvida

cm – Centímetro

mm – Milímetro

N – Newton

kg – Quilograma

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>18</b>
<b>3. JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>19</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1 Compósitos poliméricos de alta desempenho com <math>\text{CaCO}_3</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2 Matriz.....</b>	<b>22</b>
<b>4.3 Cargas / reforço.....</b>	<b>26</b>
<b>4.4 Processamento dos compósitos .....</b>	<b>28</b>
<b>4.5 Propriedades .....</b>	<b>29</b>
4.5.1 Mecânicas.....	29
4.5.2 Tração.....	29
4.5.3 Flexão .....	32
4.5.4 Impacto .....	33
4.5.5 Reológicas .....	34
4.5.6 Análises Térmicas.....	36
<b>4.6 Metodologia de Taguchi .....</b>	<b>40</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
<b>5.1 Materiais.....</b>	<b>44</b>
5.1.1 Ficha de dados matriz (PEAD).....	44
5.1.2 Ficha de dados da carga mineral.....	45
5.1.3 Ficha de dados compatibilizante.....	46
<b>5.2 Planejamento experimental .....</b>	<b>47</b>
5.2.1 Definição de parâmetros.....	47
5.2.2 Arranjo ortogonal .....	48

<b>5.3</b>	<b>Obtenção dos compósitos</b> .....	<b>51</b>
<b>5.4</b>	<b>Ensaio mecânico dos materiais compósitos</b> .....	<b>53</b>
5.4.1	Ensaio de tração .....	53
5.4.2	Ensaio de flexão.....	54
5.4.3	Ensaio de impacto.....	55
<b>5.5</b>	<b>Análise reológica dos materiais</b> .....	<b>57</b>
<b>5.6</b>	<b>Análise calorimétrica exploratória diferencial</b> .....	<b>57</b>
<b>5.7</b>	<b>Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>58</b>
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>6.1</b>	<b>Ensaio de tração</b> .....	<b>59</b>
<b>6.2</b>	<b>Ensaio de flexão</b> .....	<b>61</b>
<b>6.3</b>	<b>Ensaio de impacto</b> .....	<b>63</b>
<b>6.4</b>	<b>Ensaio de fluidez</b> .....	<b>65</b>
<b>6.5</b>	<b>Análise calorimétrica exploratória diferencial</b> .....	<b>66</b>
<b>6.6</b>	<b>Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>68</b>
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>72</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Motivos econômicos, competitividade global, preocupação com o meio ambiente e novas necessidades são alguns fatores que contribuíram para os avanços tecnológicos. Com isso parâmetros de sustentabilidade, reciclagem e redução de custos estão relacionadas à substituição de materiais tradicionais por materiais alternativos.

No início do século XX, surgiu um fato que marcou profundamente a história da humanidade. Ficou provado que alguns materiais, produzidos sinteticamente do final do século e que até então como coloides, consistiam na verdade de moléculas gigantescas de átomos de carbono. Esses produtos apresentavam repetições de unidades estruturais em sua longa cadeia principal, e assim foram denominados polímeros. Atualmente, dentre os materiais de engenharia estão incluídos diversos polímeros, plásticos, borrachas e fibras são bem conhecidos e indispensáveis à vida moderna (MANO, 2011).

Os primeiros plásticos sintéticos comercializados sob a forma de artefatos foram PR (Resina fenólica), conhecida como *Bakelite*, em 1910, e mais tarde, na década de 30, PVC (Poli (cloreto de vinila), PMMA (Poli (metacrilato de metila)) e PS (Poliestireno). Na década de 40 surgiram LDPE (*low density polyethylene* (Polietileno de baixa densidade)), PU (Poliuretano) e ER (Resina epoxídica). Na década de 50, apareceram POM (Polioximetileno), HDPE (*High-density polyethylene* (Polietileno de alta densidade)), PP (Polipropileno) e PC (Policarbonato). Nessas décadas ocorreu o grande desenvolvimento da química dos polímeros (MANO, 2001).

Os plásticos (*"plastics"*) industriais mais importantes são todos de origem sintética. Poucos, como o acetato de celulose, são obtidos por modificação química de polímeros naturais, empregados na confecção de artefatos. Os principais polímeros utilizados na moldagem de artefatos plásticos são: HDPE, LDPE, PP, PS, PVC, PTFE (Poli (tetraflúor-etileno)), PMMA, POM, PC, PPM (Copolímero de anidridos ftálico e maleico e glicol propilênico), PR, MR (Resina melamínica), PU (MANO, 2001).

Os materiais compósitos substituíram componentes metálicos principalmente na indústria aeroespacial, aérea, na indústria automotiva, na construção civil e na

indústria de material esportivo. Prevê-se um aumento médio anual de aproximadamente 5% na utilização futura destes materiais. Uma das razões para tal é a sua alta resistência e o seu quociente rigidez/peso (SMITH, 2012).

Os minerais ocupam hoje uma posição de destaque na formulação de compostos termoplásticos. As funções básicas dos minerais evoluíram da simples substituição econômica para estratégia das resinas, intensificada pela crise do petróleo nos anos 70, para funções mais específicas com aprimoramento de propriedades do compósito final (BIZZI, 2003).

Estudos mostram que em compósitos com polímeros, as cargas minerais são usadas devido a várias razões, dentre elas: redução de custo, melhorar o processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e susceptibilidade magnética, além de melhora de propriedades mecânicas, tais como dureza e a resistência ao rasgamento (SAKAHARA, 2012).

Atualmente, compósitos a base de polímero/carga mineral têm sido alvo de grande interesse, tanto nas indústrias quanto em pesquisas acadêmicas, devido à melhora significativa nas propriedades dos materiais quando comparadas com polímeros virgens. As misturas de polietileno de alta densidade com Carbonato de cálcio (PEAD/CaCO<sub>3</sub>) são amplamente usadas para acessórios internos na indústria automotiva (SILVA, A. L. N., *et. al.*, 2013).

## **2.OBJETIVO**

Dentro do contexto apresentado anteriormente, o objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar mecanicamente compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com carbonato de cálcio, para produtos da indústria automotiva.

Tendo como objetivos específicos avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas, reológicas e térmicas aplicando as metodologias de Taguchi

### 3.JUSTIFICATIVA

O trabalho tem como finalidade de obter compósitos para componentes da linha automotiva, utilizando minerais na composição para redução de custos sem perder propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas.

Desta forma, para avaliar o uso de aplicações  $\text{CaCO}_3$  será estudado a viabilidade técnico-científica, aplicabilidade e definição de parâmetros para desenvolver compósitos de PEAD reforçados com  $\text{CaCO}_3$ .

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 4.1 Compósitos poliméricos de alta desempenho com $\text{CaCO}_3$

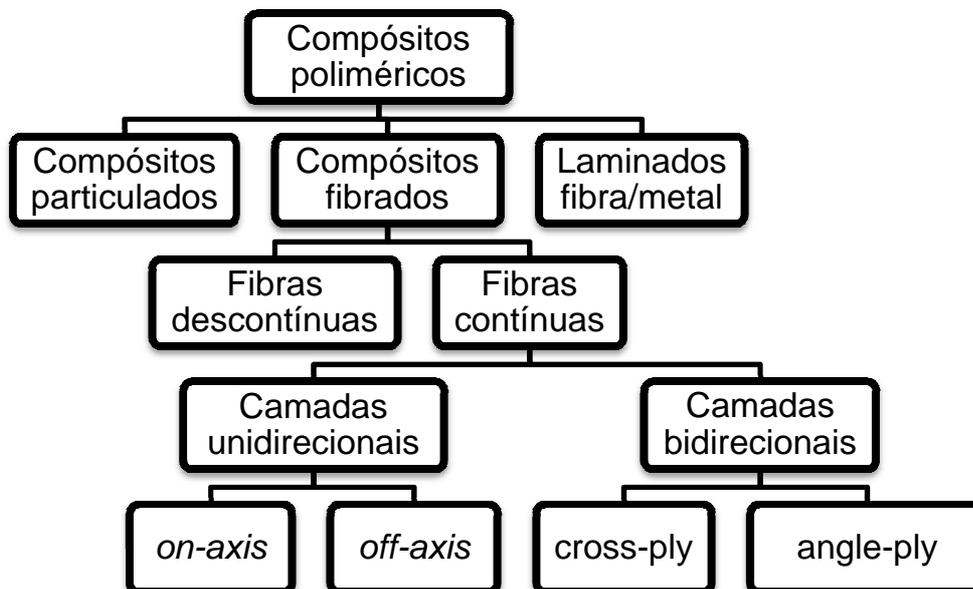
Polímero significa muitos meros, “mero” origina-se da palavra grega meros, que significa parte, um único mero é denominado monômero; o termo polímero criado para significar muitos meros (CALLISTER, 2006).

As moléculas nos polímeros são muito maiores em comparação as moléculas de hidrocarboneto. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações Interatômicas covalentes, na maioria dos casos formam cadeias longas e flexíveis, cuja espinha dorsal é constituída por um cordão de átomos de carbono. Estas moléculas longas são compostas de entidades estruturais denominadas meros, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia (CALLISTER, 2006).

Compósito deriva de composto, ou seja, materiais formados por partes (ou constituintes) diferentes (SMITH, 1998). Para representar a definição atual de compósito ou material compósito, envolvendo aplicações aeroespaciais, náuticas, automotivas e outras áreas técnicas, admite-se que as fases constituintes apresentem nítida diferença nas propriedades físicas e químicas, mostrando uma fase descontínua e uma fase contínua. A fase descontínua comumente são os reforços, enquanto que a fase contínua é denominada de matriz (MARINUCCI, 2011).

Nos materiais compósitos, a resistência é bastante influenciada pela geometria e orientação do reforço, de modo que é conveniente fazer essa classificação baseada nesses aspectos. Os compósitos podem ser formados por elementos de reforço particulado, fibrados ou fibra/metal (MARINUCCI, 2011).

**Figura 1** - Classificação dos materiais compósitos.

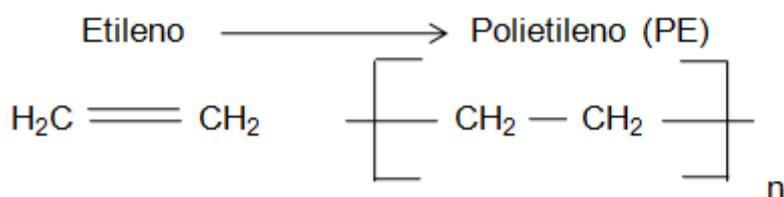


Fonte: (MARINUCCI, 2011).

Os compósitos particulados podem ser esféricos, cúbicos, tetragonais ou de qualquer outra forma regular ou irregular, mas quase sempre equiaxiais (grãos de igual tamanho) (MARINUCCI, 2011).

Polietileno é o polímero formado por polimerização do etileno, conforme figura 2. O etileno é uma molécula de carbono insaturada, uma vez que tem uma ligação dupla de carbono-carbono (SMITH, 1998).

**Figura 2** - Exemplos de etileno e polietileno.



Fonte: (CANEVAROLO, 2010).

Genericamente, há dois tipos de termoplásticos de polietileno usados como matriz: de baixa densidade (LDPE) e de alta densidade (HDPE). O polietileno de baixa densidade tem uma estrutura ramificada, enquanto que o polietileno de alta densidade tem essencialmente uma estrutura em cadeia linear (SMITH, 1998).

As cargas minerais podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas condições físicas (SILVA, 2013).

O Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), componentes de rochas como os calcários, é um mineral muito utilizado como carga em polímeros para aumentar a estabilidade térmica e dimensional, pois diminui o custo de matéria-prima para confecção de peças plásticas. Basicamente há dois tipos de  $\text{CaCO}_3$  disponíveis comercialmente, o natural, aquele retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o precipitado, aquele em que o processo químico é utilizado para fabricação do produto (com etapas de calcinação, hidratação, carbonatação e secagem) (MIGUEL, J. J. P., 2010).

Estudos avaliaram a influência de adição de diferentes tipos de cargas no comportamento de fratura do PP. Nestes trabalhos, nanopartículas de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sílica  $\text{SiO}_2$ , argila (Cloisite 20A) e micropartículas de  $\text{CaCO}_3$  foram estudadas quanto ao seu efeito no comportamento da falha de matriz PP.

Os resultados mostraram que o compósito à base de PP/  $\text{CaCO}_3$  exibiu o melhor comportamento à tração, ou seja, maior ductilidade, mantendo a resistência e a rigidez do PP puro (SILVA, 2013).

A adição de  $\text{CaCO}_3$  ao PP têm a capacidade de promover o aumento da estabilidade dimensional e o módulo de rigidez dos materiais. Adicionalmente, o seu acréscimo tende a melhorar a tenacidade no ponto de fratura, com o aumento do índice de fluidez do PP (MIGUEL, 2010).

## 4.2 Matriz

A matriz é a proporção do compósito com fase contínua, ou seja, o tipo de material empregado no compósito, que nesse trabalho será o PEAD. A figura 3,

mostrando a diferença entre as estruturas das cadeias dos vários tipos de polietileno.

Para definição da melhor matriz a ser empregada, alguns fatores foram considerados relevantes como: tipo de compósito, tipo de reforço, propriedades mecânicas desejadas, disponibilidade dos recursos e utilização do produto.

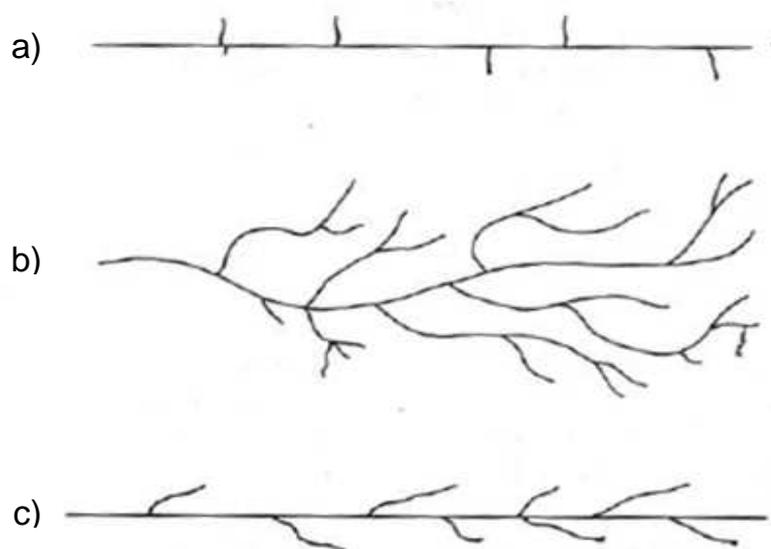
As características das matrizes poliméricas quanto à fusibilidade dos polímeros determinam a técnica de processamento do material, que são classificados em termoplásticos e termofixos. As resinas termofixas mais utilizadas para fabricação de compósitos são as resinas poliéster, epóxi e viniléster (MARINUCCI, 2011).

Os polímeros termofixos ou termorrígidos antes do processamento, na sua maioria, são líquidos, à temperatura abaixo de 50°C, o que propicia a vantagem de serem processados quando ainda líquidos, na temperatura ambiente. Necessitam de baixo investimento nos meios de produção por dispensar equipamentos como injetoras e extrusoras, por exemplo. A solidificação é obtida pela adição de agentes de cura ao polímero, podendo ocorrer também pela ação de temperatura. Apresentam propriedades mecânicas e elásticas superiores aos termoplásticos e exibem uma ótima estabilidade dimensional, além de possuírem excelente resistência ao ataque de produtos químicos (MARINUCCI, 2011).

Polímeros termoplásticos são plásticos que, quando sob um aumento substancial da temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada a solicitação (T e P) se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. São solúveis e possuem cadeia linear ou ramificada. Exemplos; PE, PP, PVC, etc. (CANEVAROLO, 2010).

O polietileno de baixa densidade tem uma estrutura de cadeia ramificada, o que lhe diminui o grau de cristalinidade e a densidade. A estrutura ramificada também faz baixar a resistência mecânica, porque reduz as forças de ligação intermoleculares. Pelo contrário, o PEAD, figura 3, tem poucas ramificações da cadeia principal, com isso as cadeias podem empilhar-se de maneira mais compacta, o que aumenta a cristalinidade e a resistência mecânica (SMITH, 1998).

**Figura 3** - Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno



Fonte: (SMITH, 1998).

(a) alta densidade (b) baixa densidade (c) linear de baixa densidade

A classificação de termoplásticos quanto ao desempenho mecânico do polímero quando usado em um item ou peça pode ser: termoplástico convencional, termoplástico especial, termoplástico de engenharia ou termoplástico de engenharia especial (CANEVAROLO, 2010).

As amostras analisadas nesse trabalho são de compósitos de reforço particulado o material escolhido como matriz para este trabalho foi o polímero termoplástico convencional de polietileno de alta densidade (PEAD), devido suas características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento, por ser reciclável e também por apresentar boa resistência mecânica.

Termoplásticos convencionais são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc. A produção destes termoplásticos somados corresponde a aproximadamente 90% da produção total de polímeros no mundo. Como exemplos, temos as poliolefinas (LDPE, HDPE, PP), o poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC). O PEAD tem na estrutura uma cadeia linear onde as propriedades como resistência a tração, porcentagem de

crystalinidade, densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) superiores ao (PEBD), tabelas 1 e 2, (CANEVAROLO, 2010).

**Tabela 1** - Algumas propriedades dos polietilenos de baixa e alta densidade.

<i>Propriedades</i>	<i>Polietileno de baixa densidade</i>	<i>Polietileno linear de baixa densidade</i>	<i>Polietileno de alta densidade</i>
Densidade, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,92 – 0,93	0,922 – 0,926	0,95-0,96
Resistência à tração, (MPa)	6,2 – 17,3	12,4-20,0	20,0-37,3
Alongamento, (%)	550-600	600-800	20-120
Cristalinidade	65	...	95

Fonte: (SMITH, 1998).

**Tabela 2** - Informações técnicas polietileno de alta densidade.

Monômero	$H_2C = CH_2$ Etileno (gás); p.e.: $-104^\circ C$
Polímero	$-(CH_2 - CH_2)_n$ – Polietileno de alta densidade
Preparação	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poliadição em lama. Monômero, catalisador de Ziegler-Natta, heptano, <math>70^\circ C</math>, 300 psi (2 MPa)</li> <li>• Poliadição em lama. Monômero, óxidos metálicos (cromo, molibdênio), heptano, <math>100^\circ C</math>, 500 psi (4 MPa)</li> <li>• Poliadição em fase gasosa. Monômero, catalisador de Ziegler-Natta, <math>70-105^\circ C</math>, 290 psi (2 MPa).</li> </ul>
Propriedades	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peso molecular: <math>10^5</math>; d: 0,94-0,97; linear</li> <li>• Cristalinidade; até 95%; <math>T_g</math>: <math>-120^\circ C</math>; <math>T_m</math>: <math>135^\circ C</math></li> <li>• Material termoplástico. Propriedades mecânicas moderadas. Resistência química excelente.</li> </ul>
Aplicações	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contentores, Bombonas, Fita-lacre de embalagens. Material hospitalar.</li> </ul>
Nomes comerciais	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eltex, Hostalen, marlex, Petrothene, Polisul.</li> </ul>
No Brasil	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fabricado por Polialden (BA), OPP Poliolefinas (BA), Politeno (BA), Solvay (SP), Ipiranga petroquímica (RS)</li> </ul>
Observações	<ul style="list-style-type: none"> <li>• HDPE é obtido por mecanismo de coordenação aniônica; é linear e com alta cristalinidade.</li> <li>• Polímeros relacionados ao HDPE; Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE); é um copolímero contendo propeno, buteno ou octeno; polietileno linear de altíssimo peso molecular (até <math>5 \times 10^6</math>) (UHMWPE).</li> </ul>

Fonte: (MANO, 1999).

### 4.3 Cargas / reforço

A importância dos compósitos em engenharia deriva do fato de que, ao combinarem-se dois ou mais materiais diferentes se podem obter um material compósito cujas propriedades são superiores, ou melhores, em alguns aspectos, às

propriedades de cada um dos componentes (SMITH, 1998).

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, picadas e na forma de partículas. A disponibilidade de materiais para reforço na forma de partículas é significativamente maior que na forma de fibras, devido ao fato de que a produção de materiais na forma de partículas é mais simples (NETO, 2006).

As cargas são incorporadas aos polímeros como objetivo de modificar suas propriedades ou de reduzir o custo dessas composições. De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como:

- a) Carga inerte ou de enchimento: são partículas sólidas, substancialmente inertes quimicamente, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos;
- b) Carga ativa ou reforçante: propiciam a modificação de propriedades, como por exemplo, o aumento da resistência à tração (WIEBECK, 2005).

As propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos particulados são diretamente influenciadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas e da fração volumétrica destas partículas no compósito (NETO, 2006).

Os principais minerais empregados no carregamento e no reforço de termoplásticos são: os silicatos, carbonatos e óxidos. Os minerais têm a finalidade de alcançar demandas técnico-econômicas, principalmente na área de resistência a temperatura, resistência mecânica e resistência química e a ambientes abrasivos (BIZZI, 2003).

As principais características consideradas no desempenho de uma carga mineral para produção de um compósito são: propriedades mineralógicas (composição química, estrutura cristalina, propriedades ópticas, clivagem e dureza, densidade, brilho, cor e propriedades físico-químicas de superfície), granulometria, área de superfície específica e razão de aspecto (*aspect ratio*) (SAKAHARA, 2012).

Neste trabalho foi utilizado o  $\text{CaCO}_3$  como carga em uma matriz de PEAD. O  $\text{CaCO}_3$  pode ser obtido a partir da exploração de várias fontes, como por exemplo, jazidas de calcita, calcário e mármore. O  $\text{CaCO}_3$  natural é obtido da moagem de um desses materiais, o pó obtido é classificado em peneiras onde são separados os diferentes tamanhos de partículas, onde são preferidos os menores tamanhos de

partículas possíveis. O uso de cargas inorgânicas em poliolefinas tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e também melhorar as propriedades elásticas e dureza. Já foram feitos alguns estudos nesta direção nos últimos anos em sistemas polímero/carga usando  $\text{CaCO}_3$  como carga. Nestes estudos constatou-se que ocorreu uma redução na elongação, nas propriedades de impacto e na taxa de fluidez (GORGA, 2007).

As propriedades físicas de compósitos com carga de  $\text{CaCO}_3$  dependem mais da distribuição do tamanho de partícula da carga do que de seu tratamento superficial. Em contraste, as propriedades reológicas são mais dependentes do tratamento superficial do que da distribuição do tamanho de partícula. Resistência à tração e ao impacto são inversamente proporcionais à porcentagem de carga (WIEBECK, 2005).

#### **4.4 Processamento dos compósitos**

Durante o processamento de compósitos, diferentemente dos materiais metálicos e cerâmicos, a manufatura do material (matriz + (carga ou reforço)) ocorre ao mesmo tempo em que o componente é submetido à moldagem. O estabelecimento do processo adequado para cada moldagem é determinado basicamente pelo tipo de reforço, tipo de matéria-prima e matriz, e pelo tipo e geometria do componente a ser obtido. Os métodos de processos podem ser manuais e automatizados e a moldagem pode ser efetuada em molde aberto ou molde fechado (NETO, 2006).

A granulometria é um importante parâmetro que deve ser considerada no processamento dos compósitos. As cargas minerais utilizadas em compósitos poliméricos apresentam granulometria sempre com dimensões inferiores a 45  $\mu\text{m}$ , sendo que, à medida que a granulometria se torna mais fina, a área de superfície específica da carga mineral aumenta exponencialmente (SAKAHARA, 2012).

A escolha dos equipamentos corretos para processamento é fundamental para as propriedades dos mesmos, pois, durante o processo de mistura entre a carga mineral e o polímero, devido às forças de adesão entre as partículas minerais

e devido a tensão interfacial entre partícula e polímero, a carga pode tender a formar agregados (SAKAHARA, 2012).

As principais técnicas usadas no processamento de polímeros são: extrusão, moldagem por sopro, moldagem por injeção, moldagem por termoformação, calandragem, fiação (*Spinning*), vazamento, moldagem por compressão, moldagem por transferência, moldagem por injeção reativa (RIM, *de reaction injection molding*) e espumas (ASKELAND, 2008).

Neste trabalho foi utilizado para a obtenção dos compósitos misturador termocinético de alta intensidade, pois permitirá excelente distribuição homogênea de minerais dentro da matriz.

## **4.5 Propriedades**

### 4.5.1 Mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas do material são ensaiados corpos-de-prova de placas unidirecionais, obedecendo a geometrias específicas para cada tipo de ensaio. Isso pode diferir, no entanto, de corpos-de-prova que são preparados para controle de qualidade (MARINUCCI, 2011).

A maioria dos materiais poliméricos é caracterizada mecanicamente para observar seu comportamento quando utilizado em aplicações estruturais. Diversos tipos de solicitações mecânicas, tais como tração, flexão, cisalhamento e compressão, são aplicados a estes materiais para observar seu comportamento mecânico (CANEVAROLO, 2007).

### 4.5.2 Tração

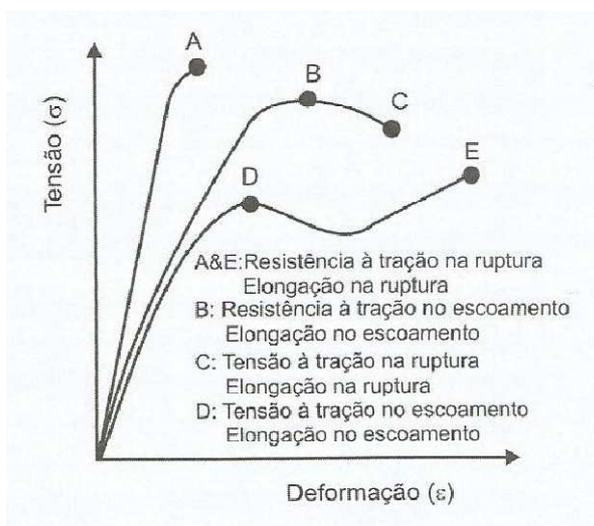
Os ensaios de tração são feitos de acordo com o método ASTM D 638-03. Nos ensaios de tração, os corpos de prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à móvel da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de

direcionamento, enquanto a tensão de tração sustentada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa (CANEVAROLO, 2007).

Um dos testes mecânicos mais comuns de tensão-deformação é realização em *tração*. No teste uma amostra é deformada, usualmente à fratura, com carga de tração que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo de uma amostra. O resultado de um teste de tração é recordado numa carta de formulário contínuo como carga ou força versus alongação (CALLISTER, 2006).

Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de *Young* ou elasticidade, tensão e deformação na ruptura (alongamento) e tenacidade (ZIMMERMANN, 2014), conforme figura 4.

**Figura 4** - Gráfico tensão-deformação



Fonte: (CANEVAROLO, 2007).

Para minimizar que diferenças em fatores de geometria, carga e alongação impactem no resultado da análise, esses são normalizados para os respectivos parâmetros de tensão de engenharia e deformação de engenharia. Tensão de engenharia ( $\sigma$ ) é definida pela correlação:

$$\sigma = F / A_0 \quad (1)$$

F é a carga instantânea aplicada perpendicularmente à seção reta da amostra;

$A_0$  é a área da seção reta original antes que qualquer carga seja aplicada.

Deformação de engenharia ( $\epsilon$ ) é definida de acordo com a relação

$$\epsilon = [(l_i - l_0) / l_0] = \Delta l / l_0 \quad (2)$$

$l_i$  é o comprimento instantâneo

$l_0$  é o comprimento original antes que qualquer carga seja aplicada

$\Delta l$  é a elongação de deformação (CALLISTER, 2006).

Analisando apenas dois compósitos, observou na tabela 3 a boa relação de  $\text{CaCO}_3$  com PEAD, o aumento do resultado de tração foi mais expressivo do que o compósito com fibras naturais.

**Tabela 3** - Resultado de ensaios de tração de 2 compósitos

<b>Matriz</b>	<b>Carga ou Reforço</b>	<b>Teor Carga ou Reforço (% m/m)</b>	<b>Tamanho da partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Resultado (MPa)</b>	<b>% de aumento no resultado de tração de compósito com (carga ou reforço) em relação ao PEAD puro</b>	<b>Fonte</b>
PEAD	$\text{CaCO}_3$ (CARGA)	0	-	$426 \pm 17$	-	(SILVA, A. L. N. <i>et. al.</i> , 2013)
		10	36	$1129 \pm 68$	165,0%	
		10	16	$1102 \pm 57$	158,7%	
PEAD	Fibras naturais* (REFORÇO)	0	-	$15,7 \pm 1.1$	-	(SOUZA, P. S. <i>et. al.</i> , 2011)
		10		$24,1 \pm 0.6$	53,5%	

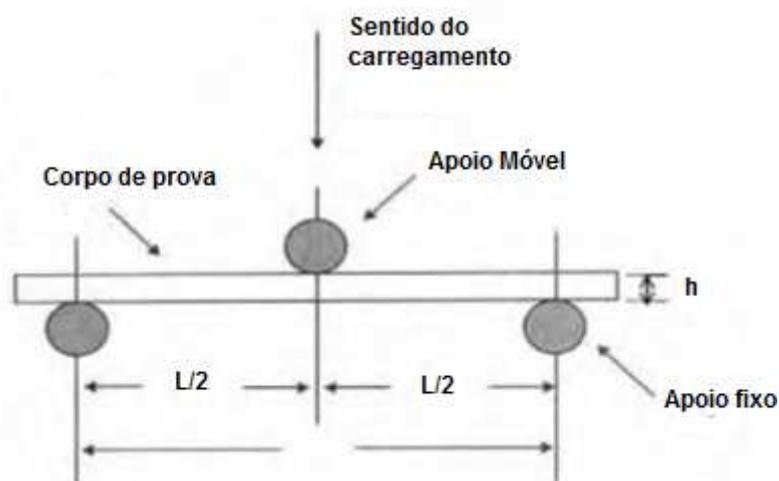
Fonte:((SILVA, A. L. N. *et. al.*, 2013) e (SOUZA, P. S. *et. al.*, 2011)).

\*O resíduo de fibras têxteis utilizados neste estudo foram fabricados e fornecidos por Primarem Juiz de Fora-MG.

#### 4.5.3 Flexão

No ensaio de flexão as propriedades mais interessantes a serem observadas são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão, o qual é encontrado da mesma forma que no ensaio de tração, calculando-se a razão entre tensão e a deformação elástica. No ensaio de flexão a solicitação mecânica maior será na parte externa do corpo de prova que estará sujeito a dobramento no momento da ruptura. Esse ensaio pode ser realizado com carregamento em um sistema de três pontos (Figura 5) ou carregamento com sistema de quatro, o segundo possui uma tensão constante aplicada (CALLISTER Jr., 2006). Os ensaios são descritos nas normas ASTM D790.

**Figura 5** – Representação de dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.



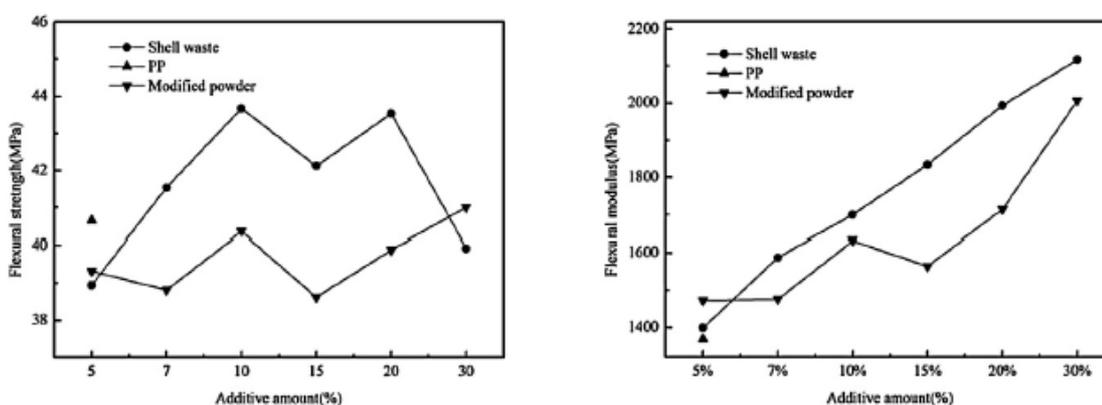
Fonte: (CANEVAROLO Jr., 2007).

Estudos mostraram um bom resultado de flexão comparando compósito de PP com carga de casca de marisco, que contém (~) 95%  $\text{CaCO}_3$  e o marisco completo.

Após a trituração denominamos casca do marisco como casca pura (*Shell waste*) e marisco completo como pó modificado (*Modified powder*).

A figura 6 mostra que houve um aumento global na resistência à flexão de compósitos PP enchidos com pó modificado. Aumentou de 40,65 para 41 MPa com um teor de enchimento de 30%. Já o compósito com carga de casca pura mostrou uma redução na tendência de resistência à flexão, aumentando para 43,67 MPa com teor de 10%, com 30%, a resistência à flexão diminuiu para 39,93 MPa. O módulo de flexão dos compósitos PP cheios de tanto casca pura quanto com pó modificado aumentou quase linearmente, embora a tendência de aumento foi mais significativa para os resíduos de casca pura do que para o pó modificado. Verificou-se que resíduos com um alto teor de  $\text{CaCO}_3$  melhoram as propriedades de flexão de compósitos PP (YAO, Z. T.;2013).

**Figura 6** - Resultado gráfico de teste de flexão em compósitos PP com casca de marisco e marisco completo



Fonte: (YAO, Z. T.; 2013)

#### 4.5.4 Impacto

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para análise de fratura frágil dos materiais. Têm-se dois tipos de ensaios de impacto, *Charpy* / *Izod*. O ensaio de impacto *Charpy* indica a energia necessária para quebrar corpos de prova entalhados sob condições padronizadas. Podem-se usar corpos de prova com entalhes na forma de U ou em V, que serão fixados na horizontal e golpeados por um pêndulo de energia padronizado em joules. A principal vantagem do teste *Charpy* é a simplicidade e o baixo custo e o tamanho reduzido do corpo de

prova. Esse teste é especificado nas normas BS 2782 e ASTM D-256 (CANEVAROLO, 2010).

#### 4.5.5 Reológicas

O procedimento para a determinação do índice de fluidez (MFI) é descrito pela norma ASTM D1238-00. Diz respeito à medida da taxa de fluxo de um polímero através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré-estipuladas de carga, temperatura e posição de um pistão no plastômetro. O peso do polímero extrudado em dez minutos de experimento é o índice de fluidez do polímero (CANEVAROLO, 2010).

Método:

- 1) Verificar se o cilindro está nivelado. Colocar a matriz capilar no cilindro.
- 2) Ajustar para a temperatura, dependendo do polímero, segundo a Tabela 4.4 (ASTM D 1238 – 00).
- 3) Carregar o cilindro de extrusão com a quantia pré-determinada de material, conforme a Tabela 4. Compactar o material com o pistão de carregamento para eliminar o ar. Colocar o pistão de carregamento para eliminar o ar.
- 4) Colocar o pistão de extrusão e esperar a estabilização térmica por aproximadamente 5 min. Colocar o peso sobre o pistão de extrusão segundo a Tabela 4 e iniciar as medidas, coletando o extrudado em intervalos de tempo segundo a Tabela 5, dependendo da taxa de fluxo do material.
- 5) Coletar no mínimo e extrudados para cada amostra de polímero, fazendo quantos carregamentos forem necessários.
- 6) Após resfriamento, pesar o extrudado e calcular o índice de fluidez em g/10min de extrudado (CANEVAROLO, 2010).

**Tabela 4** - Condição de operação para obtenção do MFI de alguns polímeros

<b>Polímero</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Peso total (kg) (pistão + peso morto)</b>
LDPE, HDPE, Poliacetal	190	2,16
PP	230	2,16
PC	300	1,2

Fonte: (CANEVAROLO, 2010)

**Tabela 5** - Condições de corte do extrudado para determinação do MFI (ASTM D 1238)

<b>Faixa de valores do índice de Fluidez (g/10min)</b>	<b>Peso da amostra em cada carregamento (g)</b>	<b>Intervalo de tempo para medida (min)</b>	<b>Fator de obtenção do Índice de Fluidez (multiplicar o peso por)</b>
0,15 a 1	2,5 a 3	6	1,67
1 a 3,5	3 a 5	3	3,33
3,5 a 10	5 a 8	1	10
10 a 25	4 a 8	0,50	20
25 a 50	4 a 8	0,25	40

Fonte: (CANEVAROLO, 2010)

As propriedades reológicas são de vital importância para o processamento de polímero a base de nanocompósitos de  $\text{CaCO}_3$ .

A reometria é uma ferramenta poderosa para a inspeção da microestrutura interna de nanocompósitos de polímero (KARAMIPOUR; 2011).

O comportamento do viscoso é importante em sistemas fabricação porque muitas técnicas de fabricação de compósitos envolvem o fluxo de polímeros fundidos (KARAMIPOUR; 2011).

#### 4.5.6 Análises Térmicas

A análise térmica é um conjunto técnicas que permite medir variações de uma determinada propriedade do polímero, submetendo o material a um programa de aquecimento ou resfriamento, portanto como função da temperatura. Outra condição é aquela em que a temperatura é mantida constante, chamada isoterma, e algum parâmetro é analisado em função do tempo (MARINUCCI, 2011).

De um modo geral, os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes: transição vítrea, fusão cristalina e cristalização:

##### *a) Temperatura de transição vítrea ou $T_g$*

Temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo de  $T_g$  o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como um vidro, por isso  $g$ , do inglês “*glass*”.  $T_g$  trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com o  $T_g$  e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc (CANEVAROLO, 2010).

##### *b) Temperatura de fusão cristalina ou $T_m$*

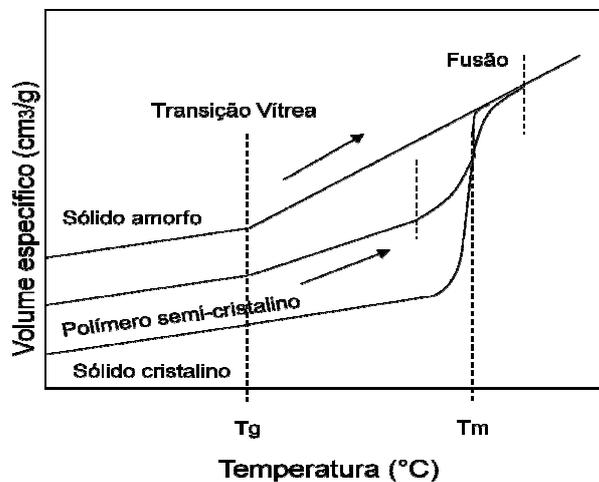
Temperatura de fusão cristalina ou  $T_m$  é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalinos ( $m$  do inglês “*melt*”). Neste ponto, a energia do

sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia, etc (CANEVAROLO, 2010).

A figura 7 mostra de forma esquemática a variação do volume específico de dois sólidos puros, um amorfo e outro cristalino. Iniciando-se a análise do comportamento do sólido amorfo e partindo-se de baixas temperaturas e aumentando-a a uma taxa constante tem-se um aumento gradativo da mobilidade, refletindo-se em uma expansão térmica linear. Ao ultrapassar a  $T_g$  a mobilidade das moléculas aumenta, mantendo a expansão térmica linear, mas com uma taxa (inclinação da curva) maior.

No caso do sólido cristalino o aumento de temperatura, desde valores bem baixos, provoca a expansão térmica da rede cristalina. Este por não possuir fase amorfa não apresentará  $T_g$ , ou seja, o comportamento continua linear até aproximar-se da sua  $T_m$ . Nesta temperatura o nível energético é suficiente para provocar a fusão da rede cristalina. A fusão é acompanhada de um brusco aumento de volume do material o que se reflete em uma grande expansão térmica. Se o sólido é um polímero semi-cristalino deve-se considerar que este possui duas fases presentes: a fase cristalina envolta pela fase amorfa. Assim durante o aquecimento desde temperaturas muito baixas tem-se a expansão térmica das duas fases até atingir a  $T_g$ . Neste ponto a fase amorfa adquire mobilidade e com o contínuo aumento da temperatura mostra uma taxa de expansão maior. Se a temperatura continua a ser aumentada a um dado momento será atingido um nível energético alto suficiente para começar a fundir os cristais. A fusão de cada pequeno cristal provoca um pequeno aumento localizado e instantâneo de volume. Como existem cristais com diferentes tamanhos existe uma faixa de temperatura (e não um valor único como no caso dos sólidos cristalinos puros) onde todos os cristais fundirão, provocando um aumento gradual do volume da amostra (CANEVAROLO, 2010).

**Figura 7** - Variação do volume específico com o aumento da temperatura de um sólido no estado amorfo, cristalino (monocristal) e de um polímero mostrando as temperaturas de transição  $T_g$  e  $T_m$



Fonte: (CANEVAROLO, 2010)

c) *Temperatura de cristalização ou  $T_c$*

Temperatura de cristalização é a temperatura duranteo resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima de  $T_m$ , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida.

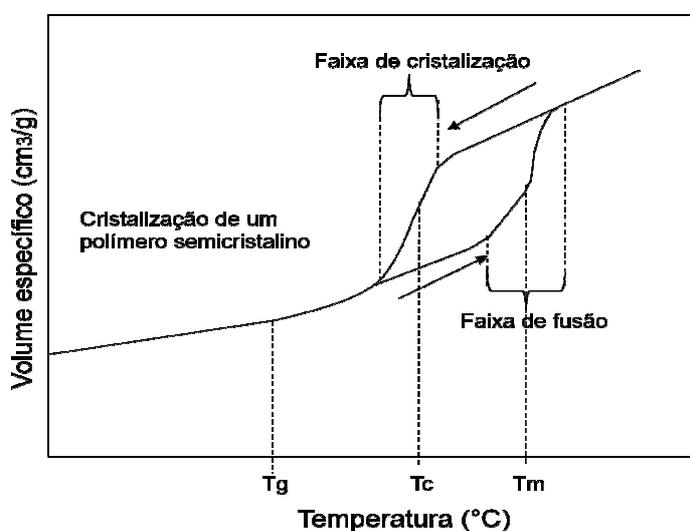
A cristalização pode ocorrer de duas formas:

- ✓ Isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor ( $T_c$ ), estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra.
- ✓ Dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante) e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura.

Na figura 8 a cristalização acontece durante o resfriamento, em temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$ . Como a cristalização acontece em uma faixa de temperatura é comum definir um valor único chamado de temperatura de cristalização  $T_c$ , intermediário nesta faixa. A definição mais usada correspondente à temperatura na qual se tem a máxima taxa de conversão da cristalização, ou seja, o ponto de inflexão da curva de resfriamento na figura 8. Em um termograma de DSC, a  $T_c$  é determinada diretamente a partir da temperatura de pico na curva exotérmica de cristalização (CANEVAROLO,2010).

A Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA) estão entre as principais técnicas utilizadas para análise térmicas para avaliar materiais poliméricos utilizados na fabricação de compósitos (MARINUCCI, 2011).

**Figura 8** - Variação do volume específico durante um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento de um polímero semicristalino, mostrando a faixa de temperatura em que ocorre a cristalização.



Fonte: (CANEVAROLO, 2010)

\*O ponto de inflexão da curva define a temperatura de cristalização  $T_c$ .

#### 4.6 Metodologia de Taguchi

Pode-se dizer que a preocupação com a qualidade no desenvolvimento de produtos intensificou-se a partir do final da década de 50. Para todo ramo de atividade industrial, indicadores de desempenho importantes estão ligados às diversas perdas no ciclo de vida do produto. As perdas que surgem não se limitam em refugos de produção ou desperdícios diversos ao longo de um processo. Elas podem estar enraizadas no início do desenvolvimento do produto e expandir-se por retrabalhos e revisões de projeto ao longo de outras fases. Dessa forma, ganham importância estratégias que levem ao desenvolvimento e fabricação de produtos uniformes e que, ao mesmo tempo, possam atender os requisitos do cliente e reduzir custos (SOUZA, *et. al.*; 2014).

A visão de robustez foi desenvolvida por Genichi Taguchi. Engenheiro e estatístico, Taguchi iniciou seus estudos no ramo têxtil com o objetivo inicial de criar e desenvolver quimonos em uma empresa de sua família. No período que se segue à segunda guerra mundial adquiriu grande experiência ao contribuir nos ramos da saúde e telefonia. Após anos no desenvolvimento de métodos para aumento da qualidade, Taguchi tornou-se professor e passou a palestrar nos Estados Unidos, abordando sempre o desdobramento das características de qualidade do produto já na sua fase de projeto. A ideia central de Taguchi aborda todo o ciclo de produção de um produto ou tecnologia, cujo critério chave para redução de perdas está na redução da variância estatística em relação aos seus requisitos ou objetivos já fixados (SOUZA; 2014).

Taguchi dividiu as estratégias da engenharia de qualidade em três fases: projeto do sistema, projeto dos parâmetros e projeto da tolerância. Para o projeto do sistema, devem-se determinar as configurações do produto ou processo para garantir um bom resultado. Para a fase de projetos dos parâmetros, aplica-se o que se tem por conhecimento como método de Taguchi, usado para melhorar o desenvolvimento do processo por meio do ajuste dos níveis dos fatores, controlando-se os ruídos para obter um produto final de maior qualidade ou diminuir os custos de produção e, por último, para o projeto da tolerância, o objetivo é determinar um limite para o qual as características dos níveis dos fatores mantêm a

variabilidade do processo aceitável, ou seja, dentro do esperado pelos clientes e para as empresas em termos de custo (MONTORO, 2014).

O método Taguchi é baseado no planejamento de experiências, usando as matrizes ortogonais de Taguchi, e na análise estatística de dados. Oferece um meio simples e racional de análise e otimização de sistemas complexos. Existem duas abordagens de análise de dados com a finalidade de determinar os níveis ótimos dos parâmetros e a sua influência no processo: a primeira é a análise média (determinação dos efeitos principais e interações) e análise da variância (ANOVA), a segunda é semelhante, mas trata as respostas em termos de razão sinal/ruído (S/N) (SILVA, 2013).

#### *Arranjo ortogonal*

Taguchi desenvolveu um tipo de matriz especial que pode ser utilizado em várias situações. Essas matrizes são denominadas arranjos ortogonais. A importância da utilização do arranjo ortogonal consiste na habilidade de avaliar vários fatores com um número mínimo de testes.

A escolha da matriz ortogonal de Taguchi que melhor se ajusta ao problema depende do número de fatores que se deseja investigar, dos níveis dos fatores e da quantidade de experimentos que se pretende realizar, conforme a disponibilidade de tempo e custo. Os arranjos ortogonais com dois níveis são denominados L<sub>4</sub>, L<sub>8</sub>, L<sub>12</sub>, L<sub>16</sub> e L<sub>32</sub>, com três níveis podem ser L<sub>9</sub>, L<sub>18</sub> e L<sub>27</sub>. O número na designação do arranjo indica quantos ensaios serão necessários, por exemplo, L<sub>16</sub> possui 16 ensaios (MONTORO, 2014).

#### *Fatores de Controle e de Ruído*

Segundo Ross (1991), as melhorias das características de um produto e do seu processo se dão quando fatores que contribuem para a variação do resultado final são minimizados de forma eficaz. Esses fatores são classificados em dois tipos: os Fatores de Controle e os Fatores de Ruído. Fatores de controle são aqueles em que há liberdade de especificar e/ou alterar suas características. Para cada um

desses fatores há a possibilidade de obter múltiplos valores, os quais são chamados de níveis (ex. a espessura de uma chapa, que pode assumir como níveis 3, 4 ou 5 mm). Já para os Fatores de Ruído não há liberdade de se especificar e/ou controlar suas características, podendo, entretanto, influenciar no desempenho do sistema. Assim, resultam em uma variabilidade (perturbação) na função do produto e/ou do processo. Alguns exemplos de fatores de ruído são temperatura, umidade do ar, frequência/severidade de uso, variação de propriedades dos materiais utilizados, corrosão, desgaste, etc. (SOUZA, 2014).

A razão entre o sinal (S) e o ruído (R) é a função objetiva empregada no método Taguchi. O uso da razão S/R obtendo o melhor ajuste que minimize a sensibilidade ao ruído para um dado valor médio de um parâmetro estudado, tem a vantagem desde ajuste também ser validado para outro valor médio do parâmetro.

Os parâmetros de controle que contribuem na redução de variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados observando o quanto da variação aparece como resposta. A metodologia Taguchi idealiza uma transformação dos dados da repetição em outro valor, que representa a variação da medição existente. A função objetiva para ser maximizada, nas resoluções dos problemas estatísticos de projeto de processo/produto, tem que ser escolhida corretamente. As diversas relações S/R disponíveis, de acordo com o tipo de características são (FARIA, 2012):

$$\text{Menor é melhor:} \quad \frac{S}{R} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} \quad (3)$$

$$\text{Nominal é melhor:} \quad \frac{S}{R} = 10 \log \frac{y^{-2}}{s^2} \quad (4)$$

$$\text{Maior é melhor:} \quad \frac{S}{R} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (5)$$

onde:

$n$  = número de repetições no ensaio;

$y$  = média das observações;

$s$  = variância das observações.

### *Análise de variância (ANOVA)*

Com o objetivo de complementar a resposta do estudo, obtendo-se a melhor combinação dos parâmetros, toda a análise de efeito dos fatores é realizada através da análise de variância (ANOVA), que verifica se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente, identificando quais fatores são os principais responsáveis pela variação da relação sinal/ruído. A ANOVA é uma ferramenta estatística que auxilia na tomada de decisão, verificando a significância das variáveis experimentadas. Basicamente, aplica-se o teste da distribuição “F” de *Snedecor-Fisher* para analisar cada fator. A distribuição “F” de *Snedecor* é uma ferramenta estatística que auxilia na determinação dos fatores que são significantes no processo, através da comparação da variância “dentro” dos tratamentos com a variância obtida “entre” estes. Se a razão do fator do experimento é muito maior que o valor padrão do “F” de *Snedecor*, logo o fator correspondente exerce efeito significativo no processo.

Portanto, o método proposto por Genichi Taguchi é baseado na análise da variância (ANOVA), envolvendo o conceito de Sinal/Ruído e escolha do arranjo ortogonal adequado para delineamento do experimento. Trata-se do modelo robusto de Taguchi, que faz com que as empresas aumentem a qualidade de seus produtos e processos, tornando-se competitivas no mercado (MONTORO, 2014).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi realizada para avaliar a viabilidade técnico-científica da proposta.

### 5.1 Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas como carga  $\text{CaCO}_3$ (A-13), o termoplástico Epolene C-16 como compatibilizante e como matriz o termoplástico PEAD (HC7260LS-L) da BRASKEM. Todos os insumos foram doados pelo UniFOA.

#### 5.1.1 Ficha de dados matriz (PEAD)

Descrição: O HC7260LS-L é um PEAD, desenvolvido para a moldagem por injeção que apresenta alta dureza e rigidez, além de baixa tendência a empenamento. Esta resina tem aditivos contra a ação da radiação ultravioleta.

Aplicação: Recipientes industriais, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, brinquedos, tampas, paletes, caixas para garrafas de bebidas.

Processo: Moldagem por injeção.

Propriedades de Controle conforme tabela 6.

**Tabela 6** - Propriedades de controle da matriz PEAD (Braskem).

Propriedades	Métodos ASTM	Unid.	Valor
Índice de Fuidez (190/2.16)	D 1238	g/10 min	7,2
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,959

Fonte: Braskem.

Propriedades Típicas: Propriedades de placa (a), conforme tabela 7

**Tabela 7** - Propriedades Típicas da matriz PEAD

<b>Propriedades</b>	<b>Métodos ASTM</b>	<b>Unid.</b>	<b>Valor</b>
Tensão de Escoamento	D 638	MPa	30
Tensão de Escoamento ao Alongamento	D 638	%	7.5
Módulo de Flexão - 1% Secante	D 790	Mpa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Entalhado Izod	D 256	J/m	35
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental (b)	D 1693	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	126
Temperatura de deflexão sob carga a 0,455 MPa	D 648	°C	76

Fonte: (Braskem)

(a) Preparado a partir de tipo de teste moldados por compressão folha feita de acordo com a norma ASTM D 4703.

(b) Moldado por compressão de 2 mm, 0,3 mm-placas entalhadas; 100% de Igepal; 50°C

### 5.1.2 Ficha de dados da carga mineral

Descrição: A 13 é uma dispersão de Carbonato de Cálcio Precipitado, de alta alvura, aragonítico e de distribuição granulométrica controlada.

Aplicações: Excelente pigmento para *filler*, conferindo alvura e opacidade aopapel ponteira e *off set*.

Especificações conforme tabela 8.

**Tabela 8** - Especificações  $\text{CaCO}_3$  (BARRAFIL).

Teor de Sólidos	17 a 22 %
Alcalinidade em CaO	< 0,009 %
PSD D 97	2,70 a 4,35 $\mu\text{m}$
PSD D 50	1,20 a 1,52 $\mu\text{m}$
PSD <1 $\mu\text{m}$	21 a 40 %
Cloro resídua	15 a 16 ppm
Alvura (ISO)	96,2 a 98,0
pH tal qual	7,2 a 7,6
Morfologia calcítica	60 a 100 %
Fonte: BARRAFIL.	

### 5.1.3 Ficha de dados compatibilizante

**Descrição:** Epolene C-16 é um PEBD modificado com ramificada anidrido maleico. É útil como um polímero de base para os adesivos e revestimentos, dispersões de concentrado de cor, e as aplicações que requerem compatibilidade com poliamida. Os revestimentos produzidos com Epolene C-16 exibem alto brilho, baixas taxas de transmissão de vapor de umidade, graxa resistência e boa capacidade de selagem térmica. Em adesivos *hot melt*, a modificação anidrido maleico permite uma aderência melhorada, maior tolerância de enchimento, as capacidades mais amplas, e melhorou o envelhecimento das propriedades.

**Principais Atributos:** Melhora a cera de parafina nas propriedades de revestimento, como brilho e resistência graxa e excelente estabilidade térmica o anidrido maleico enxertado PE fornece funcionalidade com médio peso molecular.

**Aplicações / Usos:** Automotiva, construção, embalagens e etc.

**Tabela 9** - Propriedades Típicas Compatibilizante

<b>Propriedades</b>	<b>Métodos ASTM</b>	<b>Unid.</b>	<b>Valor</b>
Tipo de Polímero		Ma-PE	
Número de ácido (mg de KOH / g)		2	
Ponto de amolecimento Mettler	ASTM D 6090	°C	104
Penetração Dureza (a)	ASTM D 5	dmm	3
Viscosidade, Brookfield			
125 °C (257 °F)			16,650 cP
190°C (374°F)			2,850 cP
Peso molecular (b)			26,000

Fonte: (Westlake)

(a) Agulha sob 100 g de carga para 5s a 25°C, décim os de milímetro

(b) Peso molecular medido através Cromatografia de Permeação em Gel (CPG), utilizando padrões de poliestireno

## 5.2 Planejamento experimental

Neste trabalho foi utilizada uma matriz otimizada de experimentos obtida por meio da aplicação da metodologia de Taguchi, objetivando definir a melhor composição com os materiais do estudo. A primeira etapa foi definir os parâmetros, escolhendo os fatores, assim como seus respectivos níveis e variáveis. Em seguida, foi preciso definir o arranjo ortogonal mais adequado para as condições já estabelecidas, e com isso, confeccionar os compósitos.

### 5.2.1 Definição de parâmetros

A definição dos parâmetros para a realização dos ensaios foi estabelecida, principalmente, em relação às informações contidas nas fichas técnicas dos materiais, baseando-se nos conceitos sobre o processo injeção de materiais termoplásticos e aos estudos já realizados pela comunidade científica, por meio da consulta de trabalhos já publicados na literatura.

Após o estudo realizado, foram selecionados dois fatores: teor de  $\text{CaCO}_3$  (%) e teor de compatibilizante (%), tabela 10.

**Tabela 10** - Fatores de entrada do processo e seus respectivos níveis

<b>Fatores</b>	<b>Nível Baixo (- )</b>	<b>Nível (0)</b>	<b>Médio</b>	<b>Nível (+)</b>	<b>Alto</b>
<b>A:</b> Teor de $\text{CaCO}_3$ (%)	10		20		30
<b>B:</b> Teor de Compatibilizante (%)	0		5		10

Fonte: do autor, 2017.

### 5.2.2 Arranjo ortogonal

Definidos os fatores de controle, o passo seguinte consistiu na construção da matriz de experimentos para os fatores de controle e ruído, que foi selecionada adequadamente entre os arranjos ortogonais padrão de Taguchi Tabela 11.

Considerando a quantidade de fatores e de seus níveis, com a intenção de analisar possíveis interações, foi selecionado o arranjo ortogonal de Taguchi  $L_4$ . Com este arranjo foi possível analisar até três fatores com dois níveis.

Tabela 11 - Arranjos Ortogonais Taguchi

Arranjo Ortogonal	Números de Experimentos	Números de Fatores	Número máximo de colunas na matriz			
			2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis
L4	4	3	3	-	-	-
L8	8	7	7	-	-	-
L9	9	4	-	4	-	-
L12	12	11	11	-	-	-
L16	16	15	15	-	-	-
L'16	16	5	-	-	5	-
L18	18	8	1	7	-	-
L25	25	6	-	-	-	6
L27	27	13	-	13	-	-
L32	32	31	31	-	-	-
L'32	32	10	1	-	9	-
L36	36	23	11	12	-	-
L'36	36	16	3	13	-	-
L50	50	12	1	-	-	11
L54	54	26	1	25	-	-
L64	64	63	63	-	-	-
L'64	64	21	-	-	21	-
L81	81	40	-	40	-	-

Fonte: (MONTORO; 2014)

A Tabela 12 apresenta o arranjo ortogonal de Taguchi L4 com a inserção da treplica no nível médio.

**Tabela 12** - Arranjo ortogonal de Taguchi L4 com a inserção da treplica no nível médio

<b>EXPERIMENTOS</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: (MONTORO; 2014)

A Tabela 13 mostra a matriz experimental para o planejamento fatorial. Os experimentos foram realizados aleatoriamente, com o objeto de se evitar possíveis erros sistemáticos. E o erro experimental do planejamento foi obtido através da média e desvio padrão dos pontos centrais que foram repetidos (triplicata no nível médio).

**Tabela 13** - Matriz de Experimentos

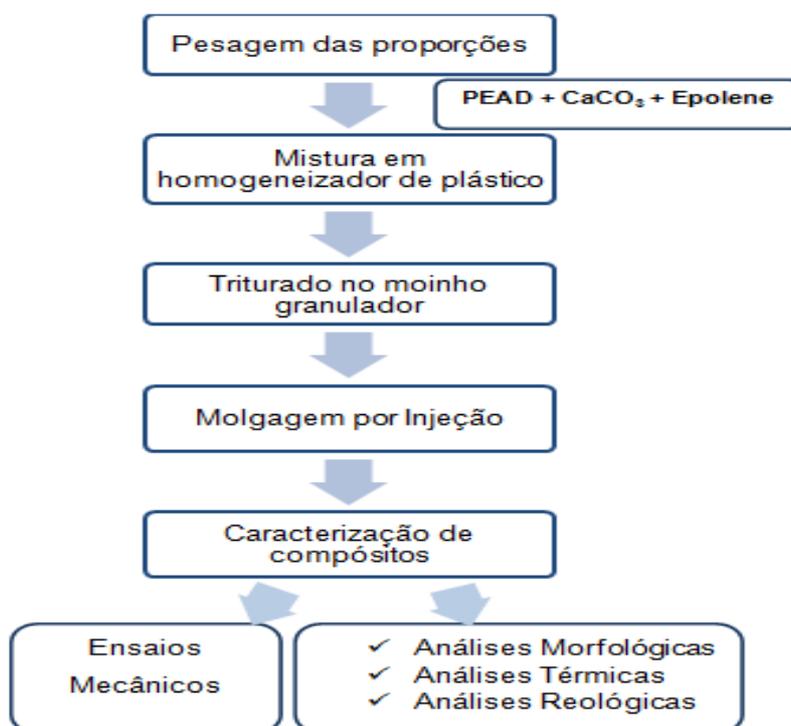
<b>Experimentos</b>	<b>Cargas (%)</b>	<b>Compatibilizante (%)</b>	<b>Matriz (%)</b>
1	10	0	90
2	10	10	80
3	30	0	70
4	30	10	60
5	20	5	75
6	20	5	75
7	20	5	75

Fonte: do autor, 2017.

### 5.3 Obtenção dos compósitos

Os compósitos foram processados em um homogeneizador para polímeros (*Dryser*), locado no Laboratório de Processos de Polímeros do UniFOA (Prédio 12). O processo completo de obtenção dos compósitos foi feito conforme mostrado no fluxograma da Figura 09.

**Figura 9** - Fluxograma empregado na metodologia deste trabalho.



Fonte: do autor, 2017.

Inicialmente a carga, o compatibilizante e a matriz foram pesados conforme percentual de cada experimento. Após mistura entre carga, compatibilizante e matriz no homogeneizador “*Dryser*” (Figura 10), o material foi moído em moinho granulador, locado no Laboratório de Processos de Polímeros do UniFOA (Prédio 12) (Figura 11).

**Figura 10** - Homogeneizador (a) mistura PEAD + CaCO<sub>3</sub> (b) material obtido (c).



(a)

(b)

(c)

Fonte: do autor, 2017.

**Figura 11** - Moinho granulador (a) compósito moído(b).



(a)

(b)

Fonte: do autor, 2017.

Os compósitos moídos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP (Figura 12), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA).

**Figura 12 - Máquina Injetora**



Fonte: do autor, 2017.

## **5.4 Ensaios mecânicos dos materiais compósitos**

### **5.4.1 Ensaios de tração**

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, em um equipamento da marca EMIC (Figura 13), com célula de carga de 50 kN.

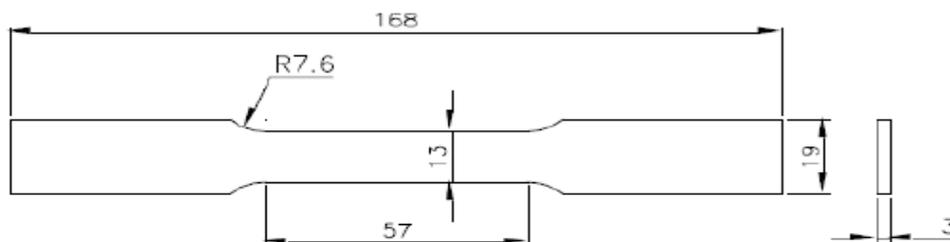
**Figura 13 - Máquina de ensaio mecânico EMIC.**



Fonte: do autor, 2017.

Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03. O formato e as dimensões em milímetros dos corpos de prova utilizados estão indicados na Figura 14.

**Figura 14-** Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638.

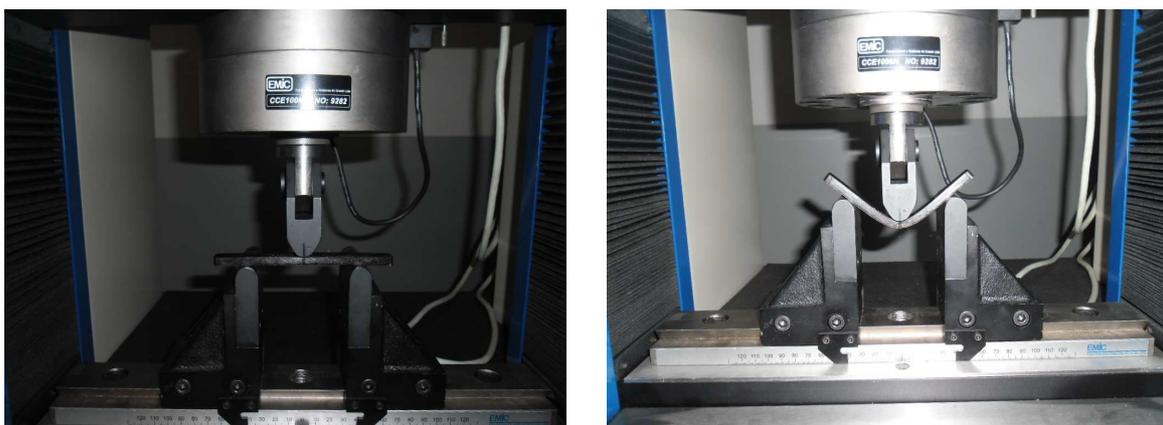


Fonte: (GUEDES 2015).

#### 5.4.2 Ensaio de flexão

Nos ensaios de flexão foi utilizado também um equipamento da marca EMIC (Figura 15), disponível no Laboratório de Ensaio Mecânico do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.

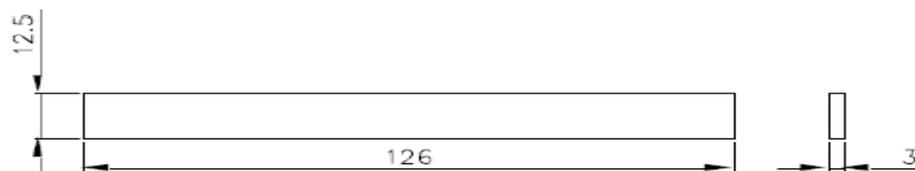
**Figura 15 -** Dispositivo usado para o ensaio de flexão.



Fonte: do autor, 2017.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D 790 – 03 conforme evidenciado na Figura 16.

**Figura 16** - Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790.



Fonte: (GUEDES 2015)

Foram utilizadas a razão  $L/d$  (onde  $L$  = distância entre apoios) igual a 16, velocidade de ensaio de 1,4 mm/min, com célula de carga de 5 kN. Para o cálculo da tensão de flexão (MPa) foi utilizada a Equação 7.

$$\text{Resistência à flexão} = 3PL / 2bd^2 \quad (7)$$

Sendo  $P$  a carga em Newton,  $L$  a distância entre os apoios,  $b$  a largura do corpo de prova e  $d$  é a espessura do corpo de provas em milímetros. As propriedades mecânicas de resistência à flexão e o módulo elástico foram avaliadas.

#### 5.4.3 Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em 2 laboratórios.

Laboratório de Resistência dos Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda, utilizando uma máquina PANTEC PS- 30 do tipo Charpy (Figura 17).

**Figura 17** - Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy



Fonte: do autor, 2017.

E no laboratório de ensaios mecânicos da Universidade Federal Fluminense – UFF, campus Vila, Volta Redonda, utilizando a máquina de ensaios de impacto, da marca *Wolfgang OhstRathenow*. O ensaio realizado foi do tipo *Charpy* utilizando um pêndulo de 4J, figura 18.

**Figura 18** - Máquina Charpy marca Wolfgang OhstRathenow



Fonte: do autor, 2017.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 6110 – 06 CDP's com 12 mm de largura, 55 mm de comprimento e 6 mm de espessura, usando a máquina de impacto com capacidade de 300 J e um pêndulo com massa de 20 Kg. Foram avaliadas a energia absorvida ao impacto e a resistência.

## 5.5 Análise reológica dos materiais

Os ensaios para a determinação dos índices de fluidez foram realizados utilizando-se um equipamento para ensaios de índice de fluidez marca DSM, modelo MI-3, locado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A pesagem das amostras foi realizada utilizando-se uma balança analítica marca *Shimadzu*, modelo AX 200. O ensaio de índice de fluidez foi realizado conforme diretrizes gerais da Norma ASTM D 1238:2013, “*Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*”, método A. Foi utilizada a temperatura de 190°C e peso de 2,160 kg, com tempo de corte de 30 s.

## 5.6 Análise calorimétrica exploratória diferencial

As análises por calorimetria diferencial dos compósitos foram feitas, sob condições dinâmicas, para determinar a variação da temperatura de fusão em relação ao compósito puro e após a adição de compatibilizante e/ou carga.

Os ensaios foram feitos em um equipamento PerkinElmer Ltda. Modelo DSC 8000 com *software* Pyres v. 11.10492, disponível no laboratório de Análises Térmicas da UNESP de Guaratinguetá, sob as seguintes condições:

- Faixa de temperatura: -60 à 300°C
- Taxa de aquecimento: 20°C/min
- Taxa de resfriamento: 50°C/min
- Atmosfera: Nitrogênio
- Fluxo gasoso: 20 ml/min
- Massa da amostra: 10mg
- Recipiente de amostra: alumínio

Esta técnica avalia a diferença de energia fornecida à uma substância e a um material de referência (panela vazia), em função da temperatura ou tempo, quando ambos são submetidos à uma programação controlada de temperatura. A avaliação se deu, de acordo com a norma ASTM D 3418, onde são medidos os picos, endo e

exotérmicos presentes na curva, bem como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) quando a mesma ocorre.

## 5.7 Termogravimetria (TGA)

Estes ensaios foram realizados no laboratório de Análises Térmicas da UNESP-Feg num equipamento marca SII Nanotechnology INC, série EXSTAR 6000, modelo TG/DTA 62000 sob as seguintes condições:

- Faixa de aquecimento: 30 à 600°C
- Taxa de aquecimento: 10°C/min
- Atmosfera: Nitrogênio
- Fluxo gasoso: 100 ml/min
- Recipiente de amostra: platina

Este teste visa avaliar a variação de massa do PEAD puro, bem como as variações ocorridas nos compósitos estudados.

As avaliações foram feitas de acordo com a norma ASTM E2550 e o equipamento antes do uso foi ajustado e calibrado de acordo com as recomendações do fornecedor.

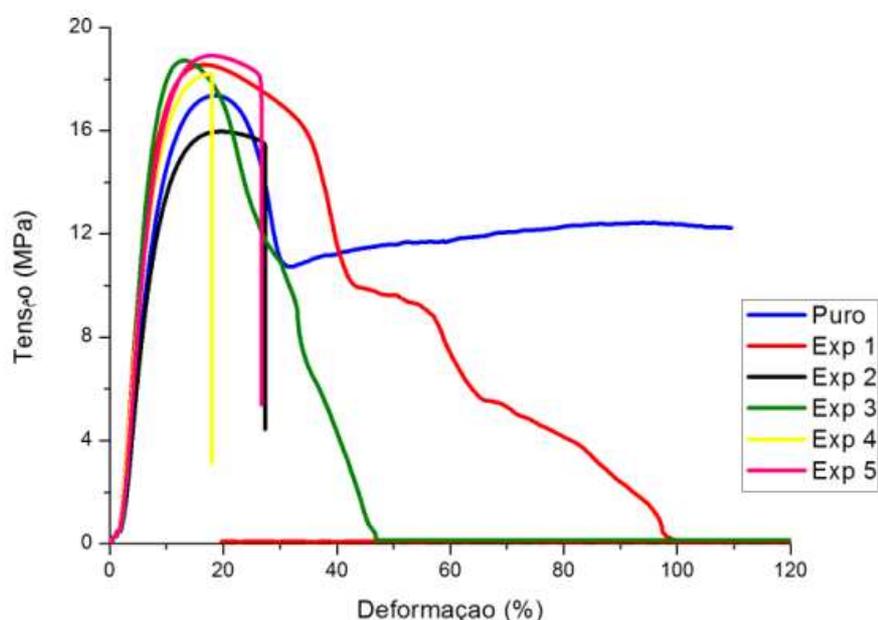
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Ensaios de tração

As Figuras 26 a 33 em anexo, apresentam as curvas Tensão x Deformação para o PEAD e seus compósitos, de forma a ilustrar o comportamento mecânico dos compósitos, que foram semelhantes para todas as amostras. No entanto, observou-se que com o maior teor de  $\text{CaCO}_3$  na matriz de PEAD com a inclusão de compatibilizante houve uma redução da deformação dos compósitos (Figura 29).

Analisando as curvas da Figura 19 foi possível observar o comportamento característico de um material plástico, apresentando deformação elástica inicial seguida por escoamento além de uma região de deformação plástica.

**Figura 19** - Comportamento dos experimentos no ensaio de tração



Fonte: do autor, 2017.

O teor de  $\text{CaCO}_3$  inserido na matriz polimérica de PEAD alterou a deformação do material até a tensão máxima provocando uma redução em torno de 2% na

tensão de escoamento do material. Este fato foi associado ao fato de que a carga promoveu uma redução da ductilidade do material. O efeito da adição de  $\text{CaCO}_3$  pode ser observado no gráfico da Figura 51 e através das propriedades mecânicas do PEAD e dos compósitos, obtidas a partir do ensaio de tração, apresentadas na Tabela 14, respectivamente.

A Tabela 14 mostra os valores do limite de resistência à tração, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de carga.

**Tabela 14** - Valores do limite de resistência à tração

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Escoamento (MPa)</b>	<b>Limite de resistência à tração (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
PEAD	10,32 ± 0,76	17,77 ± 0,49	140,1 ± 5,9
Experimento 1	10,17 ± 0,23	17,65 ± 1,30	163,9 ± 39,2
Experimento 2	8,19 ± 0,15	15,80 ± 0,56	141,7 ± 3,9
Experimento 3	12,01 ± 0,71	19,20 ± 0,84	217,1 ± 16,0
Experimento 4	9,77 ± 0,32	17,99 ± 0,37	172,4 ± 7,2
Experimento 5	11,10 ± 1,41	18,79 ± 0,46	157,7 ± 33,5
Experimento 6	9,98 ± 0,18	18,26 ± 0,66	169,5 ± 7,4
Experimento 7	9,40 ± 0,20	17,45 ± 0,67	153,2 ± 9,63

Fonte: do autor, 2017.

Analisando-se os dados da Tabela 15 observou-se que a resistência à tração dos compósitos aumentou a partir de 20% de carga quando comparada ao PEAD puro. Além disso, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de  $\text{CaCO}_3$ , com destaque para o experimento 3. Essa diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela boa interação carga/ matriz, sendo que o experimento 3 teve 0% de compatibilizante. Desta forma, para este tipo de solicitação mecânica os compósitos de PEAD reforçado com 30% de  $\text{CaCO}_3$  foi o que apresentou melhor desempenho. A melhora no comportamento também foi evidenciada por SILVA e colaboradores (2013) ao avaliar as propriedades

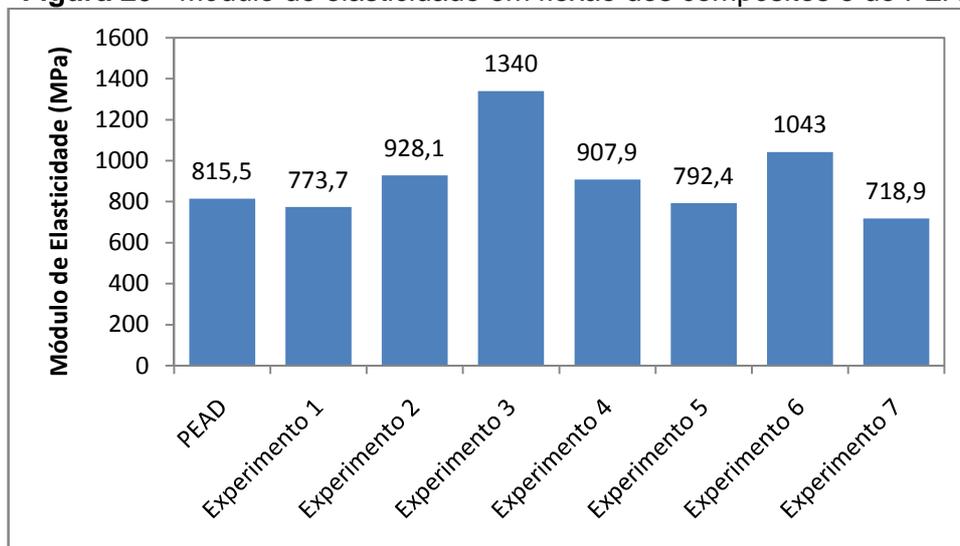
mecânicas, morfológicas, térmicas e de escoamento dos compósitos de  $\text{CaCO}_3$ . E também por SOUZA e colaboradores (2011) ao avaliar propriedades mecânicas de compósitos de PEAD reforçados com fibras têxteis.

## 6.2 Ensaios de flexão

O estudo da resistência à flexão dos compósitos foi importante, pois permitiu avaliar os dados quantitativos da deformação desses materiais quando sujeitos a cargas de flexão. Os materiais dúcteis, quando sujeitos a esse tipo de carga, são capazes de absorver grandes deformações ou dobramento, conforme figuras 34 a 41 em anexo.

Notou-se que o maior teor de  $\text{CaCO}_3$  e sem compatibilizante inserido na matriz houve um aumento na resistência e conseqüentemente na rigidez dos mesmos. A Figura 20 evidencia aumento na rigidez nos experimentos 2, 3 e 4, já em relação as tréplicas houve redução na rigidez com exceção dos compósitos do experimento 6.

**Figura 20** - Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEAD puro



Fonte: do autor, 2017.

A Tabela 15 apresenta os valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.

**Tabela 15** - Valores do limite de resistência à flexão

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Resistência à flexão (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
PEAD	22,3 ± 1,87	815,5 ± 54,57
Experimento 1	23,57 ± 1,28	773,7 ± 139,2
Experimento 2	24,58 ± 9,80	928,1 ± 533,3
Experimento 3	26,77 ± 3,80	1340 ± 94,51
Experimento 4	26,56 ± 4,18	907,9 ± 233,7
Experimento 5	24,35 ± 2,11	792,4 ± 41,54
Experimento 6	26,82 ± 7,24	1043 ± 428,2
Experimento 7	23,41 ± 2,64	718,9 ± 70,06

Fonte: do autor, 2017.

Analisando as propriedades mecânicas em flexão do PEAD puro em relação aos compósitos, houve um aumento na resistência. O experimento 6 apresentou um aumento extremamente significativo, causando um aumento na rigidez.

O tipo de solicitação mecânica influencia diretamente nas propriedades dos compósitos, pois no ensaio de tração notou-se que a proporção de CaCO<sub>3</sub> acima de 20% na matriz houve um aumento na rigidez, já no ensaio de flexão todas as proporções de CaCO<sub>3</sub> apresentaram um acréscimo na rigidez dos compósitos. YAO e colaboradores (2013) observou comportamento contrário quando aumentava a proporção de casca pura (marisco), que contém aproximadamente 95% CaCO<sub>3</sub>, reduzia a resistência a flexão, ao avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de PP reforçados com cascas de mariscos.

### 6.3 Ensaios de impacto

O estudo da resistência ao impacto também é relevante, pois avalia a resistência ao impacto dos materiais na forma de esforços por choque, o qual trata-se de um fator importante na seleção de materiais para aplicações de engenharia (MULINARI, 2009).

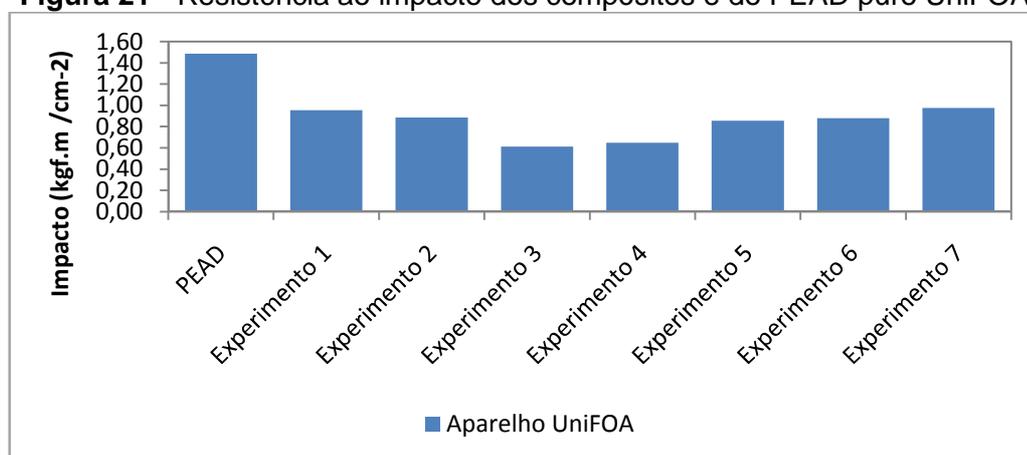
Tabelas 22 a 37 em anexo, exibem resultados de cada experimento em aparelhos da UNIFOA e UFF.

Para o cálculo de energia absorvida em kgf.m foi utilizada a Equação 8.

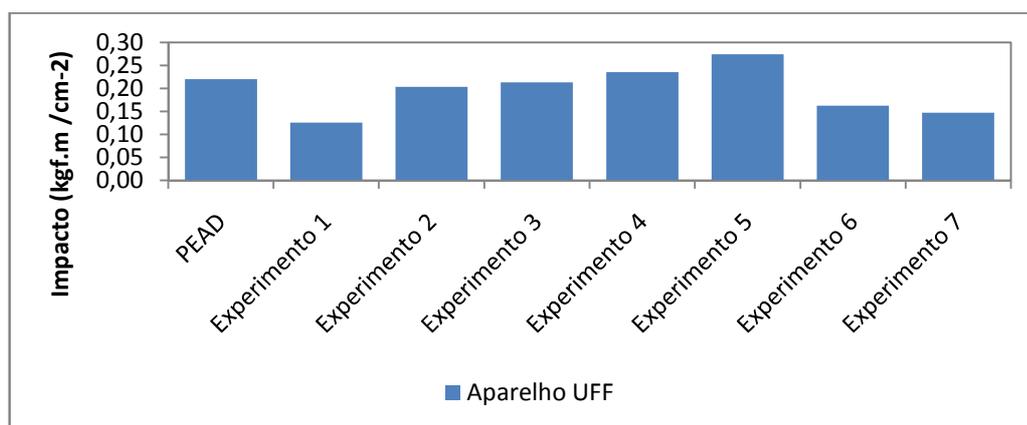
$$1 \text{ kgf.m} = 9,8 \text{ J} \quad (8)$$

As Figuras 21 e 22 mostram a influência do  $\text{CaCO}_3$  inserido na matriz, evidenciando que o  $\text{CaCO}_3$  causou um decréscimo na resistência. Foi observado também que quanto maior foi a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  utilizada, menor foi a resistência ao impacto quando comparado ao compósito de PEAD puro.

**Figura 21** - Resistência ao impacto dos compósitos e do PEAD puro UniFOA



Fonte: do autor, 2017.

**Figura 22** - Resistência ao impacto dos compósitos e do PEAD puro UFF.

Fonte: do autor, 2017.

A Tabela 16 apresenta os valores do limite de resistência ao impacto dos compósitos comparando resultados dos aparelhos da UniFOA e UFF. Analisando-se os dados obtidos dos materiais observou-se que o CaCO<sub>3</sub> influenciou na resistência ao impacto dos compósitos quando comparados ao PEAD puro, apresentando decréscimo nos dois aparelhos exceto os experimentos 4 e 5 no aparelho da UFF.

**Tabela 16** - Valores do limite de resistência ao impacto

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Aparelho UniFOA</b>		<b>Aparelho UFF</b>	
	<b>Energia absorvida (J)</b>	<b>Resistência ao Impacto (kgf.m/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Energia absorvida (J)</b>	<b>Resistência ao Impacto (kgf.m/cm<sup>2</sup>)</b>
PEAD	11	1,49	1,59	0,22
Experimento 1	7	0,95	0,89	0,13
Experimento 2	6	0,89	1,43	0,20
Experimento 3	4	0,61	1,50	0,21
Experimento 4	5	0,65	1,70	0,24
Experimento 5	6	0,85	1,94	0,27
Experimento 6	6	0,88	1,14	0,16
Experimento 7	7	0,98	1,06	0,15

Fonte: do autor, 2017.

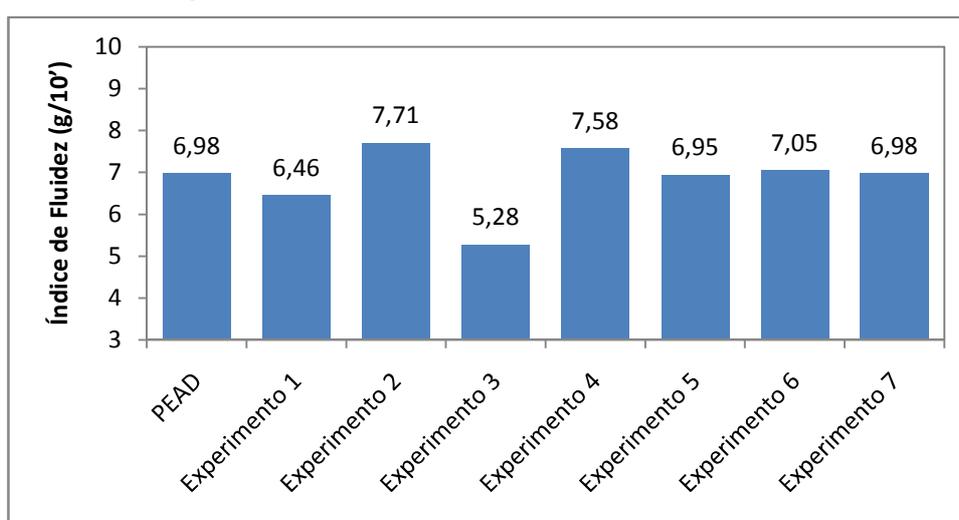
Normalmente, a adição de carga mineral em uma matriz plástica leva ao decréscimo da propriedade de resistência ao impacto do material; porém, dependendo do tamanho da partícula e da forma com que a carga fica dispersa na matriz, possivelmente ocorreu o chamado mecanismo de tenacificação. A literatura revela que neste processo de tenacificação, as partículas rígidas tendem a se “desligarem” da matriz, criando um volume livre em um nível de tamanho sub-micron, levando a uma maior absorção de energia e, conseqüentemente, da propriedade de resistência ao impacto do material. (SILVA, A. L. N.; 2013).

SILVA e colaboradores (2013) observaram o mesmo comportamento ao avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas e de escoamento dos compósitos de PEAD com  $\text{CaCO}_3$ .

#### 6.4 Ensaios de fluidez

A Figura 23 mostra a influência do compatibilizante inserido no compósito, sugerimos que a ausência de compatibilizante causou um decréscimo no índice de fluidez. Foi observado também que a adição de 5% de compatibilizante não causou efeitos significativos nos resultados em relação ao PEAD puro.

**Figura 23** - Índice de Fluidez dos compósitos e do PEAD puro



Fonte: do autor, 2017.

O índice de fluidez é um indicador importante para determinar o modo de processamento de materiais e moldagem por injeção dos compósitos. Via de regra, quanto maior o índice de fluidez do material, mais fácil o seu processamento em peças maiores e de geometria complexa, exigindo menor pressão nas injetoras e menor número de entradas nos moldes (HENRIQUES, 2015).

O resultado das amostras 1 e 3 indicou que apenas a adição de carga reduziu o índice de fluidez. A inclusão de compatibilizante interferiu no resultado, ajudando a equilibrar a viscosidade. A tabela 17 apresenta os resultados mantendo próximo dos resultados do PEAD puro.

**Tabela 17 - Resultados de Índice de Fluidez (g/10')\*\***

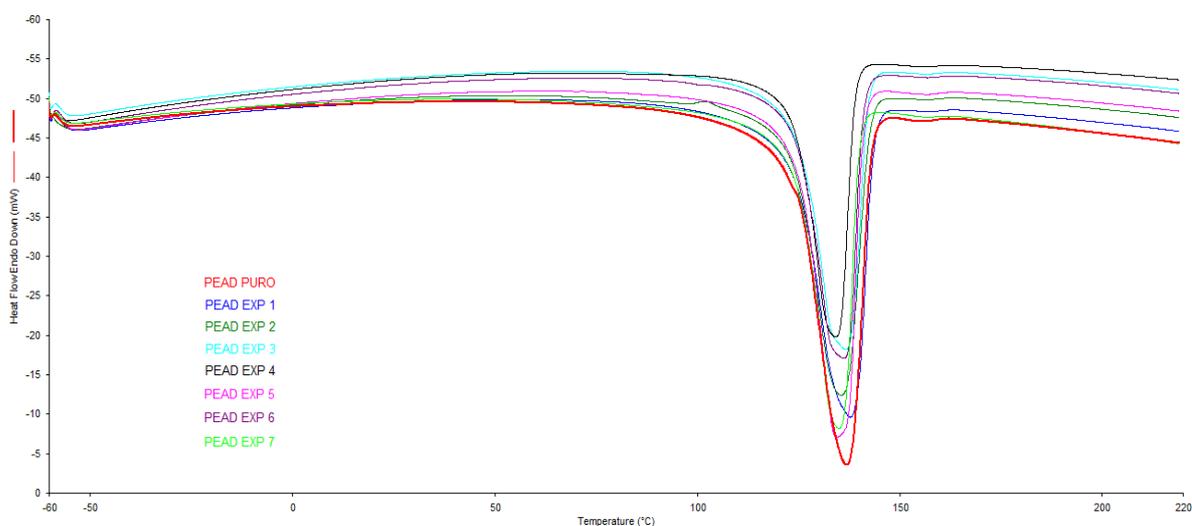
<b>Amostras</b>	<b>Índice de Fluidez (g/10')</b>
<i>Puro</i>	$6,98 \pm 0,05$
<i>Amostra 1</i>	$6,46 \pm 0,03$
<i>Amostra 2</i>	$7,71 \pm 0,02$
<i>Amostra 3</i>	$5,28 \pm 0,02$
<i>Amostra 4</i>	$7,58 \pm 0,10$
<i>Amostra 5</i>	$6,95 \pm 0,02$
<i>Amostra 6</i>	$7,05 \pm 0,01$
<i>Amostra 7</i>	$6,98 \pm 0,04$

Observações: (\*\*) média de 5 ensaios por amostra.

Fonte: do autor, 2017.

## 6.5 Análise calorimétrica exploratória diferencial

Conforme apresentado na figura 24, verificou-se apenas um pico de fusão, caracterizando um comportamento de material considerado como puro.

**Figura 24** - Comportamento dos experimentos na análise DSC

Fonte: do autor, 2017.

Conforme tabela 18 observou-se que não houve variação significativa nem na temperatura de ONSET, nem na temperatura de ENDSET com o acréscimo de compatibilizante e/ou carga. Todavia, houve variação de entalpia que, por sua vez, sofreu diminuição com o acréscimo da carga se comparado com o PEAD puro. Entretanto, os valores apresentaram variação devido a homogeneidade do compósito.

**Tabela 18** - Resultados de DSC

Amostras	ONSET	ENDSET	PEAK	$\Delta H$
	°C	°C	°C	J/g
PEAD Puro	123,67	143,1	136,92	189,6
EXP 1	123,63	143,61	137,75	176,21
EXP 2	123,62	142,67	136,6	146,6
EXP 3	124,86	142,16	136,68	138,44
EXP 4	124,15	139	134,18	114,4
EXP 5	124,86	140,89	134,46	156,55

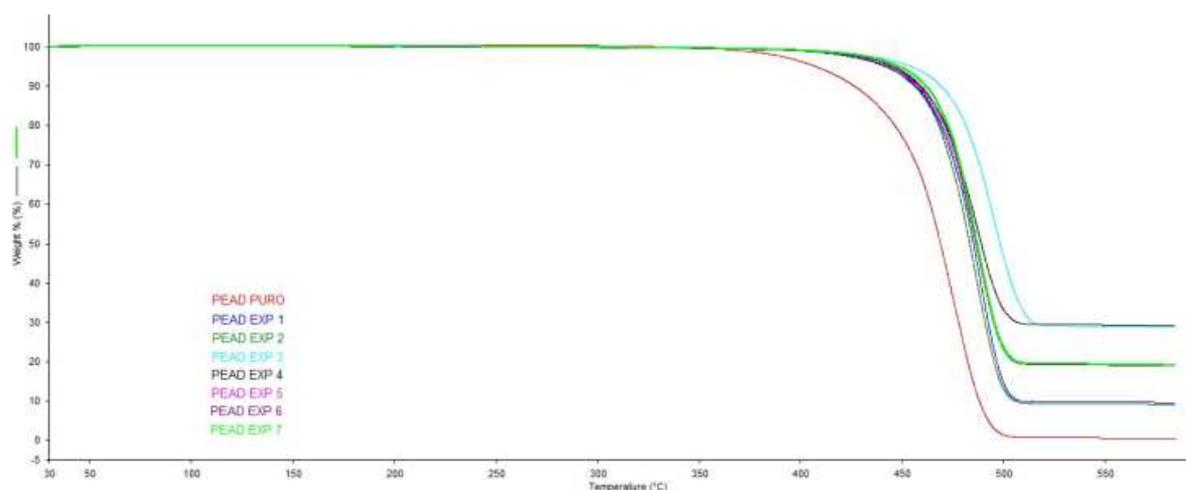
Fonte: do autor, 2017.

Figuras 42 a 47 em anexo, exibem resultados de cada experimento em na análise DSC.

## 6.6 Termogravimetria (TGA)

Conforme apresentado na figura 25, verificou-se apenas um patamar de queda evidenciando que o material apresentou boa compatibilização, confirmando os resultados que foram encontrados nas análises de DSC.

**Figura 25** - Comportamento dos experimentos na análise TGA



Fonte: do autor, 2017.

Analisando-se os resultados contidos na tabela 19, pode-se verificar que todas as amostras tiveram aumento na temperatura de início de degradação quando comparadas com o PEAD puro. Esse aumento pode ser justificado pela limitação da movimentação das cadeias poliméricas do PEAD devido a inserção de carga mineral aumentando, dessa forma, a energia necessária para movimentação das cadeias e conseqüentemente, promovendo o aumento na temperatura de início de degradação.

**Tabela 19** - Resultados de TGA

<b><i>Amostras</i></b>	<b>Ti</b>	<b>T onset</b>	<b><math>\Delta Y</math></b>	<b>Resíduo (550 °C)</b>
	<b>°C</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>%</b>
PEAD Puro	304,14	100,91	99,52	0,562
EXP 1	329,7	99,8	90,45	9,72
EXP 2	318,31	99,88	90,96	9,22
EXP 3	334,28	99,97	71,24	28,99
EXP 4	310,25	99,4	70,88	29,32
EXP 5	326,89	99,81	80,72	19,48

Fonte: do autor, 2017.

Figuras 48 a 53, situadas no anexo, exibem resultados de TGA de cada experimento.

## 7. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho, tabelas 20 e 21, foi possível avaliar o efeito da quantidade de reforço mineral inserido da matriz de PEAD para obtenção dos compósitos e também as propriedades dos mesmos.

**Tabela 20** - Resultados compilados de tração, flexão e impacto

Amostras	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Tração			Flexão		Impacto					
				Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Aparelho UniFOA		Aparelho UniFOA		Aparelho UniFOA		Aparelho UFF	
							Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Energia absorvida (J)	Resistência ao Impacto (kgf.m/cm-2)	Energia absorvida (J)	Resistência ao Impacto (kgf.m/cm-2)		
PEAD Puro	0	0	100	10,32	17,77	140,1	22,3 ± 1,87	815,5	11	1,49	1,59	0,22		
EXP 1	10	0	90	10,17	17,65	163,9	23,57 ± 1,28	773,7	6,8	0,95	0,89	0,13		
EXP 2	10	10	80	8,19	15,8	141,7	24,58 ± 0,80	928,1	6,2	0,89	1,43	0,20		
EXP 3	30	0	70	12,01	19,2	217,1	26,77 ± 3,80	1340	4,4	0,61	1,50	0,21		
EXP 4	30	10	60	9,77	17,99	172,4	26,56 ± 4,18	907,9	4,6	0,65	1,70	0,24		
EXP 5	20	5	75	11,1	18,79	157,7	24,35 ± 2,11	792,4	6	0,85	1,94	0,27		
EXP 6	20	5	75	9,98	18,26	169,5	26,82 ± 7,24	1043	6,2	0,88	1,14	0,16		
EXP 7	20	5	75	9,4	17,45	153,2	23,41 ± 2,64	718,9	7	0,98	1,06	0,15		

Fonte: do autor, 2017.

**Tabela 21** - Resultados compilados de fluidez, DSC e TGA

Amostras	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Ensaio de Fluidez	DSC				TGA			
				temperatura de 190°C e peso de 2,160kg, com tempo de corte de 30s.	Aparelho UNESP				Aparelho UNESP			
					Índice de Fluidez (g/10')	ONSET °C	ENDSET °C	PEAK °C	ΔH J/g	Ti °C	Tonset %	ΔY %
PEAD Puro	0	0	100	6,98 ± 0,05	123,67	143,1	136,92	189,6	304,14	100,91	99,52	0,562
EXP 1	10	0	90	6,46 ± 0,03	123,63	143,61	137,75	176,21	329,7	99,8	90,45	9,72
EXP 2	10	10	80	7,71 ± 0,02	123,62	142,67	136,6	146,6	318,31	99,88	90,96	9,22
EXP 3	30	0	70	5,28 ± 0,02	124,86	142,16	136,68	138,44	334,28	99,97	71,24	28,99
EXP 4	30	10	60	7,58 ± 0,10	124,15	144	144,18	114,4	310,75	99,4	70,88	29,42
EXP 5	20	5	75	6,95 ± 0,02	124,86	140,89	134,46	156,55	326,89	99,81	80,72	19,48
EXP 6	20	5	75	7,05 ± 0,01	124,69	140,87	136,18	138,17	302,05	99,73	81,06	19,13
EXP 7	20	5	75	6,98 ± 0,04	124,93	139,99	135,01	149,39	347,27	99,99	80,94	19,31

Fonte: do autor, 2017.

- Com a adição de CaCO<sub>3</sub> na matriz de PEAD obteve-se um material com até 30% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEAD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;
- Comparando os testes de impacto em aparelhos distintos, observou-se que o

CaCO<sub>3</sub> influenciou na resistência ao impacto causando decréscimo nos resultados dos compósitos quando comparados ao PEAD puro;

- Para o índice de fluidez, a adição de compatibilizante foi fundamental para o equilíbrio dos resultados, onde com 5% de compatibilizante e 20% de carga foram alcançados resultados próximos do PEAD puro;
- Tanto nas análises de DSC quanto nas análises de TGA, a variação de massa com a temperatura ocorreu de acordo com o esperado, ou seja, o material apresentou perda de massa proporcionais ao teor de polímero mais compatibilizante, ficando o resíduo de carbonato de cálcio de aproximadamente 10%, 20% e 30% para as experiências 1,2 e 3 respectivamente conforme previsto no momento do processamento;

Com base nos resultados encontrados no presente trabalho, conclui-se que o reforço mineral de CaCO<sub>3</sub> pode ser aplicado em matrizes poliméricas termoplásticas para o desenvolvimento de um novo material, com foco na redução de custos, criando assim um material sustentável.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. C. F. SILVA, M. A. V. DE FIGUEIREDO, P. M. G. P. MOREIRA; Otimização do processo SFL aplicando a metodologia Taguchi – efeitos dos parâmetros na temperatura. **Mecânica Experimental**, 2013, Vol 22, Pgs 35-40.

ARJAREE PRADITTHAM; NATTHAPORN CHARITNGAM; SUTTASINEE PUTTAJAN; DUANGDUEN ATONG; CHIRAVOOT PECHYEN; Surface modified CaCO<sub>3</sub> by palmitic acid as nucleating agents for polypropylene film: mechanical, thermal and physical properties. **Energy Procedia** 56 ( 2014 ) 264 – 273.

ASKELAND, DONALD R.; PHULÉ, PRADEEP P.; **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: *Cengage Learning*, 2008.

BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil. **Recursos Minerais Industriais**, cap. IX, p. 503-539, 2003.

CALLISTER JR, W. D.; **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

CANEVAROLOJR., S. V. **Ciências dos Polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3 ed. Revisada e Ampliada São Paulo: Artiber Editora Ltda., 2010.

COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; SILVA, W. S.; SIRQUEIRA, A. S.; Otimização de Propriedades Mecânicas de Misturas Ternárias de Polipropileno (PP)/Borracha de Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)/Pó de Pneus (SRT) sob Tração e Impacto usando a Metodologia da Superfície de Resposta (MSR). **Polímeros**, vol. 22, n.1, p. 27-33, 2012

FARIA, P. V.; **Influência dos parâmetros na soldagem por resistência elétrica de chapas de aço revestidas com cobre, níquel e ouro em chapas de alumínio.** 2012, 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia da universidade federal do Rio Grande do Sul.

GAZZANA SCHNEIDER, C. **Utilização da crisotila modificada quimicamente como carga no polietileno de alta densidade.** 2008, 145 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.

GORGA, C. J. P.; **Cargas em poliolefinas: um estudo comparativo.** 2007, 129 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.

GUEDES, J. R., **Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras da palmeira Real Australiana** 2015. 74f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

LEVY NETO, FLAMÍNIO; **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia** Flaminio Levy Neto, Luiz Claudio Pardini. 1. Ed. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2006.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G., MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros, Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: Série Instituto de Macromoléculas , E-papers Serviços Editoriais, 2001, p.366.

LUIS HENRIQUES; **Estudo das propriedades físicas e mecânicas de compósito de polipropileno de alta cristalinidade reforçado com talco para aplicações automotivas em ambientes de alta temperatura “*under the hood*”**. 2015, 94 f. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT).

MANO, ELOISA BIASOTTO; **Introdução a polímeros**. 2 ed. Revisada e Ampliada São Paulo: Editora Blucher, 2001.

MANO, ELOISA BIASOTTO; **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Blucher, 2011.

MARINUCCI, G.; **Materiais compósitos poliméricos, fundamentos e tecnologias**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

MATOS DA SILVA, K. I.; **Preparação de nanocompósitos de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> degradáveis**. 2011, 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Químico industrial). Universidade federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, “Projeto Tecnológico” do Curso de Química.

MIGUEL, J. J. P.; **Estudo comparativo das propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno reforçado com óxido de zinco, carbonato de cálcio e talco**. 2010, 83 f. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial). Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia industrial, Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC.

MONTORO, S. R. **Influência dos parâmetros de processamento por RTM no volume de vazios em compósitos carbono/epóxi**. 2014, 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

ROCHA CARVALHO, V.; **Desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD com argila organofílica via extrusão**. 2009, 41 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia de Materiais). Universidade federal do Rio grande do Sul, Escola de Engenharia, Engenharia de Materiais.

S. KARAMIPOUR; H. EBADI-DEHAGHANI; D. ASHOURI; S. MOUSAVIAN; Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on rheological and dynamic mechanical properties of polypropylene: Experiments and models. **Polymer Testing** 30 ( 2011 ) 110 – 117.

SAKAHARA, R. M.; **Estudo da formação da fase cristalina Beta nos compósitos de polipropileno contendo anidrido maléico e carbonato de cálcio**. 2012, 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C.; NASSER; R. O. COSTA, L. S.; MELO, A. A.; MARQUEZINE, L. P. S.; ALVES, V. O.; SILVA, A. H. M. F. T.; NASCIMENTO, C. R. V.; **Aplicação de um planejamento fatorial para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de escoamento de compósitos à base de PEAD e CaCO<sub>3</sub>**, revista Matéria, v. 18, n. 03, pp. 1382-1394, 2013.

SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

SMITH, WILLIAM F.; **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3 ed. Copyright © 1998 da Editora MCGRAW-HILL de Portugal, L.<sup>da</sup>, p. 892.

SOUZA, P. S.; RODRIGUES, E. F.; PRÊTA, J. M. C.; GOULART, S. A. S.; MULINARI, D. R.; Mechanical properties of HDPE/textile fibers composites. **Procedia Engineering**, 2011.

SOUZA, J. A. A.; BAGNO, R. B.; Aplicação do método de Taguchi em um processo de injeção plástica de itens de segurança automotivos. **Sinapse Múltipla**, 3(1), Jul.,27-43, 2014.

YAO, Z. T.; CHEN, T.; LI, H. Y.; XIA, M. S.; YE, Y.; ZHENG, H.; **Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with modified shell waste**. Journal of Hazardous Materials, v.262, p.212-217, 2013.

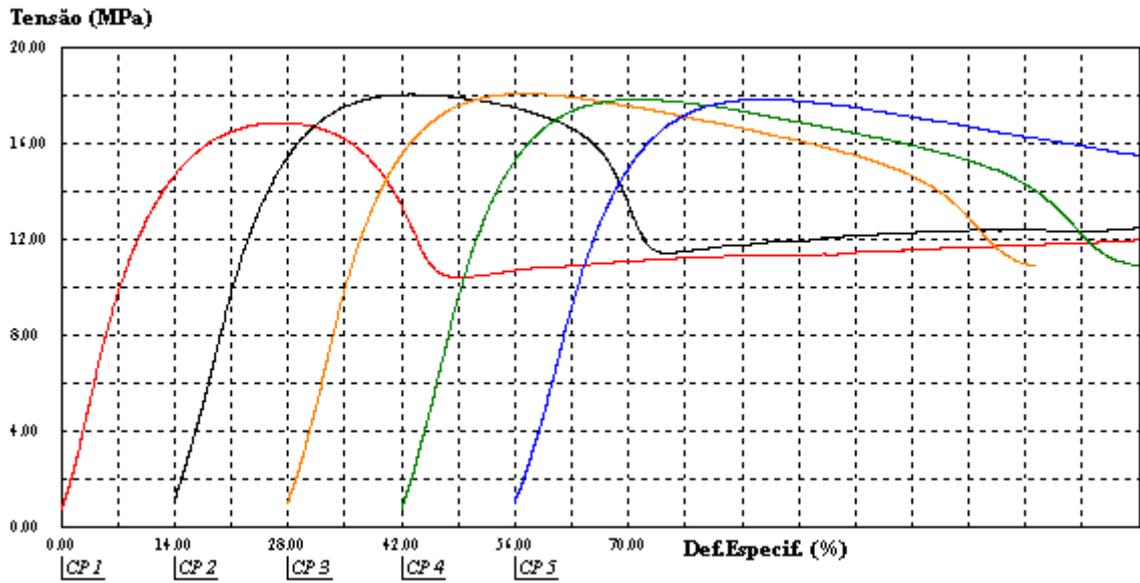
WIEBECK, HELIO; **Plásticos de engenharia / Hélio Wiebeck, Júlio Harada**. São Paulo: Artiber Editora Ltda., 2005.

ZIMMERMANN, A. **Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissas e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo**. 2014, 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade federal do Paraná.

## ANEXO

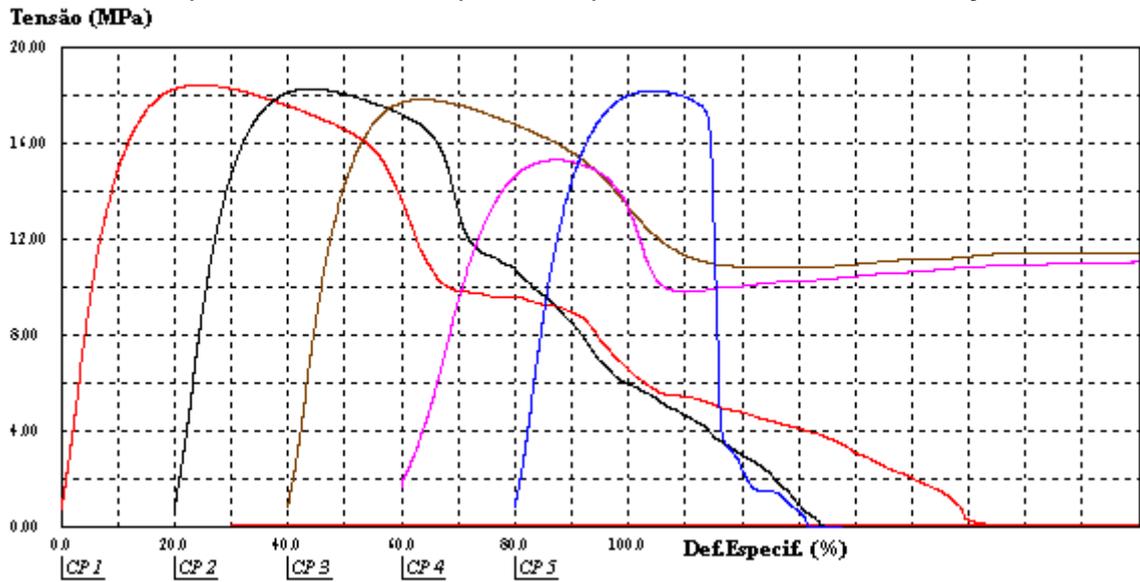
### ENSAIOS DE TRAÇÃO:

Comportamento do PEAD puro no ensaio de tração



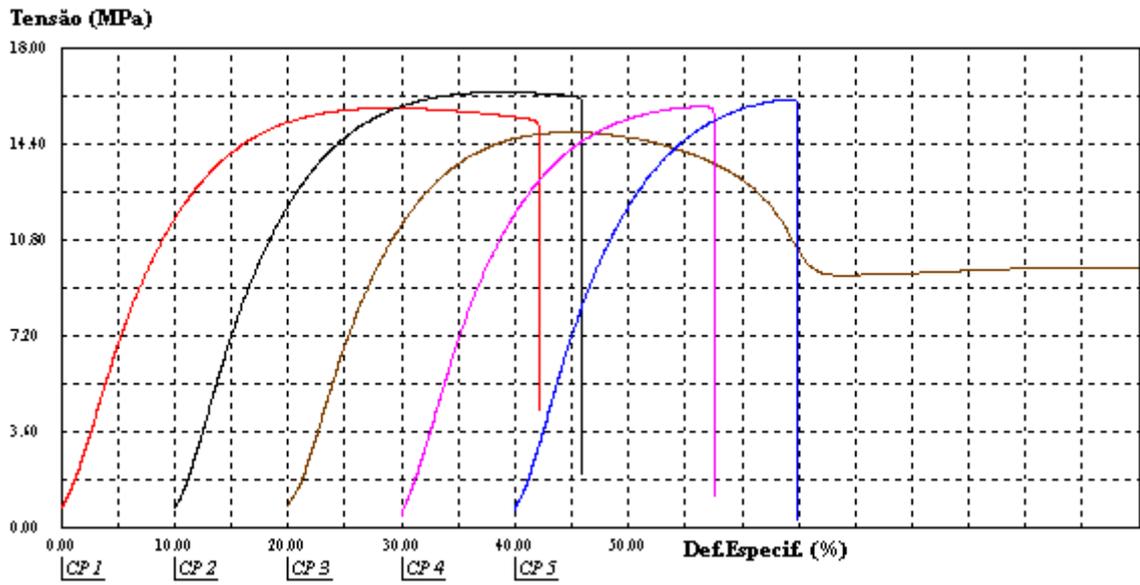
Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 1 no ensaio de tração



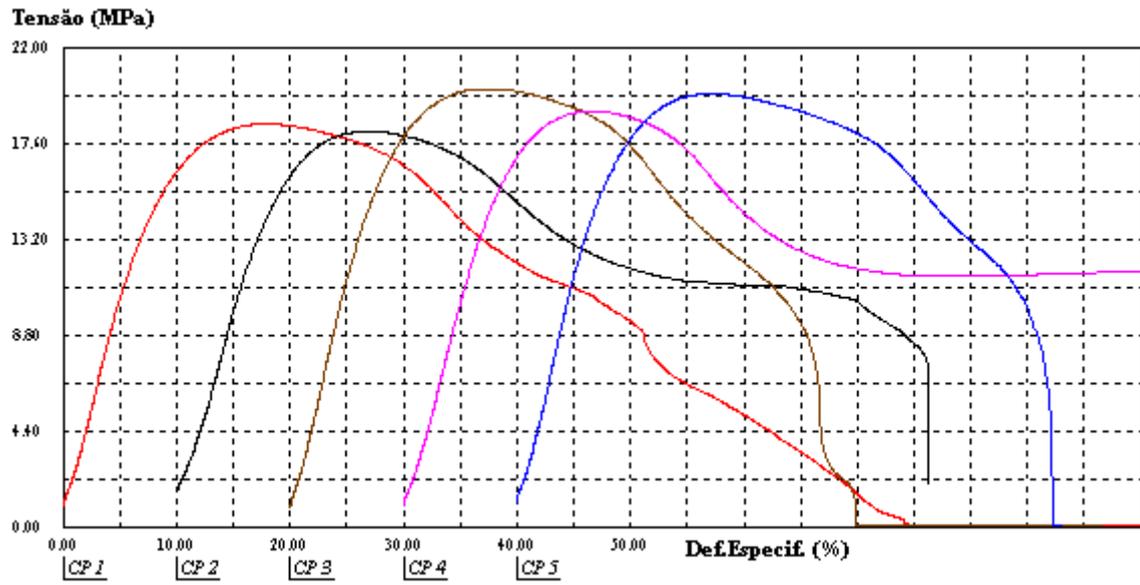
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 2 no ensaio de tração



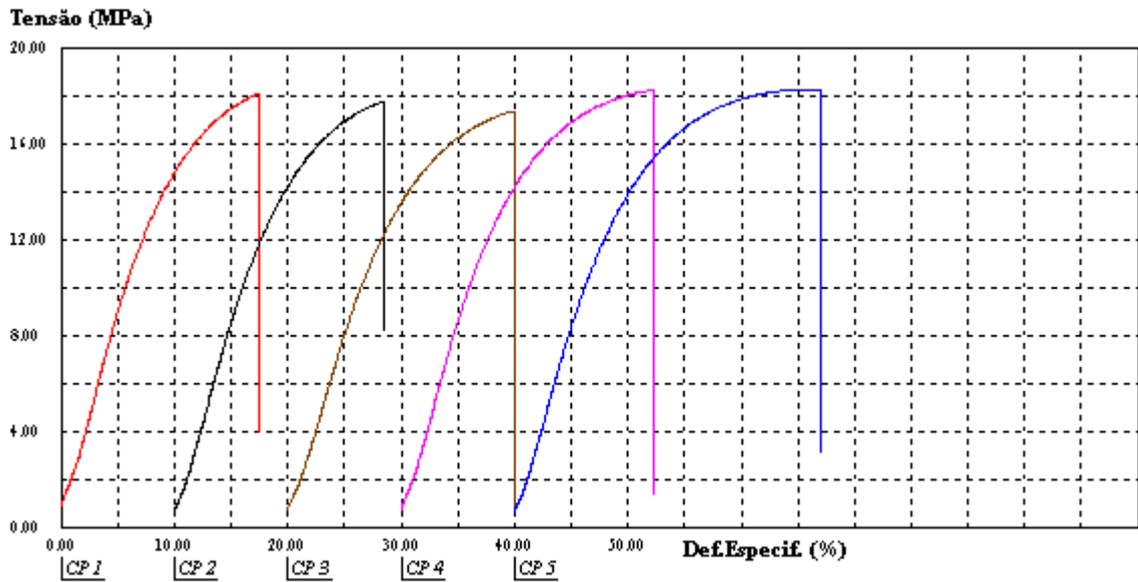
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 3 no ensaio de tração



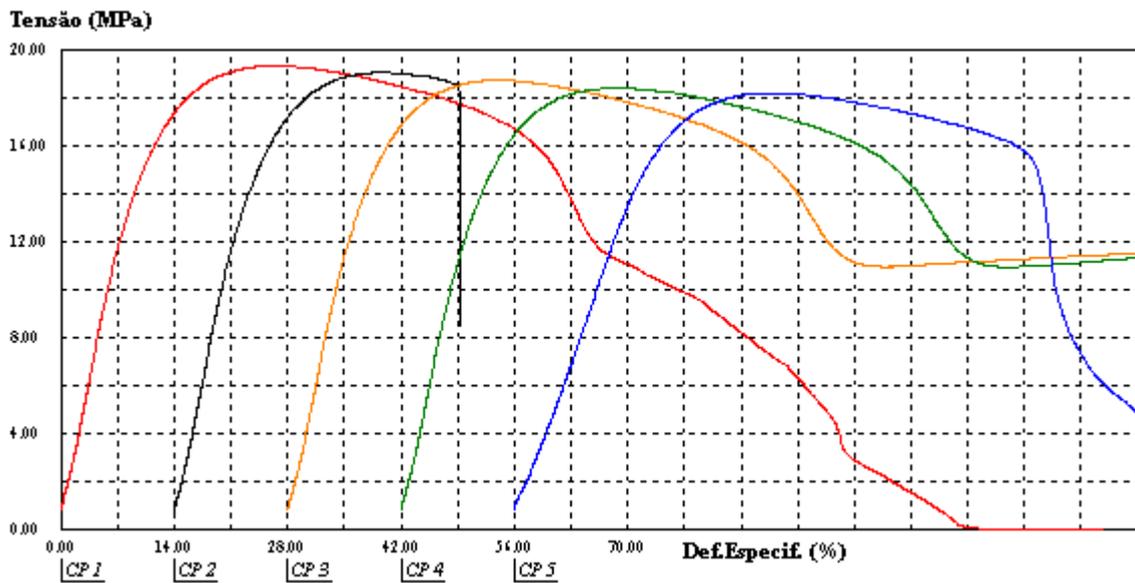
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 4 no ensaio de tração



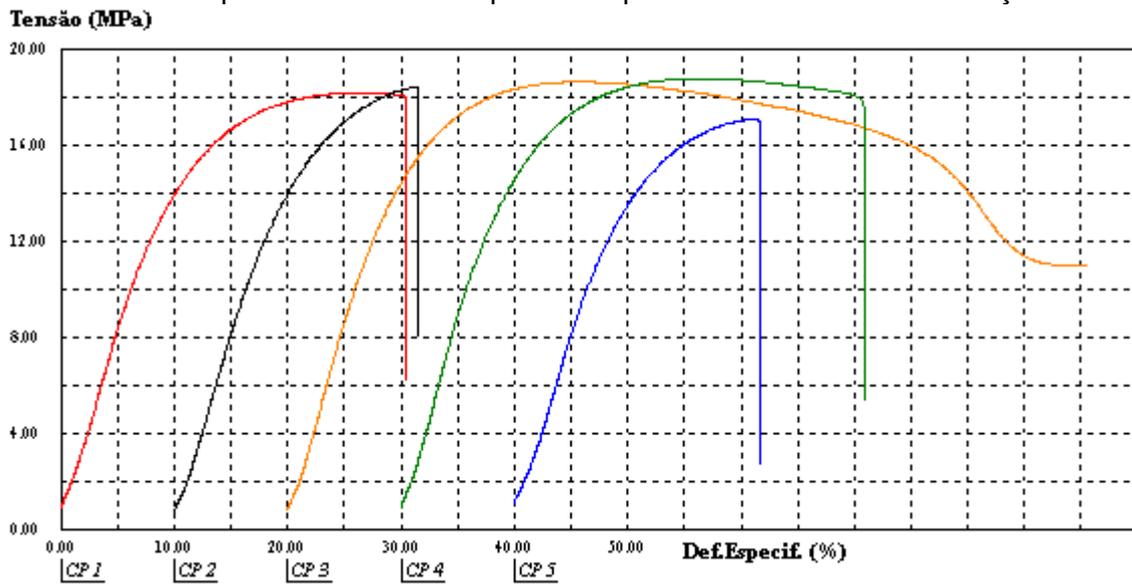
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 5 no ensaio de tração



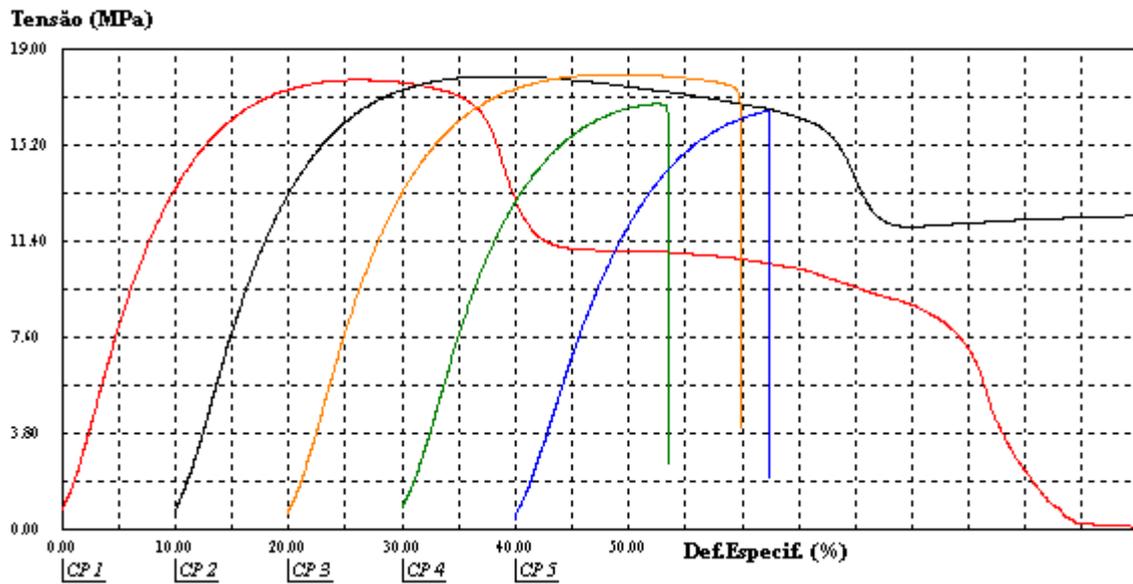
Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 6 no ensaio de tração



Fonte: do autor, 2017.

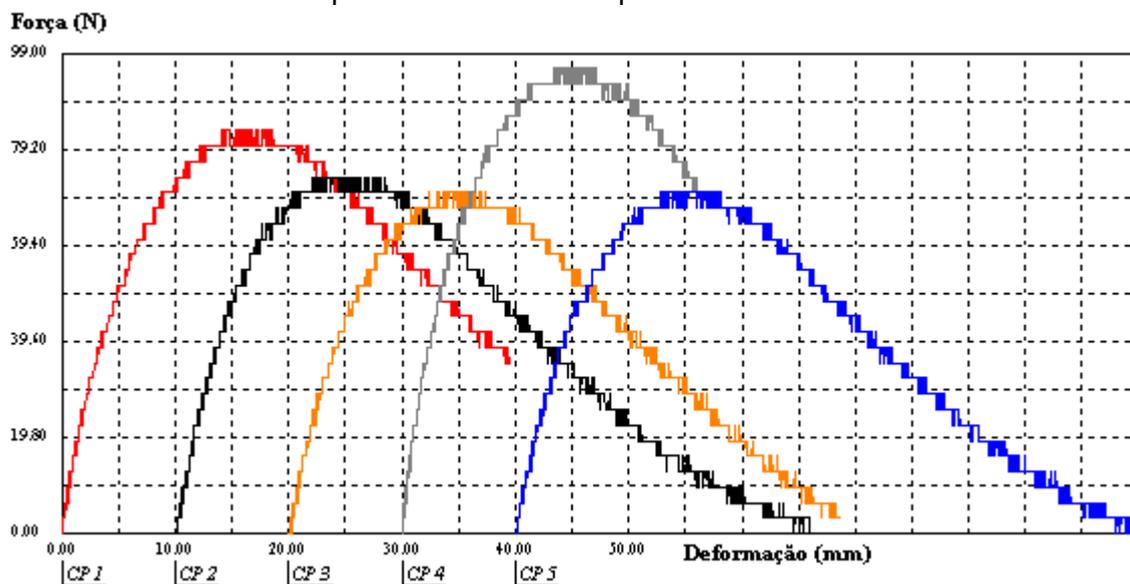
Comportamento dos compósitos experimento 7 no ensaio de tração



Fonte: do autor, 2017.

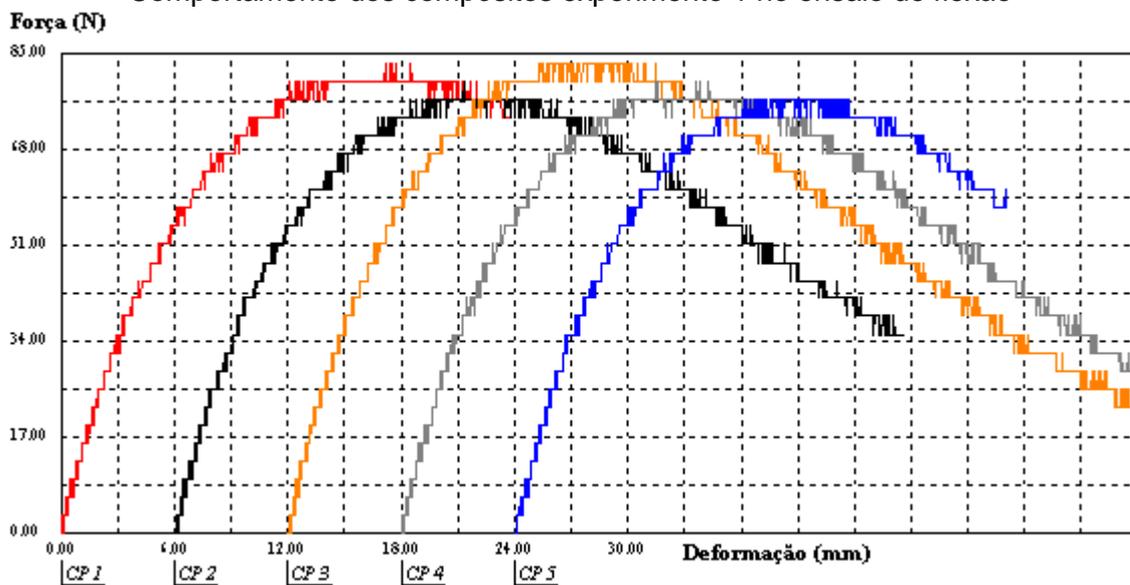
## ENSAIOS DE FLEXÃO

Comportamento do PEAD puro no ensaio de flexão



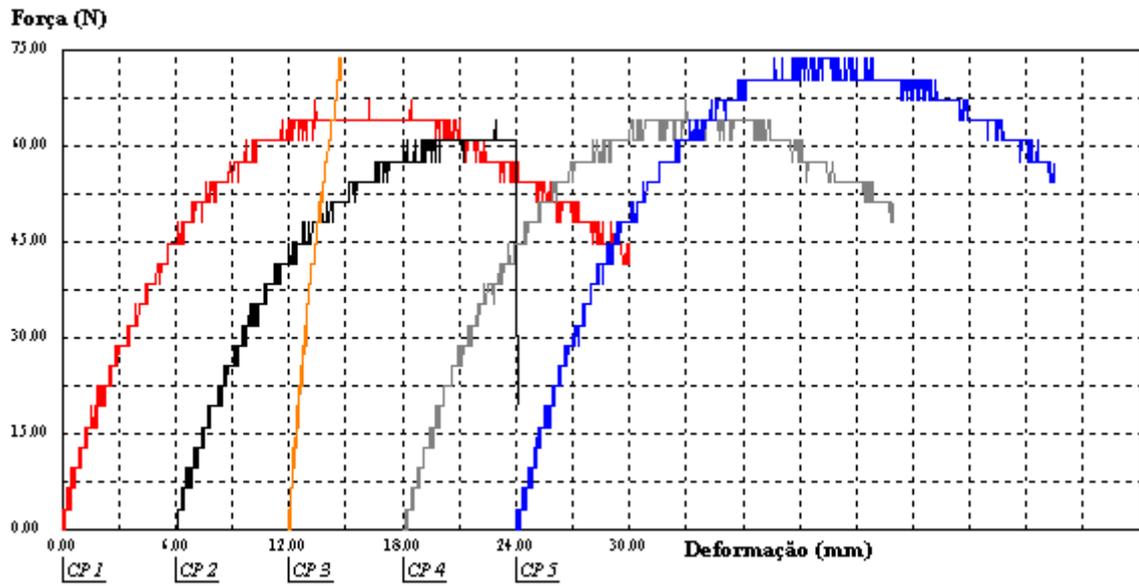
Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 1 no ensaio de flexão



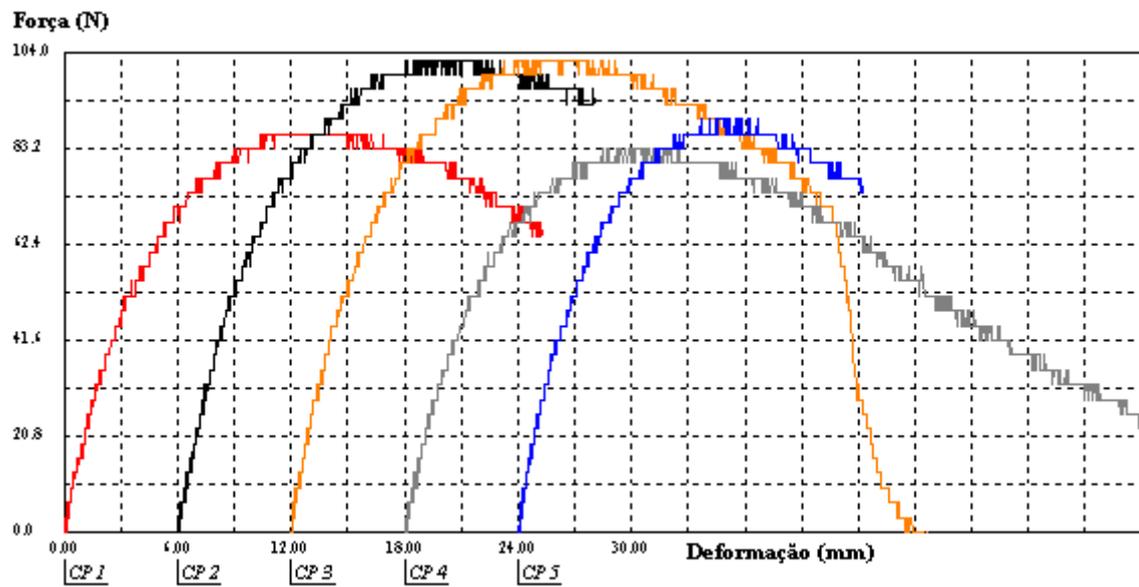
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 2 no ensaio de flexão



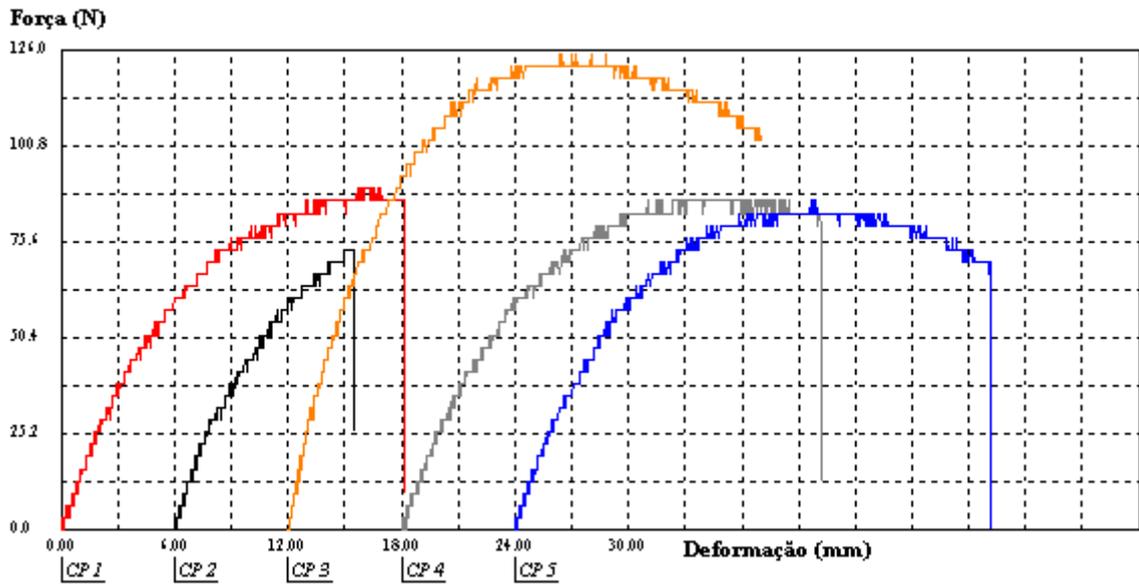
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 3 no ensaio de flexão



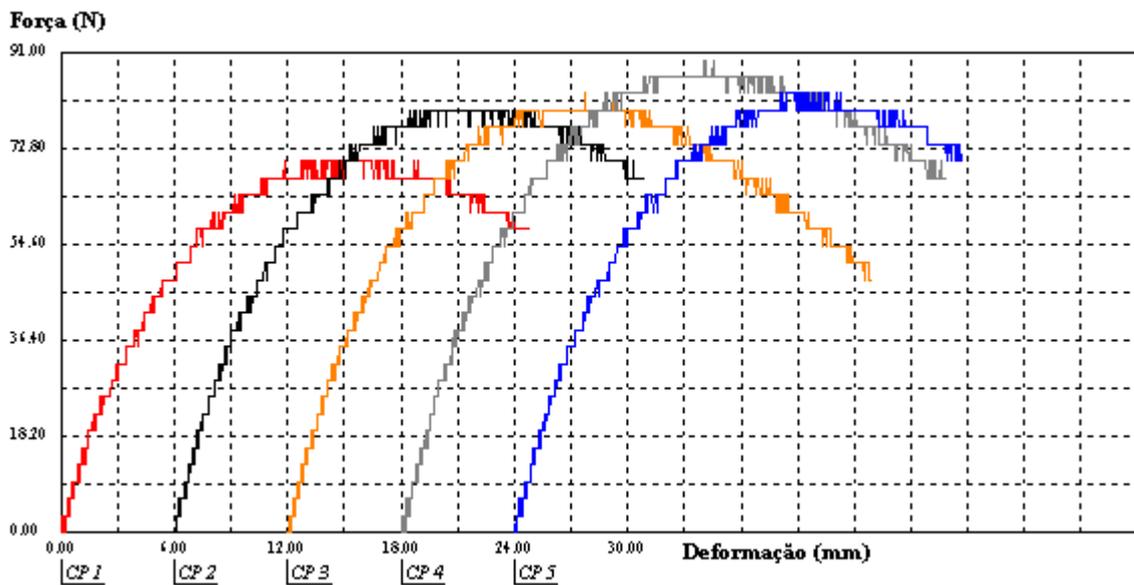
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 4 no ensaio de flexão



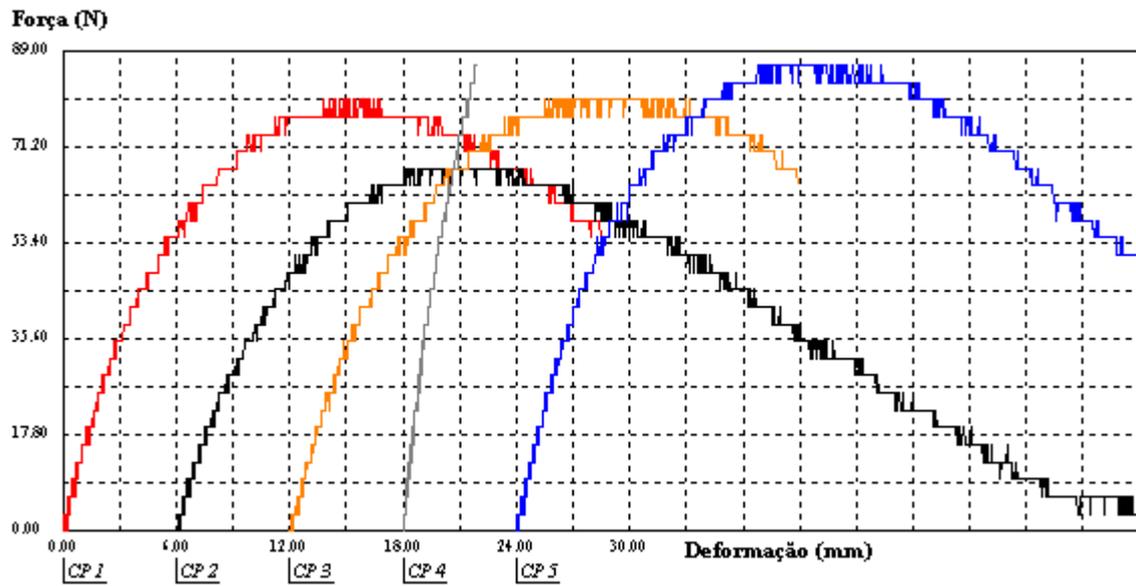
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 5 no ensaio de flexão



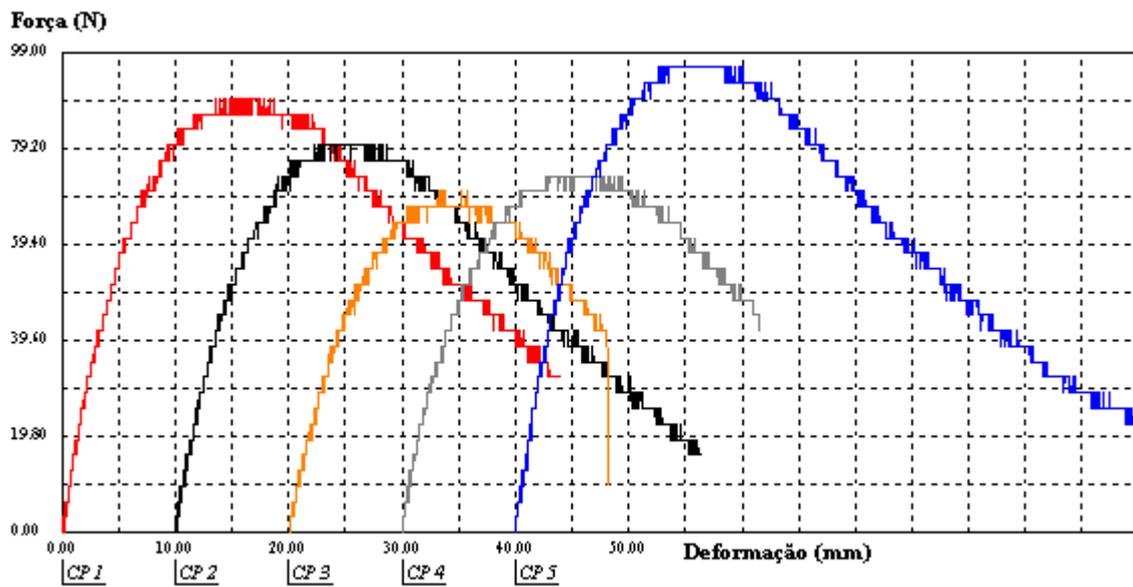
Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 6 no ensaio de flexão



Fonte: do autor, 2017.

### Comportamento dos compósitos experimento 7 no ensaio de flexão



Fonte: do autor, 2017.

## ENSAIOS DE IMPACTO

Dados das tabelas 22 a 29 são de testes realizados no aparelho da UniFOA.

Comportamento do PEAD puro no ensaio de impacto UniFOA				
Experimento	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
PEAD PURO	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	12	1,22	15,54	1,59
CP 2	11	1,12	15,10	1,54
CP 3	11	1,12	15,24	1,55
CP 4	10	1,02	13,66	1,39
CP 5	11	1,12	13,33	1,36

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 1 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento1	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
	CP 1	3	0,31	4,15
CP 2	10	1,02	14,03	1,43
CP 3	5	0,51	6,67	0,68
CP 4	11	1,12	15,14	1,55
CP 5	5	0,51	6,72	0,69

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 2 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 2	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	3	0,31	4,19	0,43
CP 2	5	0,51	7,05	0,72
CP 3	10	1,02	13,87	1,42
CP 4	6	0,61	8,37	0,85
CP 5	7	0,71	9,94	1,01

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 3 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 3	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	5	0,51	7,07	0,72
CP 2	4	0,41	5,47	0,56
CP 3	4	0,41	5,48	0,56
CP 4	5	0,51	7,04	0,72
CP 5	4	0,41	4,98	0,51

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 4 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 4	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	4	0,41	5,68	0,58
CP 2	4	0,41	5,59	0,57
CP 3	6	0,61	7,60	0,78
CP 4	5	0,51	6,96	0,71
CP 5	4	0,41	5,89	0,60

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 5 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 5	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	6	0,61	8,46	0,86
CP 2	5	0,51	6,92	0,71
CP 3	5	0,51	6,77	0,69
CP 4	6	0,61	8,50	0,87
CP 5	8	0,82	11,20	1,14

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 6 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 6	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	8	0,82	10,99	1,12
CP 2	8	0,82	11,14	1,14
CP 3	4	0,41	5,47	0,56
CP 4	6	0,61	8,62	0,88
CP 5	5	0,51	6,81	0,70

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 7 no ensaio de impacto UniFOA

Experimento 7	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	5	0,51	6,72	0,69
CP 2	8	0,82	10,68	1,09
CP 3	10	1,02	13,85	1,41
CP 4	6	0,61	8,58	0,88
CP 5	6	0,61	7,99	0,81

Fonte: do autor, 2017.

Dados das tabelas 30 a 37 são de testes realizados no aparelho da UFF.

Comportamento do PEAD puro no ensaio de impacto UFF				
Experimento PEAD PURO	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	1,59	0,16	2,15	0,22
CP 2	1,45	0,15	1,88	0,19
CP 3	1,35	0,14	1,85	0,19
CP 4	1,9	0,19	2,63	0,27

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 1 no ensaio de impacto UFF

Experimento1	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	0,89	0,09	1,23	0,13
CP 2	2,95	0,30	4,08	0,42
CP 3	0,6	0,06	0,84	0,09
CP 4	0	0,00	0,00	0,00

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 2 no ensaio de impacto UFF

Experimento 2	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
	CP 1	1,43	0,15	1,99
CP 2	2,1	0,21	2,93	0,30
CP 3	1,85	0,19	2,61	0,27
CP 4	1,75	0,18	2,43	0,25

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 3 no ensaio de impacto UFF

Experimento 3	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
	CP 1	1,50	0,15	2,09
CP 2	1,85	0,19	2,62	0,27
CP 3	0,85	0,09	1,16	0,12
CP 4	1,65	0,17	2,26	0,23

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 4 no ensaio de impacto UFF

Experimento 4	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
	CP 1	1,70	0,17	2,31
CP 2	1,3	0,13	1,85	0,19
CP 3	1,35	0,14	1,89	0,19
CP 4	2,25	0,23	2,85	0,29

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 5 no ensaio de impacto UFF

Experimento 5	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	1,94	0,20	2,69	0,27
CP 2	3,05	0,31	4,30	0,44
CP 3	2,45	0,25	3,39	0,35
CP 4	2,25	0,23	3,05	0,31

Fonte: do autor, 2017.

Comportamento dos compósitos experimento 6 no ensaio de impacto UFF

Experimento 6	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	1,4	0,14	1,92	0,20
CP 2	1,85	0,19	2,58	0,26
CP 3	0	0,00	0,00	0,00
CP 4	1,3	0,13	1,87	0,19

Fonte: do autor, 2017.

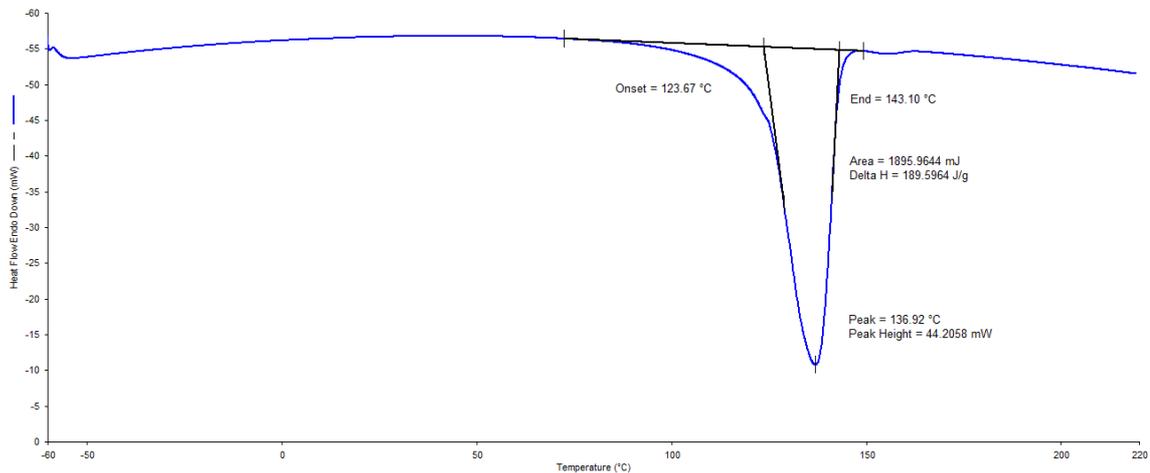
Comportamento dos compósitos experimento 7 no ensaio de impacto UFF

Experimento 7	Energia Absorvida		Resistência ao Impacto	
	$E_a$ (J)	kgf.m	J/cm <sup>-2</sup>	kgf.m /cm <sup>-2</sup>
CP 1	1,3	0,13	1,75	0,18
CP 2	2,05	0,21	2,74	0,28
CP 3	0	0,00	0,00	0,00
CP 4	0,9	0,09	1,29	0,13

Fonte: do autor, 2017.

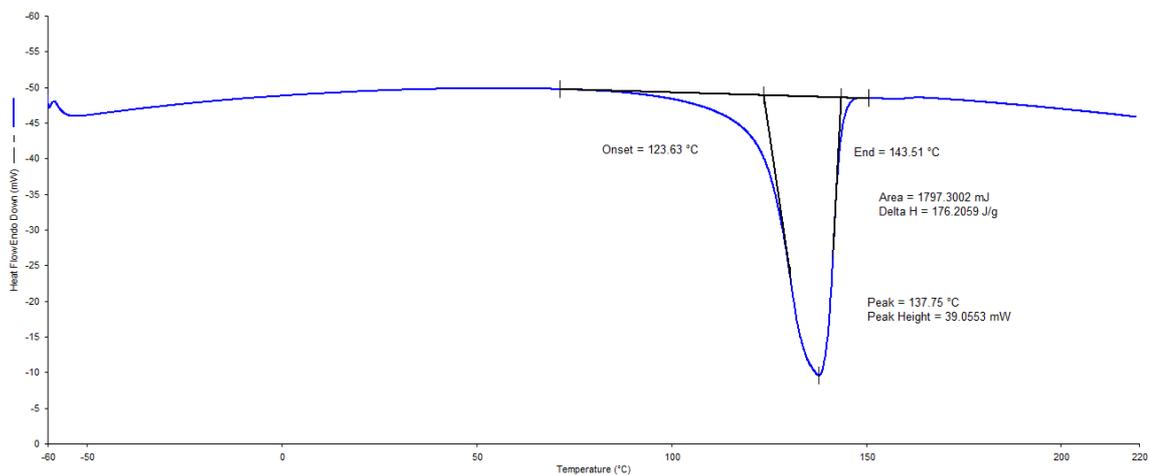
# ANÁLISE CALOMETRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

## Análise DSC PEAD puro.



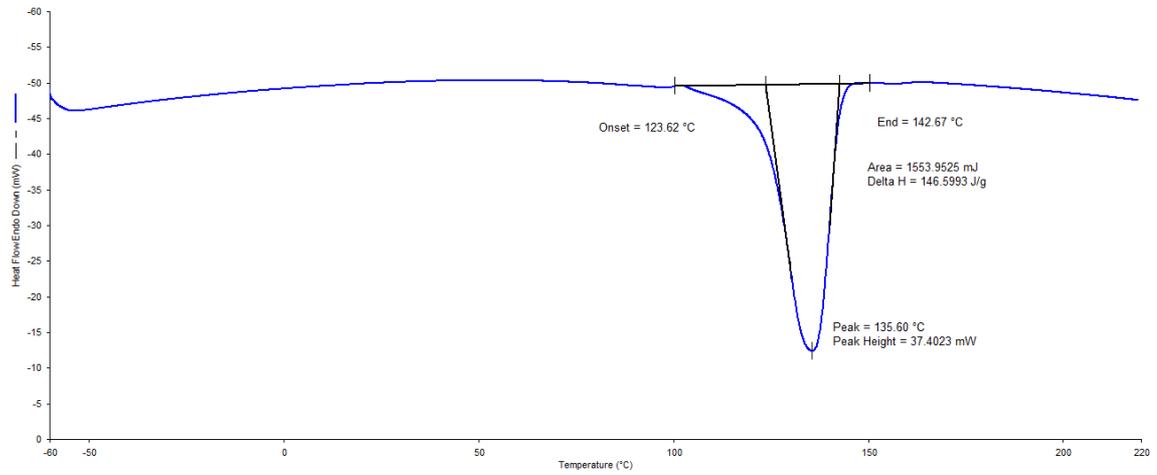
Fonte: do autor, 2017.

## Análise DSC Experimento 1.



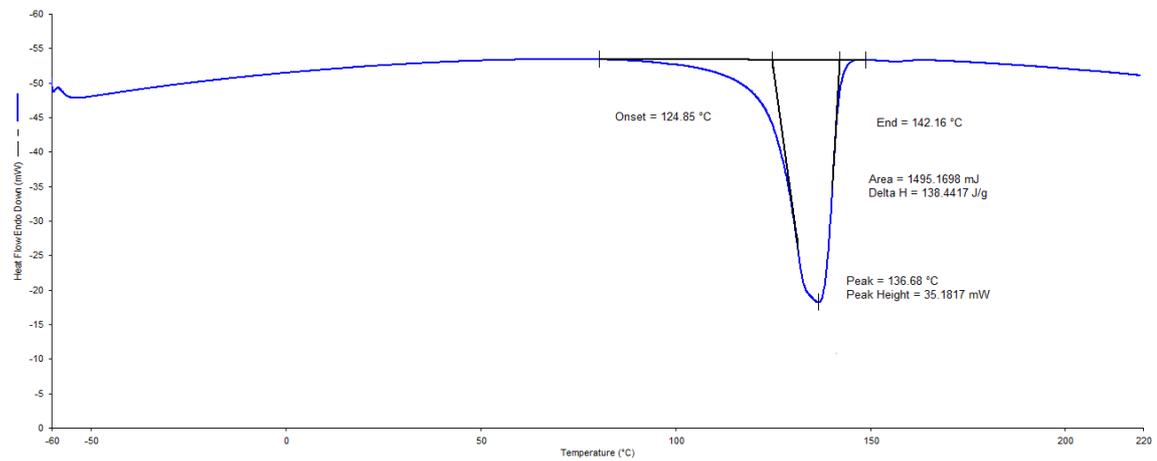
Fonte: do autor, 2017.

### Análise DSC Experimento 2.



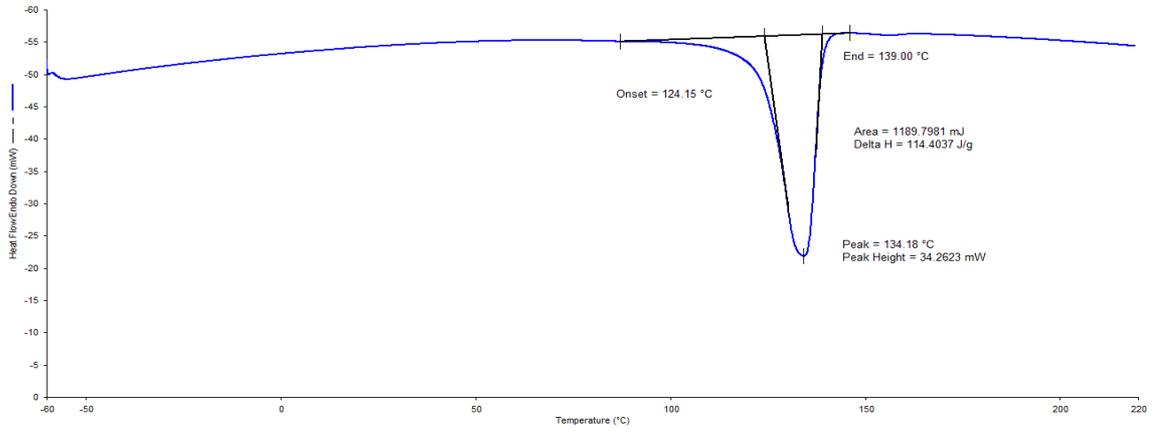
Fonte: do autor, 2017.

### Análise DSC Experimento 3.



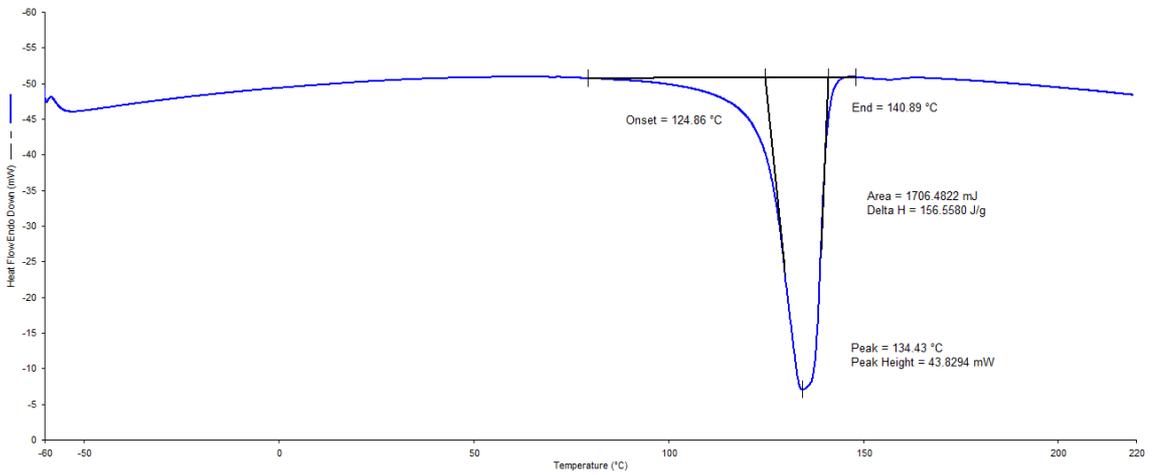
Fonte: do autor, 2017.

### Análise DSC Experimento 4



Fonte: do autor, 2017.

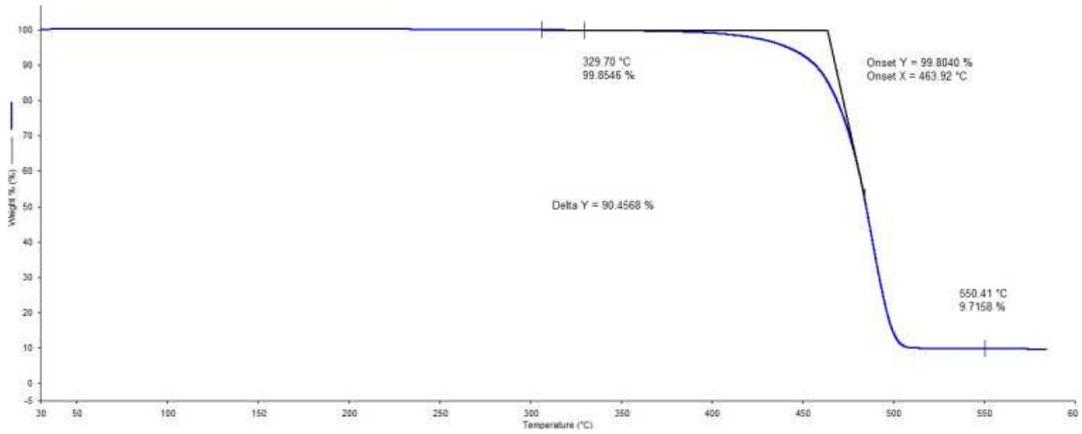
### Análise DSC Experimento 5



Fonte: do autor, 2017.

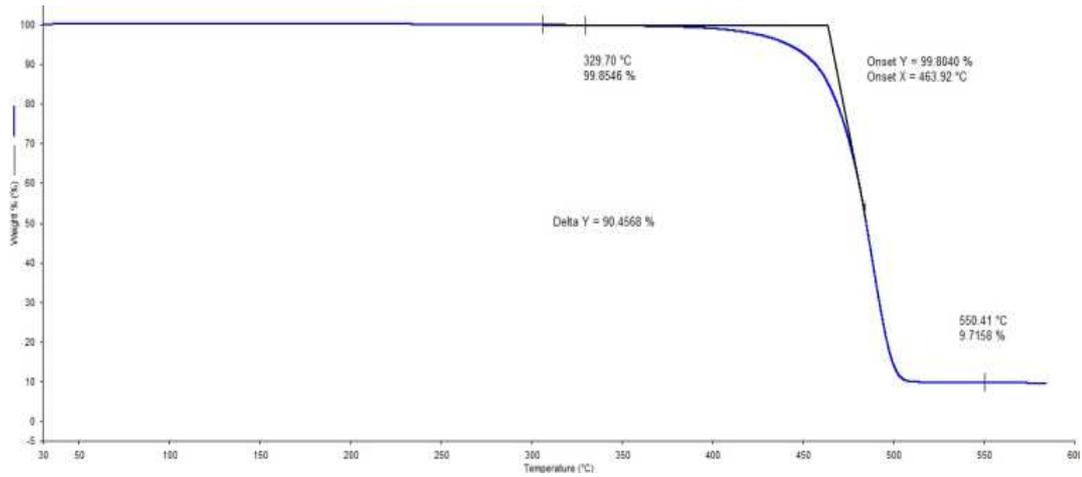
## TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Análise TGA PEAD puro



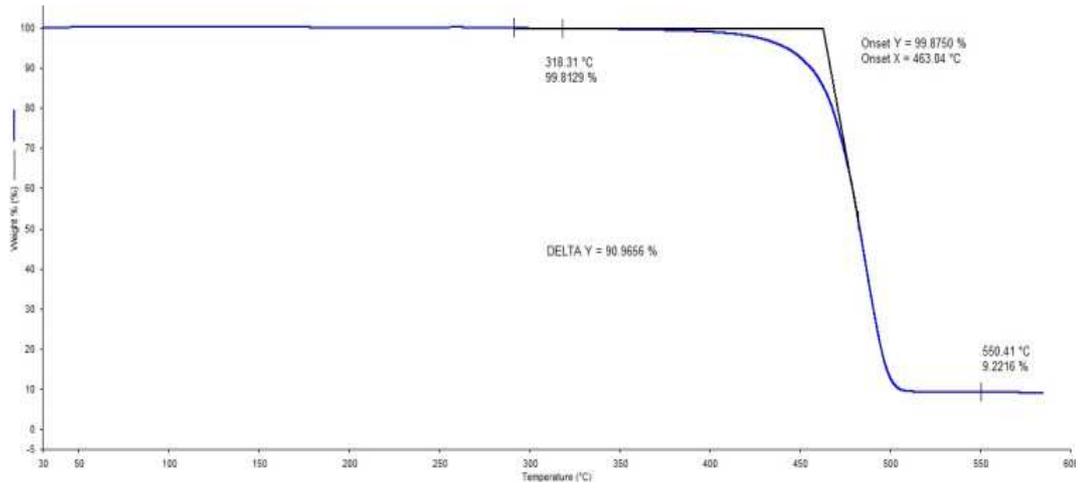
Fonte: do autor, 2017.

Análise TGA Experimento 1



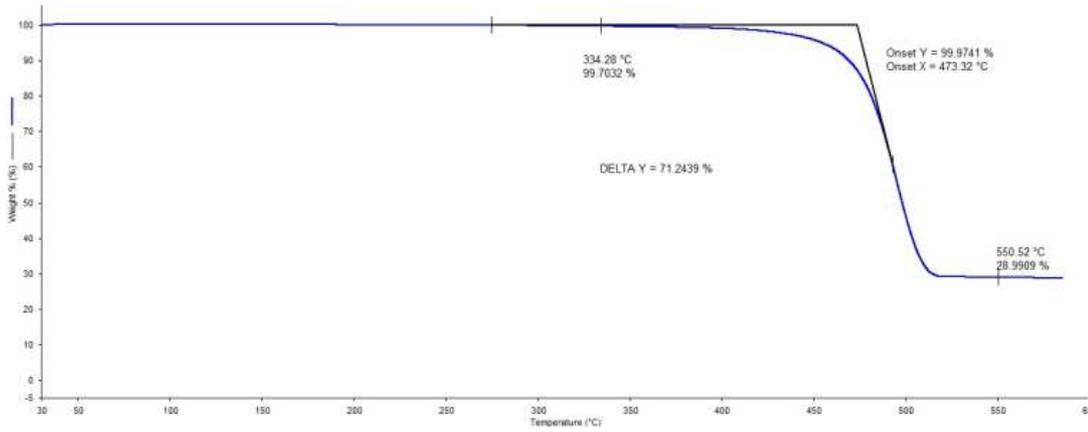
Fonte: do autor, 2017.

### Análise TGA Experimento 2



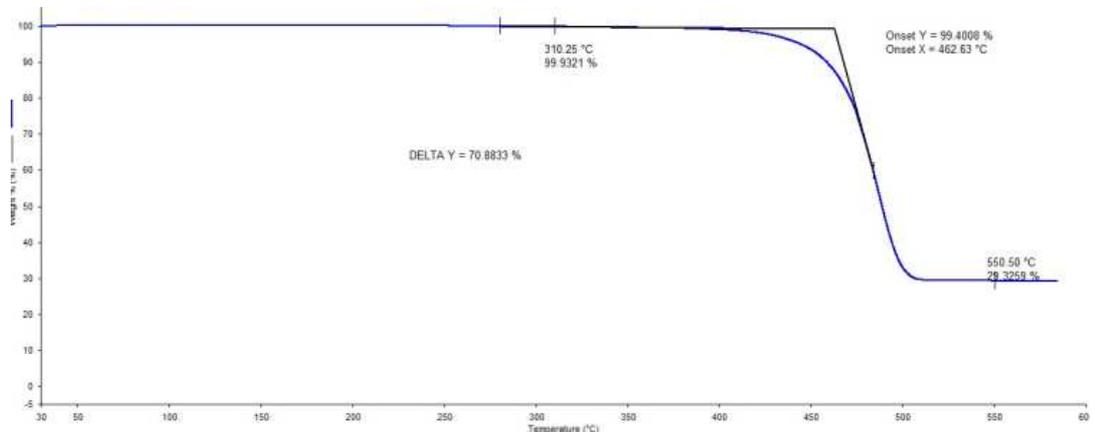
Fonte: do autor, 2017.

### Análise TGA Experimento 3



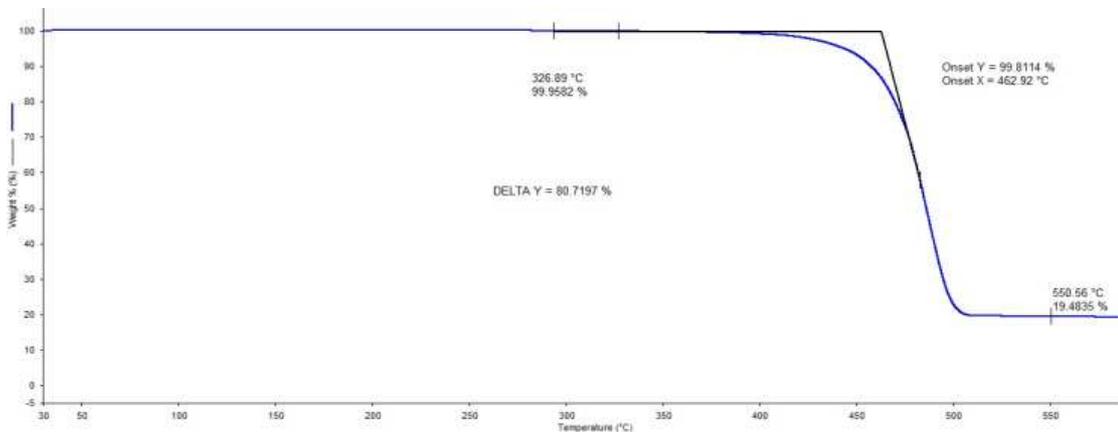
Fonte: do autor, 2017.

### Análise TGA Experimento 4



Fonte: do autor, 2017.

### Análise TGA Experimento 5



Fonte: do autor, 2017.