

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

MÁRCIO ALVES DE LIMA

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CAULIM
(PEAD/CAULIM)**

**VOLTA REDONDA
2017**

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

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CAULIM
(PEAD/CAULIM)**

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: Márcio Alves de Lima

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

**VOLTA REDONDA
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

L732p Lima, Márcio Alves de.
Processamento e avaliação das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com caulim (PEAD/CAULIM). / Márcio Alves de Lima. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

90 p. : II

Orientador(a): Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

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

1. Materiais - dissertação. 2. Compósitos de polietileno. 3. Caulim. 4. Polietileno – alta densidade. I. Montoro, Sérgio Roberto. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Márcio Alves de Lima

**PROCESSAMENTO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS,
REOLÓGICAS E TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE REFORÇADOS COM CAULIM (PEAD/CAULIM)**

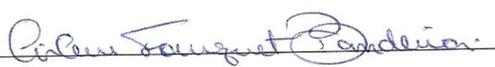
Orientador:

Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

Banca Examinadora



Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro



Profa. Dra. Cirlene Fourquet Bandeira



Prof. Dr. Wesley Luiz da Silva Assis

Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.

Ayrton Senna (Melhor piloto da história do automobilismo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial a minha esposa Ludmila de Araújo Silva por todo apoio dado ao longo da elaboração deste estudo e por ser minha companheira em todas as partes da minha vida.

Agradeço também ao Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro por toda atenção e suporte dado ao longo deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a Cirlene Fourquet Bandeira pela realização das análises térmicas de DSC e TGA.

Agradeço aos meus amigos Brunno José Silva de Jesus e Ezequiel de Andrade Silva pelo grande apoio durante a realização deste trabalho e as instituições UNIFOA, UNESP, USP e a UFF por oferecer recursos para realização do material e experimentos.

Minha gratidão também aos técnicos Luciano Monteiro Rodrigues e Dirceu Hartung de Camargo Coutinho pelo suporte no beneficiamento das amostras de compósitos e ensaios laboratoriais.

Aos meus familiares que me apoiaram desde meu ingresso no Mestrado Profissional em Materiais até o momento.

Agradeço principalmente a Deus por tudo que acontece em minha vida pessoal, profissional e acadêmica.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais, amigos e minha esposa, mais esta conquista.

LIMA, M. A. **Processamento e avaliação das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com caulim (PEAD/Caulim)**. 2017. 88f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) - Fundação Oswaldo Aranha do Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda 2017.

RESUMO

Fatores como processo tecnológico, custos e questões ambientais têm exigido melhorias em materiais poliméricos. Também por estes motivos a atratividade por materiais compósitos vem aumentando. As misturas de plásticos com cargas minerais podem proporcionar melhorias em propriedades mecânicas, físicas e químicas ou até mesmo redução de custo e melhoria em termos de processamento. Este estudo tem por objetivo avaliar as propriedades mecânicas reológicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com caulim. Além do PEAD puro, foram preparados sete experimentos (compósitos) com proporção de caulim variando de 10 a 30%, combinando com compatibilizante variando de 0 a 10%. Todos estes experimentos e PEAD puro foram ensaiados mecanicamente (tração, flexão e impacto), obteve-se propriedade de índice de fluidez e avaliados em termos de propriedade térmica (TGA e DSC). Com isto observou-se que à medida que a proporção de caulim aumenta, aumenta o módulo de elasticidade à tração e flexão e diminui a resistência ao impacto. Observa-se incremento no índice de fluidez nas amostras com 10% de caulim e 10% de compatibilizante. Além disso, na análise de TGA, verificou-se com a adição da carga e compatibilizante que houve uma diminuição na temperatura inicial de degradação e no DSC, observou-se apenas redução na variação de entalpia dos compósitos acrescidos de caulim.

Palavras-chaves: Compósito, polietileno de alta densidade, caulim, impacto e índice de fluidez.

LIMA, M. A., **Processing and evaluation of mechanical, rheological and thermal properties of high density polyethylene reinforced with kaolin composites (HDPE/Kaolin)**. 2017. 88f. Dissertation (Professional Master of Materials) - Oswaldo Aranha Foundation of Três Poços Campus, University Center of Volta Redonda, Volta Redonda 2017.

ABSTRACT

Factors such as technological process, costs and environmental issues have required improvements in polymer materials. Also for this reason the attractiveness of composite materials has been increasing. The blend of plastics with mineral fillers can provide improvements in mechanical, physical and chemical properties or even cost reduction and improvement in processing. This study aims to evaluate the mechanical and rheological properties of high density polyethylene composites reinforced with kaolin. In addition to pure HDPE, seven experiments (composites) with a kaolin content ranging from 10 to 30%, combining with compatibilizer ranging from 0 to 10% were prepared. These experiments and pure HDPE were mechanically tested (tensile, flexural strength and impact), obtained melt flow index property and evaluated in terms of thermal properties (TGA and DSC). Thereat it was observed that as the kaolin ratio increases, the tensile and flexural elastic modulus increases and decreases the impact strength. It is observed an increase in the melt flow index in the samples with 10% of kaolin and 10% of compatibilizer. In the TGA analysis, it was verified with the addition of the mineral filler and compatibilizer that there was a decrease in the initial temperature of degradation and the DSC, only the reduction of the enthalpy change of composites plus kaolin was observed.

Keywords: Composite, high density polyethylene, kaolin, impact and melt flow index.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Carbono
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Coefficiente de elasticidade do corpo de prova.
EMIC	Equipamentos Mecânicos para a indústria e Construção Civil
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
H	Hidrogênio
HDPE	High density polyethylene (Polietileno de alta densidade)
IPT	Instituto de Pesquisas Técnicas
J	Joule
kJ	QuiloJoule
kN	QuiloNewton
L	Comprimento
LDPE	low density polyethylene (Polietileno de baixa densidade)
m/m	Massa por massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Determinação do índice de fluidez
min	Minutos
mg	miligrama
ml	mililitro
MO	Microscopia ótica
MOE	Módulo de elasticidade
MOR	Módulo de ruptura
MPa	Mega Pascal
MRS	Metodologia de superfície de resposta
∅	Diâmetro
O	Oxigênio
P	Pressão

PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
PR	Resina fenólica
q	Número de componentes da mistura
R	Ruído
RTM	Moldagem por transferência de resina
S	Sinal
SiO ₂	Óxido de silício
T	Temperatura
T _c	Temperatura de cristalização
T _g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Dióxido de Titânio
T _m	Temperatura de fusão
T _m	Temperatura de fusão cristalina
TVA	Análise de volatilização térmica
T _{onset}	Temperatura de início de fusão
T _{endset}	Temperatura de término de fusão
USP	Universidade de São Paulo
V	Flecha
ε	Deformação de engenharia
μm	Micrometro
σ	Tensão de engenharia
σ _{fu}	Fratura total

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre PEAD e PEBD.	23
Tabela 2: Exemplos de composição proveniente de ensaios químicos de caulim produzidos no Brasil, nos Estados Unidos e do Reino Unido.	26
Tabela 3: Equações matemáticas de relações S/R.	41
Tabela 4: Propriedades de controle da matriz PEAD (Braskem).	44
Tabela 5: Propriedades Típicas da matriz PEAD	45
Tabela 6: Propriedades Típicas do Compatibilizante	46
Tabela 7: Fatores de entrada do processo e seus três níveis.	48
Tabela 8: Arranjos Ortogonais de Taguchi.	48
Tabela 9: Arranjo ortogonal de Taguchi L ₄ acrescidos da treplica do nível médio. ...	49
Tabela 10: Matriz de Experimentos.	49
Tabela 11: Matriz de Experimentos com suas respectivas quantidades em gramas para cada experimento, considerando batelada de 90 gramas no homogeneizador.	50
Tabela 12: Resultado do ensaio de tração de todos os experimentos.	60
Tabela 13: Resultado do ensaio de flexão de todos os experimentos	66
Tabela 14: Resultado de resistência ao impacto de todos os experimentos.	71
Tabela 15: Resultado adequado de resistência ao impacto de todos os experimentos.	75
Tabela 16: Resultado do índice de fluidez de todos os experimentos.	77
Tabela 17: Resultado do TGA de todos os experimentos.	79
Tabela 18: Resultado de DSC de todos os experimentos.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de etileno e polietileno.	21
Figura 2: Estrutura cristalina da calunita.	25
Figura 3: Exemplos de comportamento mecânico de polímeros em condições de tração uniaxial.	28
Figura 4: Exemplo de ensaio de flexão em três pontos.	29
Figura 5: Exemplo de ensaio de flexão em quatro pontos.	29
Figura 6: Exemplo de ensaio de flexão pelo método engastado.	29
Figura 7: Curvas características de ensaios de flexão de acordo com a geometria da seção.	30
Figura 8: Representação esquemática: (a) equipamento de ensaios; corpos de prova: (b) Charpy; e (c) Izod. (Segundo ASTM E23-94a.)	31
Figura 9: Curva de variação do módulo para a obtenção da temperatura de não fluxo TNF.	34
Figura 10: Termograma de um DSC	35
Figura 11: Curva de decomposição térmica de um material.	36
Figura 12: Desenho detalhado de um instrumento de termogravimetria.	37
Figura 13: Sequência esquemática do planejamento do experimento.	47
Figura 14: Sequência do processo de obtenção do compósito.	51
Figura 15: Máquina de ensaio mecânico EMIC. a) Máquina de ensaio de tração; b) Máquina configurada para ensaio de flexão.	53
Figura 16: CDP de tração de acordo com a Norma ASTM D638. Nota: Dimensões em mm.	53
Figura 17: CDP de flexão de acordo com a Norma ASTM D790. Nota: Dimensões em mm.	54
Figura 18: Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy.	55
Figura 19: Máquina <i>Charpy</i> marca Wolfgang <i>OhstRathenow</i>	56
Figura 20: CDP de impacto de acordo com a Norma ASTM D 6110. Nota: Dimensões em mm.	56
Figura 21: Comportamento de todas as composições no ensaio de tração.	59

Figura 22: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de tensão de escoamento (MPa).	61
Figura 23: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de limite de resistência a tração (MPa)	61
Figura 24: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de limite de módulo de elasticidade (MPa).....	62
Figura 25: Gráfico de Valores Individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Módulo de elasticidade (MPa) de acordo com o % de caulim.	63
Figura 26: Análise de regressão de módulo de elasticidade vs % de caulim.....	64
Figura 27: Comportamento de todas as composições no ensaio de flexão.	65
Figura 28: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de tensão máxima à flexão (MPa).....	67
Figura 29: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de módulo de elasticidade à flexão (MPa).	67
Figura 30: Gráfico de Valores Individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Módulo de elasticidade (MPa) de acordo com o % de caulim.	68
Figura 31: Análise de regressão de módulo de elasticidade vs % de caulim.	69
Figura 32: Módulo de flexão dos compósitos de polipropileno de alta cristalinidade com vários teores de talco.	70
Figura 33: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de resistência ao impacto (Kgf/cm ²).	71
Figura 34: Gráfico de resultados individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de impacto de acordo com o % de caulim.	72

Figura 35: Análise de regressão de % de caulim vs resistência ao impacto.....	73
Figura 36: Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos de polipropileno de alta cristalinidade com vários teores de talco.	74
Figura 37: Influência da concentração do talco no impacto e rigidez do polipropileno.	75
Figura 38: Influência da concentração de caulim na resistência ao impacto. Os pontos vermelhos correspondem ao resultado médio de cada composição e os pontos azuis, correspondem a média para cada percentual de caulim.	76
Figura 39: Gráfico dos resultados do índice de fluidez por experimento	77
Figura 40: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Índice de fluidez em relação ao % de caulim	78
Figura 41: Gráfico de análise de TGA de todas as amostras.	79
Figura 42: Gráficos de análise de DSC de todas as amostras.	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS GERAIS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	Considerações sobre compósitos.....	20
3.2	Polímeros	21
3.3	Cargas minerais.....	24
3.4	Propriedades mecânicas.....	26
3.4.1	Ensaio de tração	27
3.4.2	Ensaio de flexão.....	28
3.4.3	Ensaio de impacto	30
3.5	Propriedades reológicas	32
3.6	Propriedades térmicas	33
3.7	Conceitos importantes da metodologia de Taguchi	37
3.7.1	Fatores de controle e de sinal/ruído.....	40
3.7.2	Análise de variância (ANOVA)	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	Materiais	44
4.1.1	Matriz (PEAD).....	44
4.1.2	Caulim	45
4.1.3	Compatibilizante epolene C-16	45
4.2	Planejamento do experimento	46
4.3	Preparo dos compósitos (amostras).....	50
4.4	Ensaio mecânicos dos compósitos.....	52
4.4.1	Ensaio de tração e flexão	52

4.4.2	Ensaio de impacto	55
4.5	Obtenção do índice de fluidez	57
4.6	Análises térmicas	57
4.6.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	57
4.6.2	Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1	Ensaio de tração	59
5.2	Ensaio de flexão.....	65
5.3	Ensaio de impacto	70
5.4	Índice de fluidez.....	76
5.5	Análises térmicas	79
5.5.1	Análises Termogravimétricas (TGA)	79
5.5.2	Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	80
6	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	84

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais extremamente versáteis, possuindo uma enorme gama de aplicações. Esta versatilidade advém da sua grande diversidade em estruturas moleculares. Atualmente existem inúmeros polímeros, mas fatores como o progresso tecnológico, questões ambientais e a importância da segurança no trabalho, têm exigido a melhoria destes polímeros já existentes e a síntese de novos materiais. O foco tem sido a obtenção de propriedades cada vez mais benéficas tanto a nível tecnológico como a nível de seu custo e ambiental. A importância dos polímeros é verificada pelo tamanho da sua indústria. Nos últimos 30 anos, o mercado mundial dos polímeros cresceu de 45 milhões de toneladas fabricadas para mais de 250 milhões de toneladas, prevendo-se que no ano de 2018 a procura global atinja mais de 300 milhões de toneladas (CALADO, 2015). Além disso, a atratividade dos materiais compósitos, constituídos por dois ou mais componentes, vem aumentando. Isso, pois, misturando dois ou mais elementos, pode-se obter melhoras nas propriedades ou manter características próximas de um material puro, utilizando-o em menor quantidade, devido adição de outro material muitas vezes de um custo menor (BREHM, 2014).

O polietileno é um dos polímeros de maior importância na indústria atualmente, devido ao seu baixo custo e por ser facilmente processável pela maioria dos métodos industrialmente utilizados. O polietileno constitui-se, ainda, como uma família vasta de polímeros, podendo distinguir-se o polietileno de baixa densidade (LDPE, do inglês, *Low Density Polyethylene*), o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE, do inglês, *Linear Low Density Polyethylene*) e o polietileno de alta densidade (HDPE, do inglês, *High Density Polyethylene*). Estes diferentes tipos de polietileno mencionado originam-se de diferentes técnicas de produção (CALADO, 2015).

As cargas minerais atualmente ocupam posição de destaque na formulação de compósitos termoplásticos. As funções básicas da incorporação de minerais em polímeros evoluíram da simples substituição econômica, para funções mais específicas como minerais ou polímero de aprimoramento de propriedades do compósito final (BIZZI, 2003). O caulim tem como principal constituinte a caulinita, um argilo-mineral pertencente aos filossilicatos, devido as suas características de

alvura e granulometria é utilizada, principalmente, na indústria de papel (coating e filler) e, secundariamente, na indústria química e cerâmica (ROCHAS E MINEIRAIS, 2005). A fim de diversificar uso do caulim e superar crises de fluxo de caixa, as empresas têm realizado testes com caulim inapropriados para papel, na indústria cerâmica, os quais alcançaram bons resultados (MINERAIS, 2015).

Estudos revelam que em compósitos com polímeros, as cargas minerais são adicionadas, devido às razões como: redução de custo, melhorar o processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, retardamento de chama, modificações nas propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e propriedades mecânicas (SAKAHARA, 2012). Silva 2013 reforça o mencionado quando fala que nos dias atuais, compósitos a base de polímero com adição de carga mineral tem 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 (SILVA, 2013).

Para todo ramo de atividade industrial, indicadores de desempenho importantes estão ligados às diversas perdas no ciclo de vida do produto. Os prejuízos que surgem não se limitam em refugos de produção ou desperdícios diversos ao longo de um processo. Eles podem estar enraizados ao início do desenvolvimento do produto e ampliarem-se por retrabalhos e revisões de projeto ao longo de outras etapas. Dessa forma, ganham importância estratégias que levem ao desenvolvimento e produção de produtos uniformes e que, ao mesmo tempo, possam atender os requisitos do cliente e reduzir custos (SOUZA, 2014). O objetivo principal da aplicação da metodologia de Taguchi é exatamente de criação de um produto uniforme e dentro das características requeridas para uma determinada aplicação, além de proporcionar a melhor escolha no aspecto de custo e benefício.

2 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi processar e caracterizar compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com caulim, avaliar o comportamento das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas, de acordo com a quantidade de caulim e compatibilizante no compósito, para uma possível aplicação na indústria automotiva.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Considerações sobre compósitos

O nome compósito provém de composto, desta maneira subentende-se que são materiais formados por mais de um constituinte, basicamente matriz e reforço. Quando combinados dois materiais diferentes, podem-se obter propriedades superiores, em muitos aspectos, em relação a cada componente individual. Desta maneira, pode-se entender a importância dos materiais compósitos na engenharia (SMITH, 1998).

Na combinação de materiais, a geometria e orientação do material de reforço, influenciam significativamente a resistência. Assim sendo, há resumidamente compósitos formados: por elementos particulados, fibrados ou fibra/metal. Levando em conta os compósitos formados por elementos particulados, estes podem estruturalmente ser esféricos cúbicos, tetragonais ou de outras formas (regular ou irregular), no entanto em sua maioria equiaxiais (MARINUCCI, 2011). Falando ainda de compósitos particulados, estes têm suas propriedades térmicas e mecânicas influenciadas pela distribuição e tamanho de suas partículas, além da fração em volume destas partículas no compósito. No caso da fabricação de compósitos, a mistura de elementos para geração do material final ocorre simultaneamente à moldagem. O processo mais apropriado é estabelecido levando em consideração o tipo de reforço, matéria prima empregada, matriz e forma final que se deseja obter. Cabe mencionar que estes processos podem ser manuais, automáticos e quanto à moldagem, pode ser em molde fechado ou aberto. (LEVY NETO, 2006).

A granulometria é um parâmetro importantíssimo que deve ser levado em consideração quanto ao emprego de cargas minerais em compósitos poliméricos. Tipicamente, as cargas minerais para este tipo de aplicação, apresentam dimensões granulométricas inferiores a 45 μm e quanto mais fina a carga, maior a superfície específica da mesma. Além disso, crucial para o processo de mistura do compósito formado entre cargas e polímeros é a determinação do equipamento adequado. Devido a fatores como a força de adesão entre partículas minerais e a tensão interfacial entre o polímero e a partícula, podem ocorrer aglomerados de cargas minerais (SAKAHARA, 2012).

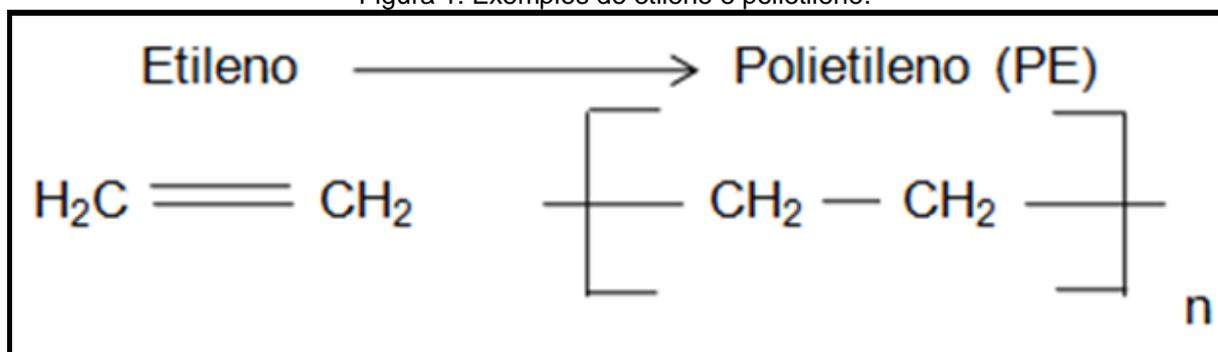
3.2 Polímeros

A palavra polímero vem do grego poli (muitos) + meros (iguais). São macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros. As massas molares dos polímeros podem ser da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. Em praticamente todos os tipos de materiais poliméricos empregam-se aditivos para melhorar ou para alterar as propriedades finais do material. Estes aditivos podem ser: modificadores de impacto, plastificantes, antioxidantes, foto-estabilizantes, estabilizantes de processo, lubrificantes, cargas minerais, corantes, etc. Com o aumento e a diversificação das aplicações de materiais poliméricos, a aditivação, ou a formulação, também tem-se tornado cada vez mais específica para cada determinado tipo de aplicação (PAOLI, 2008).

O Polietileno como o próprio nome sugere é formado pela polimerização do etileno. O etileno contém, conforme

Figura 1, uma ligação dupla entre carbonos, podendo ser considerada uma estrutura insaturada (SMITH, 1998).

Figura 1: Exemplos de etileno e polietileno.



Fonte: CANEVAROLO, 2010.

De maneira genérica, pode-se afirmar que existem basicamente dois tipos de termoplásticos de polietileno utilizados como matriz em compósitos: polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE). A estrutura do polietileno de baixa densidade é ramificada, e o polietileno de alta densidade por sua vez tem essencialmente uma estrutura em cadeia linear (SMITH, 1998). Na Tabela 1 mostra uma comparação entre os dois tipos de polietilenos citados em termos de

processo de obtenção, propriedades e aplicações.

Tabela 1: Comparação entre PEAD e PEBD.

Comparação entre polietileno de alta e baixa densidade		
Item de comparação	Polietileno de baixa densidade PEBD	Polietileno de alta densidade PEAD
Preparação	<ul style="list-style-type: none"> • Poliadição em massa. Monômero, oxigênio, peróxido, 200°C, 30.000-50.000 psi (200-350 MPa). 	<ul style="list-style-type: none"> • Poliadição em lama. Monômetro, catalisador de Ziegler-Natta, heptano, 70°C, 300 psi (2 MPa). • Poliadição em lama. Monômetro, óxidos metálicos (cromo, molibdênio), heptano, 100°C, 550 psi (4 MPa). • Poliadição em fase gasosa. Monômetro, catalisador de Ziegler-Natta, 70-105°C, 290 psi (2 MPa).
Propriedades	<ul style="list-style-type: none"> • Peso molecular: 5×10^4; d: 0,92-0,94; ramificado. • Cristalinidade: até 60%; T_g: -20°C; T_m: 120°C. • Material termoplástico. Boas propriedades mecânicas. Resistência química excelente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Peso molecular: 10^5; d: 0,94-0,97; linear. • Cristalinidade: até 95%; T_g: -120°C; T_m: 135°C. • Material termoplástico. Propriedades mecânicas moderadas. Resistência química excelente.
Aplicações comuns	<ul style="list-style-type: none"> • Filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos. • Utensílios domésticos. • Brinquedos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Contentores. • Bombonas. • Fita-lacre de embalagens. • Material hospitalar.
Observações	<ul style="list-style-type: none"> • LDPE é obtido por mecanismo via radical livre; é ramificado e com baixa cristalinidade. • A versatilidade de emprego do LDPE em filmes e sacos plásticos para embalagem e transporte dos mais diversos materiais traz como consequência o problema da poluição ambiental. • Polímeros relacionados ao LDPE: copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), empregado como artefatos espumados e também como adesivo do tipo adesivo fundido ("hot melt"). 	<ul style="list-style-type: none"> • HDPE é obtido por mecanismo de coordenação aniônica; é linear e com alta cristalinidade. • 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 5×10^6) (UHMWPE).

Fonte: BIASOTTO, 1999.

Os termoplásticos são polímeros que podem ser moldados pelo fato de amolecerem e fluírem, quando submetidos ao aumento substancial de temperatura e marginal de pressão. Cessando a solicitação de temperatura e pressão, estes

materiais se solidificam e adquirem o formato do molde. O processo de aumento de temperatura e pressão pode ser repetido com o mesmo material, sendo assim, podem ser considerados recicláveis. Em geral são solúveis e de cadeia linear ou ramificada. Estes plásticos podem ser classificados de acordo com o desempenho mecânico, quando utilizados em uma peça ou item como: Convencionais, especiais, de engenharia ou termoplástico de engenharia especial (CANEVAROLO, 2010). No caso de matrizes poliméricas as características de fusibilidade determinam a técnica de processamento a ser utilizada. A fusibilidade determina se o polímero é termoplástico ou termofixo (MARINUCCI, 2011).

3.3 Cargas minerais

A maioria das vezes os polímeros puros não apresentam as propriedades para atendimento das especificações técnicas, as quais a aplicação final requer. Dentre estas propriedades, pode se citar: resistência a tração, resistências químicas a ataques ácidos e básicos, resistência ao calor, entre outras, que podem ser aprimoradas através do emprego de cargas minerais, com tratamento superficial e em proporções adequadas (BASTOS, 2007).

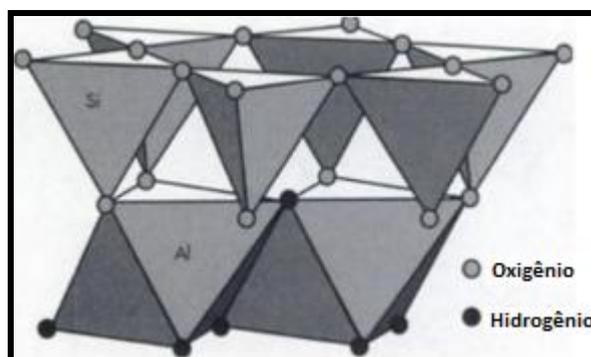
Cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos pouco flexíveis que são incorporados à massa de polímeros ou a fibras de celulose para fabricação de papel (ROTHON, 1995). Outra definição pertinente a respeito de cargas minerais é que estas podem ser qualificadas como materiais sólidos, não solúveis que são aplicadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Sendo assim, de acordo com a capacidade de reforço podem ser classificadas como: Inertes ou de enchimento quando o objetivo é apenas custo e ativas ou reforçantes quando proporcionam ao material ganho significativo em termos de propriedades mecânica, térmicas, de processamento, entre outras (WIEBECK, 2005).

Dentre os minerais empregados como reforço em termoplásticos pode se destacar: silicatos, carbonatos e os óxidos. Os minerais podem viabilizar produtos por questões técnicas (aumento de resistência à temperatura, mecânica, química e a ambientes abrasivos), além do aspecto econômico por meio da redução de custo (BIZZI, 2003).

Algumas características das cargas minerais são levadas em consideração para a fabricação de um compósito. São elas: composição química, estrutura cristalina, propriedades óticas, dureza, densidade, granulometria, área superficial específica, razão de aspecto, entre outras. (SAKAHARA, 2012).

O Caulim é um mineral global usado principalmente como pigmento para melhoria da aparência e funcionalidade do papel e tintas, como material de reforço para plásticos, como matéria-prima de cerâmica, como componente de tijolos refratários e produtos de fibra de vidro. Outro menor volume de caulim é utilizado em fabricações de produtos químicos na engenharia civil, aplicações agrícolas e em alguns produtos farmacêuticos. Este mineral é encontrado em vastas áreas na maioria dos continentes, no entanto grandes depósitos de caulim de alta pureza capazes de proporcionar, economicamente, grandes instalações e acessíveis a infraestruturas são raros. Portanto, a maioria do caulim no mundo é extraída de depósitos de caulim sedimentares localizadas nos Estados Unidos e no Brasil, além de depósitos de caulim primário localizados na Alemanha e Reino Unido. O caulim é uma argila branca ou quase branca que se distingue de outras argilas industriais, basicamente pelo fato de conter altos níveis brancura e por sua granulometria. A caulinita é basicamente formada por um plano de átomos de silício com coordenação tetraédrica, com quatro átomos de oxigênio e um plano de alumínio com coordenação octaédrica, com os dois átomos de oxigênio e quatro moléculas de hidróxido, conforme pode se ver na Figura 2. (KOGEL, 2006).

Figura 2: Estrutura cristalina da calunita.



Fonte: KOGEL, 2006.

Teoricamente, o Caulim contém apenas alumina, sílica e hidróxidos estruturalmente ligados. No entanto, durante o processo de formação do caulim, pode haver substituição de ferro por alumínio, de acordo com o teor de ferro na rocha extraída. (KOGEL, 2006). A Tabela 2 composições típicas de caulim de acordo com cada país.

Tabela 2: Exemplos de composição proveniente de ensaios químicos de caulim produzidos no Brasil, nos Estados Unidos e do Reino Unido.

Elementos	Teórico	Brasil (Copim)	Georgia (Middle)	Reino Unido (Cornwall)
% em peso				
SiO ₂	46,54	44,80	45,70	46,20
Al ₂ O ₃	39,50	38,30	37,60	39,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,51	0,46	0,38
TiO ₂	0,00	0,55	1,41	0,01
MgO	0,00	<0,05	0,03	0,16
CaO	0,00	<0,02	0,08	0,05
Na ₂ O	0,00	0,13	0,26	0,03
K ₂ O	0,00	<0,02	0,05	0,55
tOI 1,050°C	13,96	14,40	14,00	13,80

Fonte: KOGEL, 2006.

3.4 Propriedades mecânicas

Todo projeto de engenharia, para sua viabilização, requer um vasto conhecimento das características, comportamento e propriedades dos materiais disponíveis. Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades mecânicas que se referem ao comportamento do material quando sob ação e que são expressas em função e tensões e deformações. Entre as principais propriedades obtidas através de ensaio pode se citar: resistência, elasticidade, plasticidade, resiliência e tenacidade (GARCIA, 2012).

Não diferente em materiais compósitos de matrizes poliméricas, os polímeros em sua maioria são caracterizados mecanicamente com intuito de prever seu comportamento quanto a solicitações como: tração, flexão, compressão e cisalhamento. (CANEVAROLO, 2007).

3.4.1 Ensaio de tração

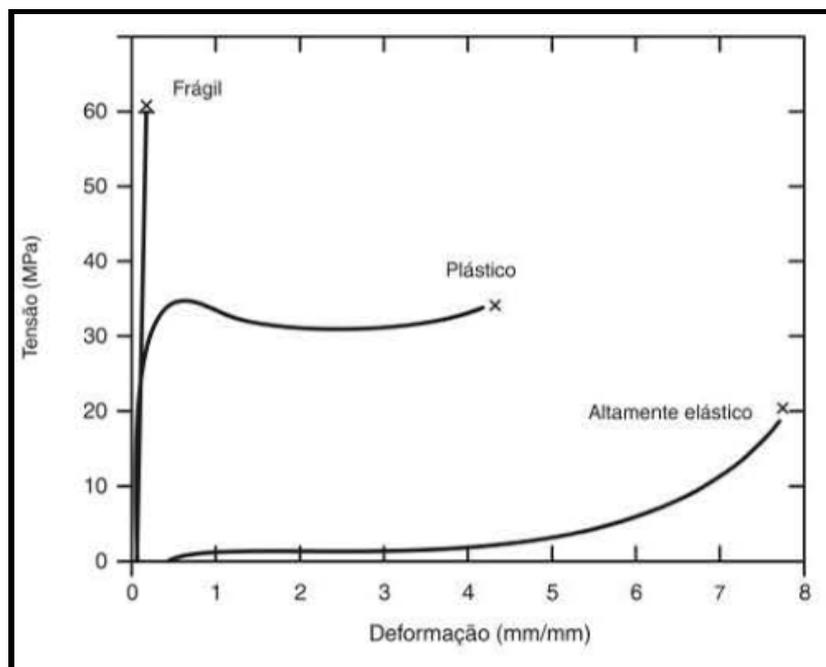
Este ensaio consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Mede-se a variação do comprimento como função da carga aplicada. Trata-se de um ensaio amplamente utilizado de componentes mecânicos. Dentre as principais características mecânicas verificadas, destacam-se: limite de resistência a tração, limite de escoamento, módulo de elasticidade, módulo de resiliência, módulo de tenacidade, coeficiente de encruamento, coeficiente de resistência e parâmetros relativos a ductilidade (GARCIA, 2012).

Para os ensaios de tração em polímeros e não diferente para compósitos de base polimérica é utilizado o método ASTM D 638-14, onde os corpos de prova são fixados em garras (uma garra fixa e outra, móvel). A medida que as garras se movimentam é registrada a deformação e a célula de carga registra a tensão para cada nível de deformação (CANEVAROLO, 2007).

Com objetivo de diminuir diferenças provenientes de fatores de carga, geometria, alongação e conseqüentemente impactarem os resultados de tração, os fatores são normatizados levando em conta parâmetro de tensão e deformação de engenharia (CALLISTER, 2006).

Para os polímeros, são típicos três comportamentos diferentes para a relação tensão-deformação: frágil, em que a fratura ocorre quando se deforma elasticamente o material; plástico, similar ao comportamento encontrado na maioria dos materiais metálicos, onde existe deformação elástica e plástica; e totalmente elástico, obtendo alta deformação com baixa tensão. Os polímeros que apresentam comportamento totalmente elástico são chamados de elastômeros. Esses comportamentos podem ser visualizados na Figura 3 (GARCIA, 2012).

Figura 3: Exemplos de comportamento mecânico de polímeros em condições de tração uniaxial.

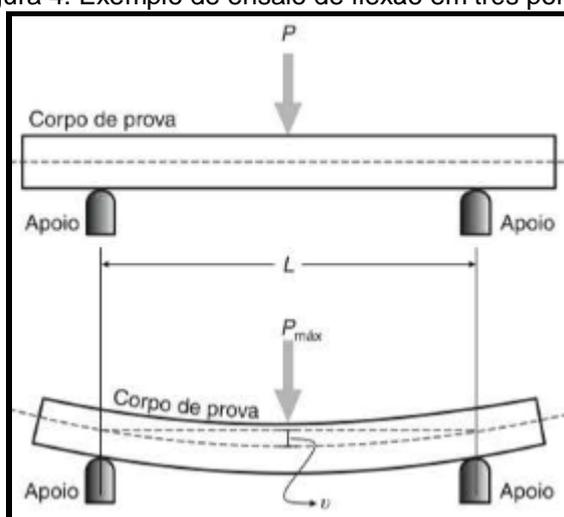


Fonte: GARCIA, 2012.

3.4.2 Ensaio de flexão

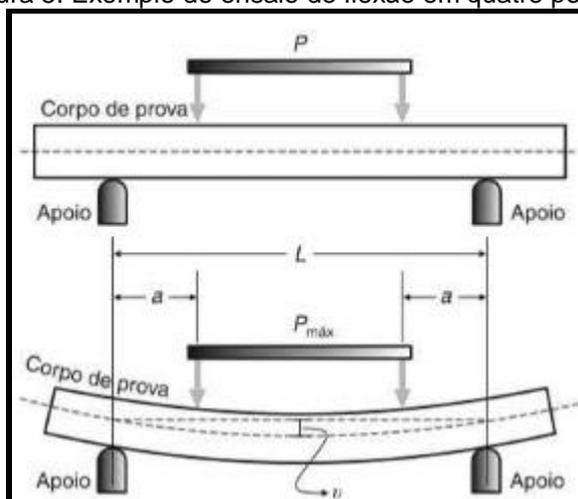
Este ensaio consiste na aplicação de uma carga P no centro de um corpo de prova específico, apoiado em dois pontos. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo de prova. O valor da carga aplicada versus o deslocamento do ponto central, ou flecha (v), consiste na resposta do ensaio. Como mostram a Figura 4, Figura 5 e Figura 6, os ensaios de flexão podem ser em três pontos, em quatro pontos ou método engastado e cada um com suas particularidades (GARCIA, 2012). Pode se notar adiante, curvas características do ensaio de flexão para cada geometria da seção transversal.

Figura 4: Exemplo de ensaio de flexão em três pontos.



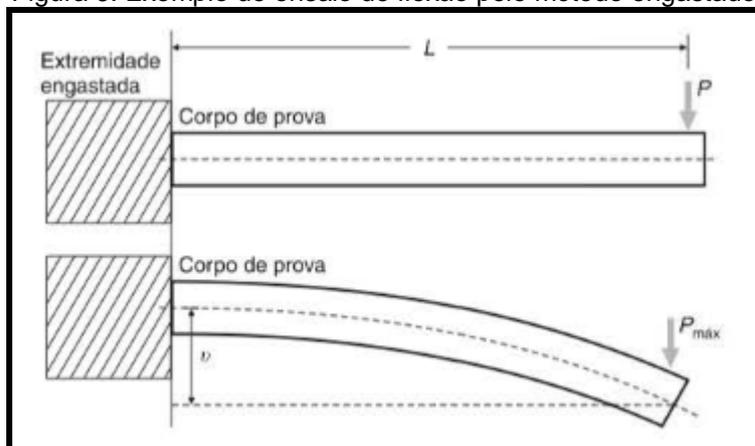
Fonte: GARCIA, 2012.

Figura 5: Exemplo de ensaio de flexão em quatro pontos.



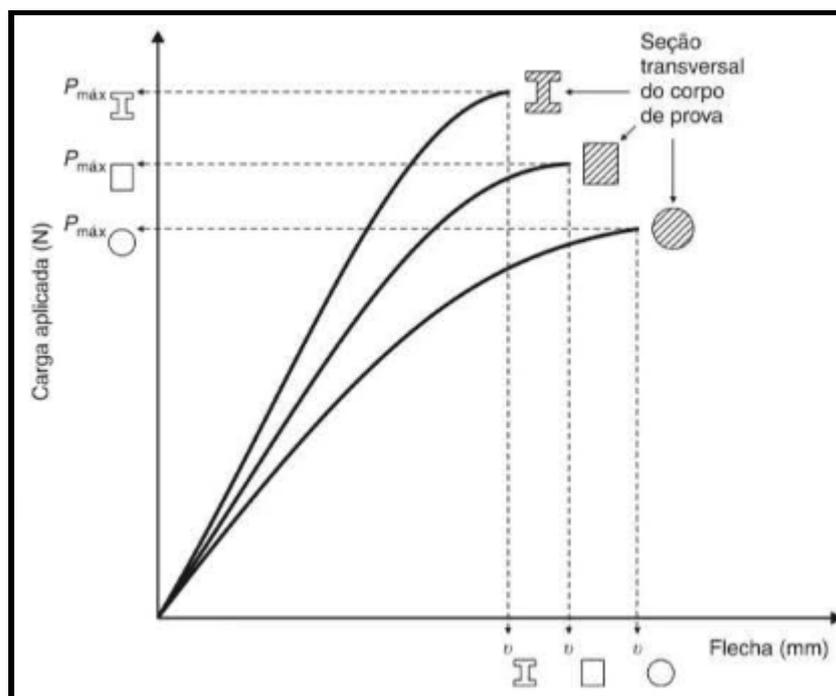
Fonte: GARCIA, 2012.

Figura 6: Exemplo de ensaio de flexão pelo método engastado.



Fonte: GARCIA, 2012.

Figura 7: Curvas características de ensaios de flexão de acordo com a geometria da seção.



Fonte: GARCIA, 2012.

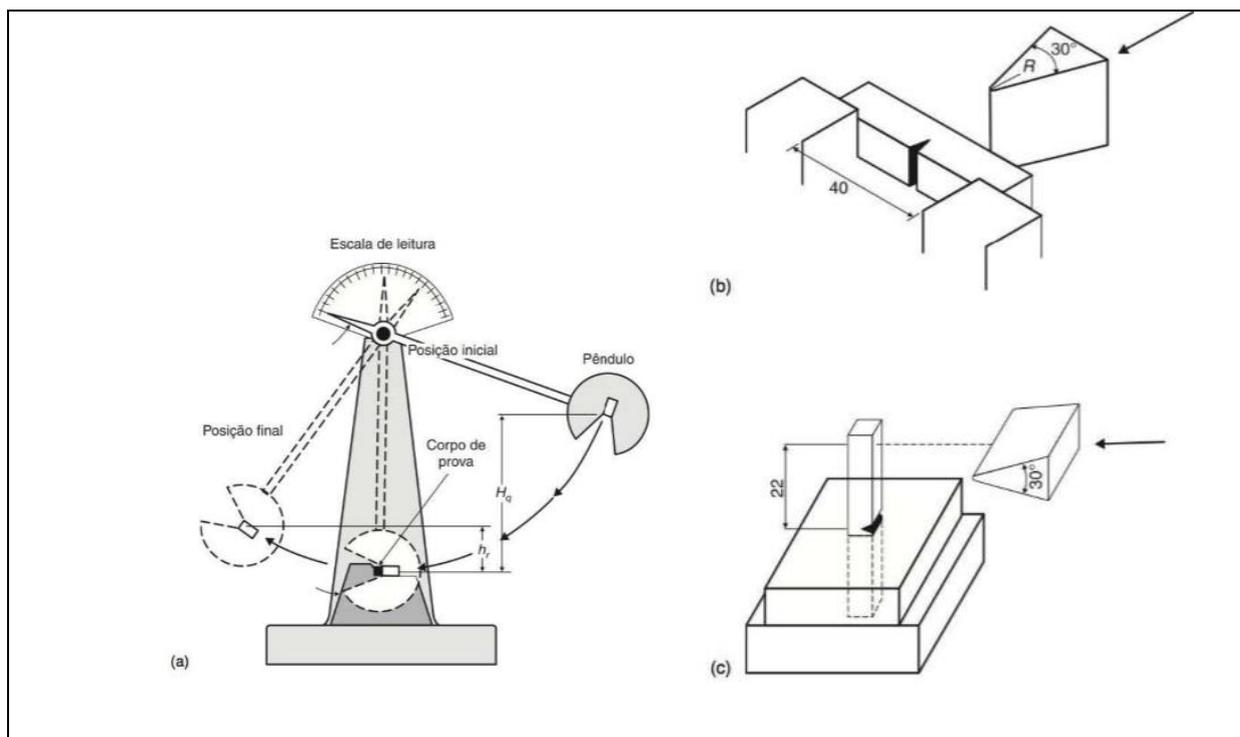
Os principais parâmetros obtidos no ensaio de flexão são o módulo de ruptura (MOR), definido como valor máximo da tensão de tração ou compressão nas fibras externas do corpo de prova, ou o valor da tensão que levará o corpo de prova a fratura total (σ_{fu}), e o módulo de elasticidade (MOE), que representa o coeficiente de elasticidade do corpo de prova (E) (GARCIA, 2012). Para os ensaios de flexão em polímeros e não diferente para compósitos de base polimérica é utilizado o método ASTM D790 (CANEVAROLO, 2007).

3.4.3 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto é um ensaio dinâmico empregado para a análise da fratura frágil de materiais. O resultado é simplesmente representado por uma medida de energia absorvida pelo corpo de prova, não fornecendo indicações seguras sobre o comportamento de toda uma estrutura em condições de serviço. Entretanto, permite a observação de diferenças de comportamento entre materiais que não são observadas em um ensaio de tração. Dois tipos padronizados de ensaios de impacto são mais amplamente utilizados: Charpy e Izod. Em ambos os casos, o corpo de

prova tem o formato de uma barra de seção transversal quadrada, na qual é usinado um entalhe em forma de V, U ou *key-hole*. Os equipamentos de ensaio, juntamente com os tipos de corpo de prova, são apresentados na Figura 8 (GARCIA, A. 2012).

Figura 8: Representação esquemática: (a) equipamento de ensaios; corpos de prova: (b) Charpy; e (c) Izod. (Segundo ASTM E23-94a.)



Fonte: GARCIA, 2012.

Em relação às informações que podem ser obtidas do ensaio de impacto, tem-se:

- Energia absorvida: medida diretamente pela máquina;
- Contração lateral: quantidade de contração em cada lado do corpo de prova fraturado;
- Aparência da fratura: determinação da porcentagem de fratura frágil ocorrida durante o processo de ruptura por métodos como medida direta em função do aspecto da superfície de fratura, comparação com resultados de outros ensaios ou ensaios-padrão, ou através de fotografias da superfície e interpretação adequada (GARCIA, 2012).

A maioria dos materiais cerâmicos e poliméricos também apresenta transição dúctil-frágil. Para os cerâmicos, a transição ocorre somente a temperaturas

elevadas, geralmente acima de 1000°C, enquanto os polímeros apresentam uma faixa de temperaturas de transição geralmente abaixo da temperatura ambiente (GARCIA, 2012).

3.5 Propriedades reológicas

Define-se reologia como o estudo das propriedades de deformação e escoamento dos materiais. Duas abordagens principais têm sido empregadas na reologia de polímeros: a primeira é a teoria do *Continuum* (contínuo), na qual a natureza molecular do material não é levada em consideração e as propriedades são estudadas do ponto de vista fenomenológico. Na segunda abordagem, o comportamento reológico é previsto em função da estrutura molecular do polímero. A teoria do contínuo tem sido a mais usada e tem levado a importantes resultados quantitativos. As teorias que consideram a estrutura molecular são geralmente aplicáveis em condições muito simples de deformação e escoamento, mas são muito importantes no estudo de materiais poliméricos, porque estes apresentam complexidades estruturais específicas devido ao tamanho de suas cadeias. Um entendimento profundo do comportamento reológico dos polímeros necessariamente terá de levar em conta os fatores moleculares (AKCELRUD, 2006).

A reologia é e continuará sendo uma área científica de extrema importância na indústria dos polímeros, permitindo caracterizar os polímeros sob condições reais de processamento. Neste sentido, a reologia permite melhorar a processabilidade dos materiais. Aparelhos como o reômetro capilar e o medidor de índice de fluidez podem ser utilizados para o controle de qualidade durante todo o processo de produção (LOCATI, 2004).

O índice de fluidez é definido como a massa (MFI, do inglês, *Melt Flow Index*) ou o volume (MVR, do inglês, *Melt Volume Rate*) de material que flui de um cilindro através de uma fieira em 10 minutos sob ação de um determinado peso. Deste modo, o índice de fluidez é dado em g/10 min ou em cm³/10 min (CALADO, 2015). O teste para determinação do índice de fluidez assemelha-se ao ato de espremer uma pasta de dente de dentro do tubo. A carga é aplicada verticalmente a um êmbolo e a massa fundida de polímero é espremida através de uma matriz. Como mencionado anteriormente a quantidade de material que flui deste por unidade de

tempo determina o índice de fluidez (MFI). Materiais de elevada viscosidade terá um baixo MFI e materiais de baixa viscosidade terão um alto MFI (GOODSHIP, 2007).

O MFI tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar propriedades de fluxo dos polímeros, devido à simplicidade e à agilidade da técnica utilizada na sua determinação. Os polímeros podem ser classificados para as várias tecnologias de processamento de acordo com este índice. Propriedades poliméricas, como extrusabilidade e resistência de filmes ao rasgamento são frequentemente consideradas como basicamente dependentes do índice de fluidez (SWUANDA, 1987).

Os compósitos poliméricos normalmente possuem uma viscosidade mais elevada do que a matriz polimérica por si só, sendo essa viscosidade tanto maior quanto maior for o teor em aditivos do compósito. Este aumento da viscosidade em relação à matriz polimérica é mais acentuado quando os aditivos possuem uma maior área específica e, por isso, uma maior interação com o polímero (CALADO, 2015).

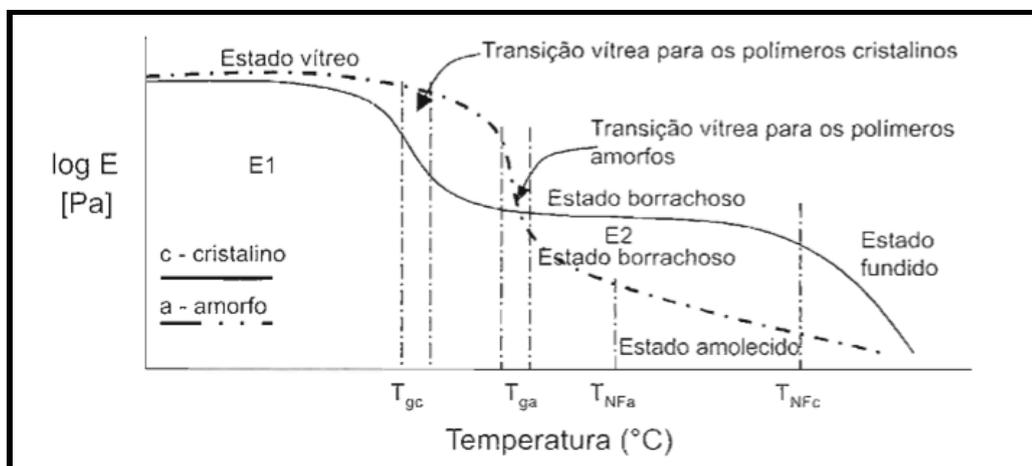
3.6 Propriedades térmicas

Transições térmicas devem ser entendidas como as temperaturas onde ocorrem transições termodinâmicas. A temperatura de fusão (T_m) é uma transição termodinâmica de primeira ordem, isto é, ocorre mudança da fase (cristalina para amorfo ou vice-versa). A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição termodinâmica de segunda ordem, pois não ocorre mudança de fase e somente muda o grau da mobilidade molecular. Temperaturas de interesse técnico servem como referências para o processamento do polímero ou para seu uso. Neste caso, pode-se incluir temperatura de deflexão ao calor (HDT), temperatura de amolecimento (Vicat), temperatura de não fluxo T_{NF} (*no flow temperature*), temperatura de fragilização e temperatura de processamento recomendada (MANRICH, 2005).

Algumas temperaturas, tanto de transição quanto de interesse técnico, podem muitas vezes ser obtidas de um único ensaio ou equipamento. Em alguns casos, num mesmo ensaio ou equipamento, podem ser obtidas várias propriedades

termodinâmicas. Algumas dessas temperaturas são mostradas na Figura 9 (MANRICH, 2005).

Figura 9: Curva de variação do módulo para a obtenção da temperatura de não fluxo TNF.



Fonte: MANRICH, 2005.

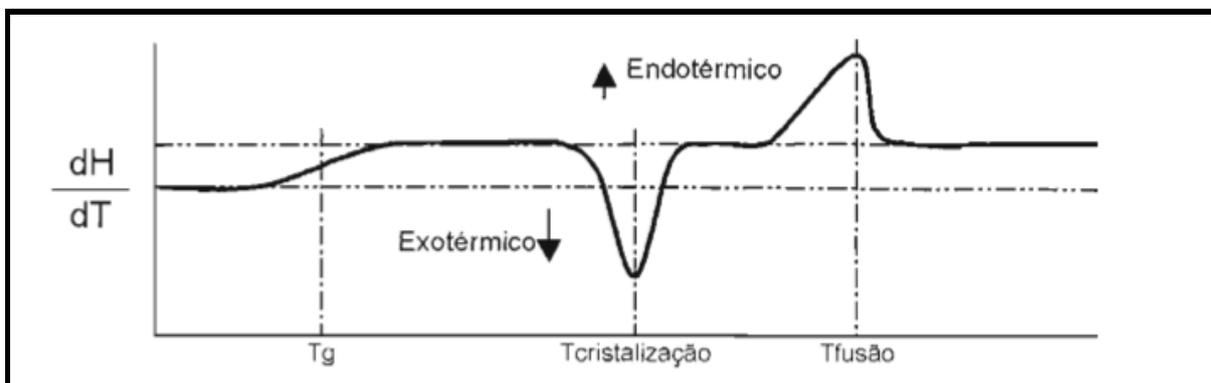
Duas técnicas importantes do ponto de vista de comportamento térmico de polímeros são a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), na qual é medida a absorção ou liberação de energia em função da temperatura em que ocorrem as mudanças físicas ou químicas no polímero (LUCAS, 2001).

DSC (Calorimetria diferencial por varredura) é um método bastante utilizado, consistindo na medida da energia de eventos que envolvem troca de calor. O corpo de prova é prensado em forma de filme fino ou é colocado em pó em uma panela específica. Com a variação da temperatura dos materiais, amostra e padrão, é medida a variação da entalpia associada a uma mudança térmica da amostra. Quando ocorrem mudanças ou transições na amostra, é detectada a diferença de energia fornecida a essa amostra, em relação a referência (panela vazia), e os dados indicarão a quantidade de calor fornecido para igualar as temperaturas entre a referência e a amostra. Na

Figura 10 se pode observar um termograma obtido em um DSC, onde a temperatura de fusão (T_m) é uma transição endotérmica e a temperatura de cristalização (T_c) é exotérmica (liberação de calor). A variação da entalpia em função da temperatura é dH/dT. T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, e,

devido a isso, ocorre apenas mudança de patamar ou de linha básica do termograma. A área sob a curva é uma medida direta do calor de transição ou entalpia associada à transição (MANRICH, 2005).

Figura 10: Termograma de um DSC

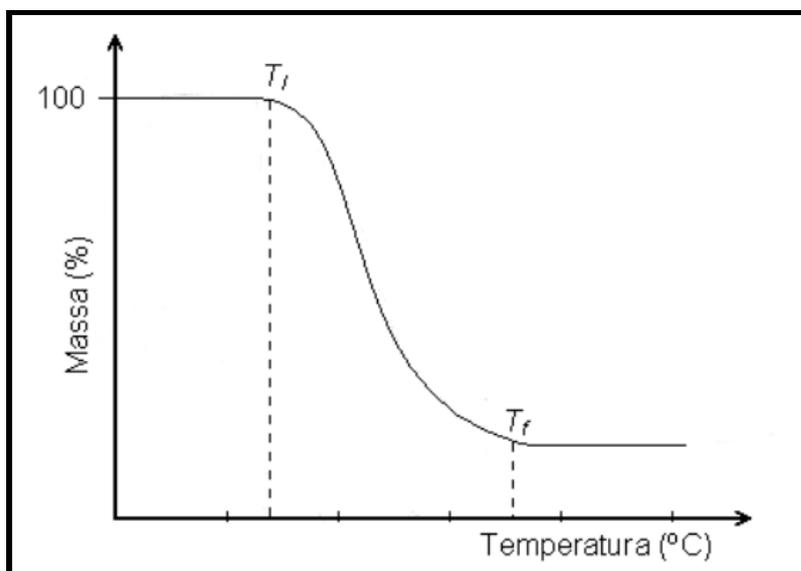


Fonte: MANRICH, 2005.

Dentre as aplicações do DSC pode-se citar a determinação das temperaturas de transição em polímeros (transição vítrea, Tg, temperatura de cristalização, Tc, temperatura de fusão, Tm) e medidas quantitativas (calor específico, calor de fusão) (LUCAS, 2001).

A análise termogravimétrica (TGA - do inglês *Thermogravimetry analysis*) é definida como um processo geralmente contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante (sob atmosfera controlada). Nesta análise a amostra pode ser aquecida, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O resultado, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho, como pode ser visto na Figura 11. Ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor vai registrando essa perda de massa. Nesta curva são identificadas duas temperaturas que podem ser consideradas importantes: T_i e T_f . A primeira, T_i , é definida como a menor temperatura antes que pode ser detectado o início da variação de massa, para um determinado conjunto de condições experimentais. A outra, T_f , é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído (LUCAS, 2001).

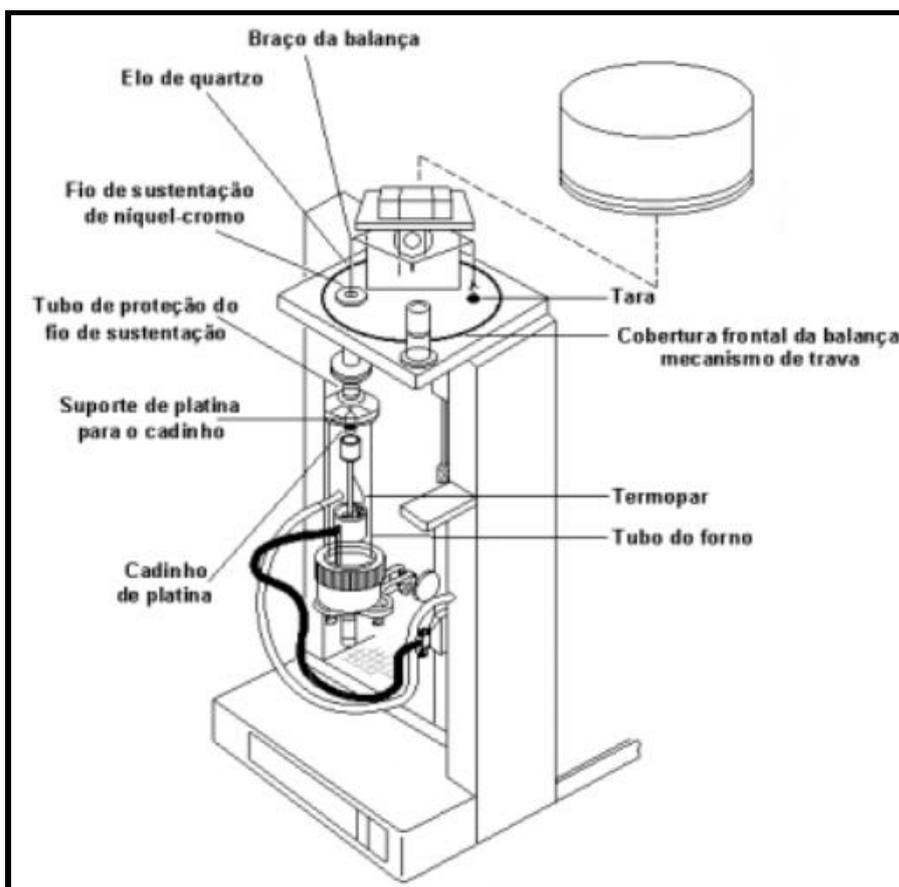
Figura 11: Curva de decomposição térmica de um material.



Fonte: LUCAS, 2001.

O equipamento de termogravimetria é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados (computador), conforme Figura 12.

Figura 12: Desenho detalhado de um instrumento de termogravimetria.



Fonte: LUCAS, 2001.

3.7 Conceitos importantes da metodologia de Taguchi

Taguchi nasceu em 1924, iniciou seus estudos essencialmente em engenharia têxtil na cidade de Tokamachi e com a eclosão da 2ª Guerra Mundial, foi convocado a participar no Departamento Astronômico da Marinha Imperial Japonesa. Após a guerra, adentrou ao Ministério da Saúde Pública e Bem-Estar, inserido sob a influência do estatístico Matosaburo Masuyama. Posteriormente ele trabalhou no Instituto de Matemática Estatística. Em 1950, ele aderiu à *Electrical Communications Laboratory* (ECL), apenas no controle de qualidade estatística. Taguchi começou a tornar-se popular no Japão sob a influência de W. Edwards Deming e da União Japonesa de Cientistas e Engenheiros. Passou doze anos no desenvolvimento de métodos para o aumento na qualidade. Neste período, começou a dar consultoria a toda indústria japonesa, sendo inclusive o sistema Toyota

influenciado por suas ideias. De 1982 em diante, foi assessor da *Japanese Standards Institute* e diretor executivo do *American Supplier Institute*. Recebeu prêmios no Japão pela contribuição para desenvolvimento da indústria e também pelo desenvolvimento da estatística aplicada à qualidade (COSTA, 2012).

Durante a década de 1950, ele colaborou amplamente para estudos da qualidade e, em 1954-1955 foi professor no *Indian Statistical Institute*. Ao completar o seu doutorado na Universidade de Kyushu em 1962, ele deixou a ECL. Em 1964 ele se tornou professor de engenharia na Universidade Aoyama Gakuin, em Tóquio. No ano de 1966 ele iniciou um trabalho com Yuin Wu, que mais tarde imigrou para os Estados Unidos e, em 1980 convidou Taguchi para palestrar. Durante a visita dele, Taguchi financiou seu retorno a Bell Labs onde seu ensino inicial teve um pequeno e duradouro impacto. (COSTA, 2012).

Taguchi, popularizou o conceito da função perda, focalizando o impacto da variação da qualidade. Ele tem retratado a ideia de que a variação do alvo desejado acarreta perdas para a sociedade. Segundo ele, mesmo o produto estando dentro dos limites de especificação, há um custo definido para a sociedade se a característica não está exatamente no valor nominal e quanto mais longe do nominal, maior o custo (COSTA, 2012).

A filosofia de Taguchi é relativa a todo o ciclo de produção desde o design até à transformação em produto acabado. Ele define a qualidade em termos das perdas geradas por esse produto para a sociedade. Para ele a chave para reduzir as perdas não está na conformidade com as especificações, mas na redução da variância estatística em relação aos objetivos fixados. Na sua opinião, a qualidade e o custo de um produto são determinados em grande medida pelo seu design e pelo seu processo de fabricação (COSTA, 2012).

Para Taguchi, o propósito geral do sistema total da qualidade é produzir um produto que seja robusto em relação a todos os fatores perturbadores. Robustez indica que características funcionais do produto não são sensíveis às variações sofridas por esses mesmos fatores. Com o objetivo de alcançar essa robustez, esforços de controle da qualidade devem começar na fase de projeto do produto e continuar durante as fases de engenharia da produção e fabricação (COSTA, 2012).

O método desenvolvido pelo mesmo baseia-se no planejamento de experiência, utilizando matrizes ortogonais, além da análise estatística de dados. Caracteriza-se pela simplicidade e racionalidade de análise e melhoria de sistemas complexos. Aborda os dados resumidamente de duas maneiras, com o proposto de determinar os melhores níveis dos parâmetros e influência dos mesmos no processo: Análise média e análise da variância (ANOVA) (SILVA, 2013).

A fim de definir adequadamente um planejamento de experiência, temos de ter uma boa compreensão do processo. Em um sentido geral, um processo é uma atividade baseada em uma combinação de entradas (fatores), como as pessoas, materiais, equipamentos, políticas, procedimentos, métodos e meio ambiente, que são usados em conjunto para gerar saídas (respostas) relativos à execução um serviço, produtos, ou completar uma tarefa (KIEMELE, 1997).

Na realização de um planejamento de experiência, propositadamente fazemos alterações nas entradas (ou fatores), a fim se observar alterações nas saídas (ou respostas). As informações obtidas a partir de experiências bem elaboradas, podem ser utilizadas para melhorar as características de desempenho de processo, para reduzir custos e tempo associados com o desenvolvimento de produtos e para construir modelos matemáticos que aproximam a verdadeira relação entre a saídas e entradas. Estes tais modelos matemáticos conterão informações sobre como otimizar o processo, como realizar uma análise de sensibilidade que pode ser usada para avaliações de tolerância, e como reduzir a variação e, eventualmente, fazer a nossa resposta robusta a fatores que não são capazes de controlar (KIEMELE, 1997).

O uso de projeto de planejamento de experiência, pode ajudar na determinação de quais insumos (fatores) alterar para obtenção de uma resposta desejada, bem como mudar a variabilidade desta resposta, e quais variáveis não têm efeito sobre a média ou na variabilidade. Este tipo de conhecimento de processo nos permite escolher as configurações de entrada adequadas para atingir os objetivos pretendidos com o mínimo de variabilidade e conseqüentemente erro (KIEMELE, 1997).

O número de fatores que se deseja avaliar, o nível destes fatores e a quantidade de experimentos pretendidos são fatores determinantes para escolha da

matriz ortogonal de Taguchi ideal. Arranjos ortogonais de dois níveis e três níveis respectivamente são denominados L_4 , L_8 , L_{12} , L_{32} , e L_9 , L_{18} , L_{27} . O número subscrito indica quantos ensaios deveremos realizar, ou seja, no caso de L_4 seriam quatro ensaios necessários (MONTORO, 2014).

3.7.1 Fatores de controle e de sinal/ruído

Para se melhorar as características de produto e processo é necessário minimizar fatores que contribuem para perturbação nos resultados finais de maneira eficaz. Fatores estes classificados em dois tipos: Fatores de controle e de ruído. Os de controle podem ser especificadas ou alteradas suas características. Já os fatores de ruído não podem ser especificados ou controlados suas características, podendo influenciar no desempenho do produto ou processo. Pode se citar como exemplos de fatores de ruído temperatura, umidade, frequência de utilização, corrosão, entre outros (SOUZA, 2014).

Os planejamentos fatoriais são matrizes de planejamento que utilizam a técnica fatorial e consideram, através de ensaios, todas as possibilidades de combinações entre as variáveis ou estado de um evento. Estes devem ocorrer no início de análise do processo, quando se faz necessário identificar os fatores relacionados com as não conformidades mais críticas. Nestes planejamentos, denominam-se fator (f) a variável independente e nível (n) os valores atribuídos aos diversos fatores. O total de combinações em um planejamento fatorial é igual a n^f (RODRIGUES, 2004).

No início dos anos 1960, Taguchi propôs a utilização do planejamento fatorial com determinadas limitações, que são denominados de planejamentos fatoriais fracionários. Na matriz proposta, são analisadas as combinações possíveis, as mais fortes ou críticas, sendo que cada um dos fatores pode assumir dois níveis. Os níveis podem ser representados simbolicamente por (-1 e 1) ou (1 e 2). Esta matriz proposta de Taguchi é conhecida como Planejamento Ortogonal ou Arranjos Ortogonais de Taguchi e o objetivo da mesma foi de criar instrumentos para minimizar a variabilidade de um processo, direcionando seus parâmetros para

maximizar os resultados de acordo com a meta para o pleno atendimento ao cliente (RODRIGUES, 2004).

Podem ser utilizadas duas metodologias de análise. A primeira através dos dados coletados. Já a segunda, são utilizadas expressões matemáticas que são denominadas de relações sinal/ruído (S/R), para quantificar o comportamento do processo de acordo com os princípios de Taguchi: Menor é melhor, nominal é ótimo e maior é melhor. Na

Tabela 3 referidas expressões matemáticas.

Tabela 3: Equações matemáticas de relações S/R.

Relações	Equações
- Análise da Variabilidade (Menor é Melhor)	$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} \quad (1)$
- Análise das Metas (Nominal é Ótimo)	$\frac{S}{R} = \frac{10 \log y^{-2}}{s^2} \quad (2)$
- Análise do Resultado (Maior é Melhor)	$\frac{S}{R} = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (3)$

Onde:

n = número de repetições no ensaio;

y = media das observações;

s = variância das observações.

Fonte: RODRIGUES, 2004.

Para utilizar o Planejamento Ortogonal de Taguchi é necessário seguir as seguintes etapas:

1º Definir os fatores a serem analisados.

2º Definir dois níveis para cada fator.

3º Construir a matriz.

4º Construir as combinações.

5º Analisar as combinações.

6º Analisar as combinações, mantendo fixos, por fator, os níveis (RODRIGUES, 2004).

3.7.2 Análise de variância (ANOVA)

A análise de efeitos dos fatores é feita pela análise de variância (ANOVA), isso após a obtenção da melhor combinação dos parâmetros. Através da análise de variância, certifica-se se existe significativa diferença entre as médias e se algum fator exerce influência em alguma variável dependente, e classificam-se quais os fatores principais responsáveis pela variação da relação S/R. A análise de variância é um recurso estatístico que suporta a tomada de decisão através da verificação do nível de significância das variáveis experimentadas. Aplica-se o teste da distribuição “F” (de Snedecor-Fisher) para análise de cada fator. Este teste é uma ferramenta estatística que auxilia na determinação dos fatores significativos do processo, comparando a variância “dentro” dos tratamentos com a variância obtida “entre” estes. Quando a razão do fator do experimento é muito maior que o valor padrão do “F”, logo o fator correspondente exerce efeito significativo no processo (MONTORO, 2014).

Para tal, o método que sugere Taguchi é baseado na ANOVA, e envolve o conceito S/R e a definição do arranjo ortogonal adequado para o correto delineamento de experimento. Este modelo robusto de Genichi Taguchi proporciona um aumento da qualidade de produtos e processos nas empresas e tornam as mesmas competitivas (MONTORO, 2014).

É importante comentar que o quadro ANOVA é facilmente construído com softwares estatísticos como MINITAB, EXCEL E STATISTICA. Além disso, grande parte desses programas está incluso o valor p . Este corresponde à área sob a qual a estatística F é limite da razão F_0 calculada. Com esse parâmetro é possível concluir sobre as hipóteses nulas sem precisar recorrer a uma tabela de valores críticos da distribuição F. Isto significa que, se o valor p for menor que o nível de significância escolhido α , a hipótese nula é rejeitada (GALDAMEZ, 2002).

No entanto, a conclusão estatística obtida com a ANOVA é um processo que requer alguns cuidados: não se pode esquecer que um efeito de interação indica

que todos os fatores envolvidos (na interação) são significativos, mesmo que seus efeitos principais na ANOVA possam não mostrar a significância; os fatores de ruído a priori não são completamente investigados. Assim sendo, outras técnicas (Projeto Robusto, por exemplo) com um melhor desempenho podem ser utilizadas (TAGUCHI, 1993).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

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

4.1 Materiais

Para a confecção dos compósitos foram utilizadas como reforço a carga mineral Caulim, o termoplástico Epolene C-16 como compatibilizante e como matriz o termoplástico PEAD (HC7260LS-L) da BRASKEM. Todos os insumos foram doados pelo UniFOA.

4.1.1 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 podem ser verificadas na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades de controle da matriz PEAD (Braskem).

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

Fonte: Braskem, 2015.

As Propriedades Típicas da matriz podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades Típicas da matriz PEAD

Propriedades	Métodos ASTM	Unid.	Valor
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

Observações:

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

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

Fonte: Braskem, 2015

4.1.2 Caulim

O Caulim utilizado nos compósitos foi um filossilicato cristalino prototípico. Esta carga mineral utilizada é de origem natural e extraída em operações de superfície. Durante o processamento da caulinita, o produto é separado, refinado e moído para obtenção de um produto final limpo, quase branco, de teor de ferro e álcalis considerado baixo. Outra característica interessante e benéfica deste Caulim é baixa absorção de óleo.

4.1.3 Compatibilizante epolene C-16

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 6: Propriedades Típicas do Compatibilizante

Propriedades	Métodos ASTM	Unid.	Valor
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

Observações:

- Agulha sob 100 g de carga para 5s 25 ° C, décimos de milímetro.

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

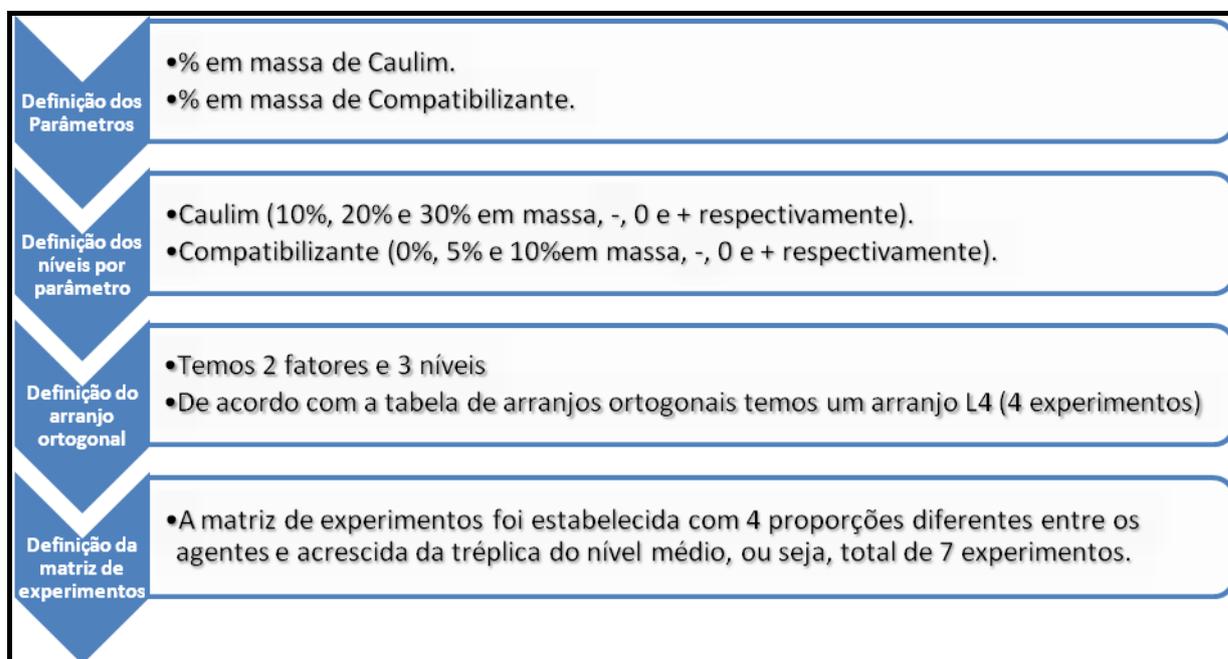
Fonte: Westlake, 2014

4.2 Planejamento do experimento

A sequência para a construção do planejamento de experimento pode ser entendida de maneira resumida, de acordo com a

Figura 13.

Figura 13: Sequência esquemática do planejamento do experimento



Fonte: Autor, 2017.

Para o planejamento do experimento levou-se em consideração a quantidade de fatores de entrada e níveis que se pretendia experimentar. Partindo do princípio que a matriz foi o PEAD, teve-se duas variáveis de entrada: porcentagem de Caulim e porcentagem de compatibilizante. Para determinação dos níveis de cada uma dessas variáveis de entrada, tomou-se com base em estudos anteriores 0% em massa em três níveis para cada um dos fatores. Estas proporções foram baseadas também nas características de cada um dos agentes, além do estudo de processamento de polímeros. A Tabela 7 mostra a quantidade de fatores e seus respectivos níveis.

Tabela 7: Fatores de entrada do processo e seus três níveis.

Fatores	Nível Baixo (-)	Nível Médio (0)	Nível Alto (+)
A: Teor de Caulim (%)	10	20	30
B: Teor de Compatibilizante (%)	0	5	10

Fonte: Autor, 2017.

Tratou-se de um experimento que apresentou dois fatores de entrada e três níveis para cada um desses fatores. De acordo com a Tabela 8, pode-se utilizar um arranjo ortogonal de Taguchi L₄, pois através do mesmo, pode-se analisar até três fatores (para o estudo em questão foram apenas dois fatores) e três níveis (para o estudo em questão teve-se também três níveis para cada fator). Essas combinações visaram analisar as interações entre as variáveis.

Tabela 8: Arranjos Ortogonais de 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.

Como mencionado anteriormente, o arranjo ortogonal L_4 foi o adequado para o número de fatores e quantidade de níveis que foi estudando. Desta maneira, pode-se verificar em detalhes como ficaria o referido arranjo. Em resumo, tratou-se de quatro experimentos como verificado na Tabela 9 e incluíram-se três análises do nível médio, que somados forneceram sete experimentos.

Tabela 9: Arranjo ortogonal de Taguchi L_4 acrescidos da tréplica do nível médio.
(-) Nível Baixo; (0) Nível médio; (+) Nível alto.

EXPERIMENTOS	A	B
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: Autor, 2017.

Sendo assim, pode-se escrever a matriz de experimento para o planejamento fatorial. Este experimento foi realizado de maneira aleatória com intuito de prevenir-se de possíveis erros sistemáticos. Um dos objetivos de repetir o experimento por três vezes do ponto central foi o de estabelecer o erro experimental através da obtenção da média e desvio padrão da tréplica do referido ponto médio.

Tabela 10: Matriz de Experimentos.

EXPERIMENTOS	CAULIM (%)	COMPAT. (%)	PEAD (%)
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: Autor, 2017.

O objetivo do uso da matriz de Taguchi foi o de estabelecer a melhor estrutura de experimento de acordo com os materiais e recursos.

4.3 Preparo dos compósitos (amostras)

As proporções de cada produto utilizado para cada batelada de preparo no homogeneizador termocinético (Marca *Dryzer* da MH Equipamentos, modelo MH-50H, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA) pode ser verificada na

Tabela 11. Nota: Foi utilizada a quantidade em massa de 90 g por batelada em virtude de uma melhor homogeneidade observada.

Tabela 11: Matriz de Experimentos com suas respectivas quantidades em gramas para cada experimento, considerando batelada de 90 gramas no homogeneizador.

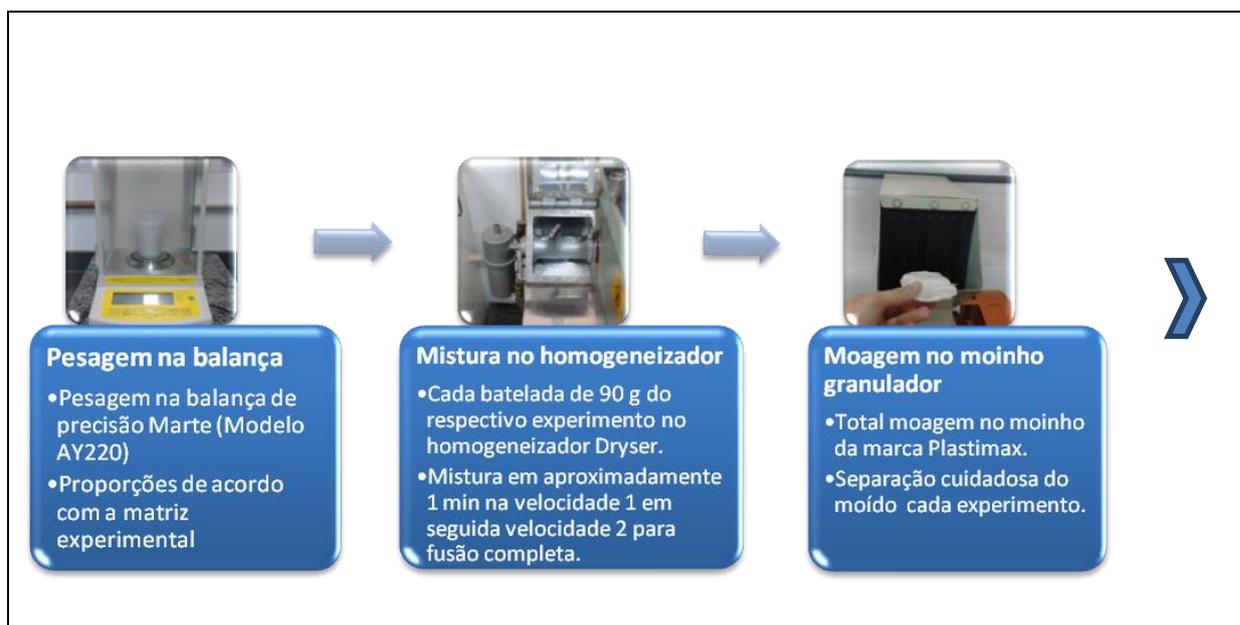
Experimentos	Unidade	Caulim	Compatibilizante	PEAD
1	%	10	0	90
	Gramas	9	0	81
2	%	10	10	80
	Gramas	9	9	72
3	%	30	0	70
	Gramas	27	0	63
4	%	30	10	60
	Gramas	27	9	54
5	%	20	5	75
	Gramas	18	4,5	67,5
6	%	20	5	75

	Gramas	18	4,5	67,5
7	%	20	5	75
	Gramas	18	4,5	67,5

Fonte: Autor, 2017.

Todas as etapas correspondentes ao processo de obtenção das amostras de compósitos podem ser também verificadas detalhadamente na Figura 14. Vale mencionar que a temperatura de injeção foi de 300°C.

Figura 14: Sequência do processo de obtenção do compósito.





Fonte: Autor, 2017.

4.4 Ensaios mecânicos dos compósitos

4.4.1 Ensaio de tração e flexão

Tanto o ensaio de tração quanto o de flexão foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA (prédio 12), em um equipamento de medida de tração e flexão da marca EMIC. No caso do ensaio de tração foi utilizado o equipamento com célula de carga de 50 kN. No caso do ensaio de flexão foi utilizada a razão L/d (onde L = distância entre apoios) de 16, velocidade de ensaio equivalente a 1,4 mm/min, com célula de carga de 5 kN. Para o cálculo de resistência à flexão (MPa) foi utilizada a Equação a seguir:

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4)$$

Onde:

P = Carga em Newton.

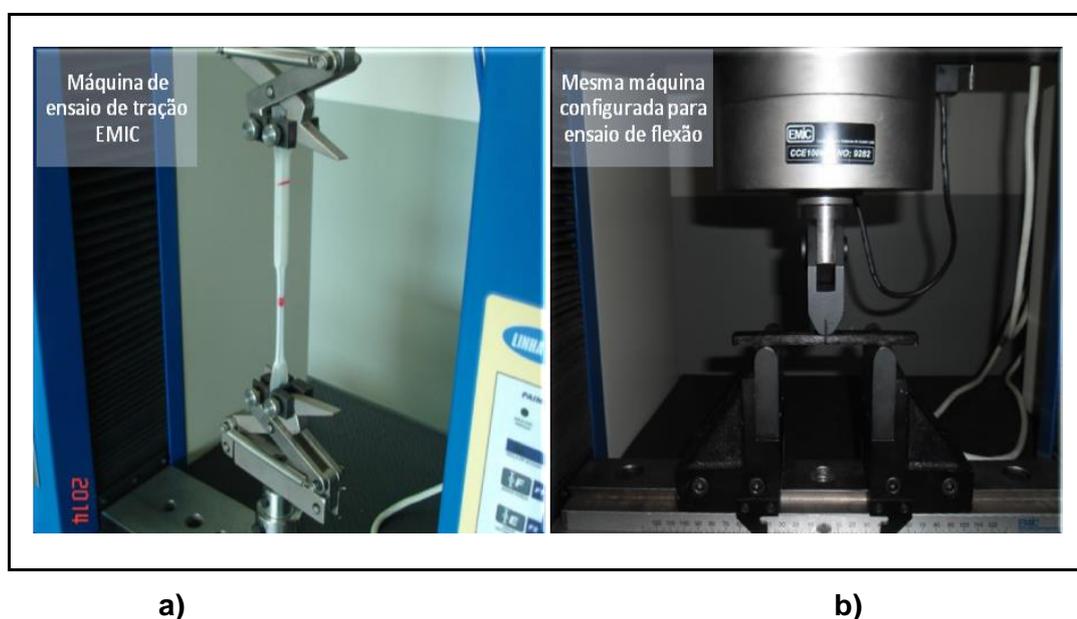
L = Distância entre os apoios em mm.

b = Largura do corpo de prova em mm.

d = Espessura do corpo de prova e mm.

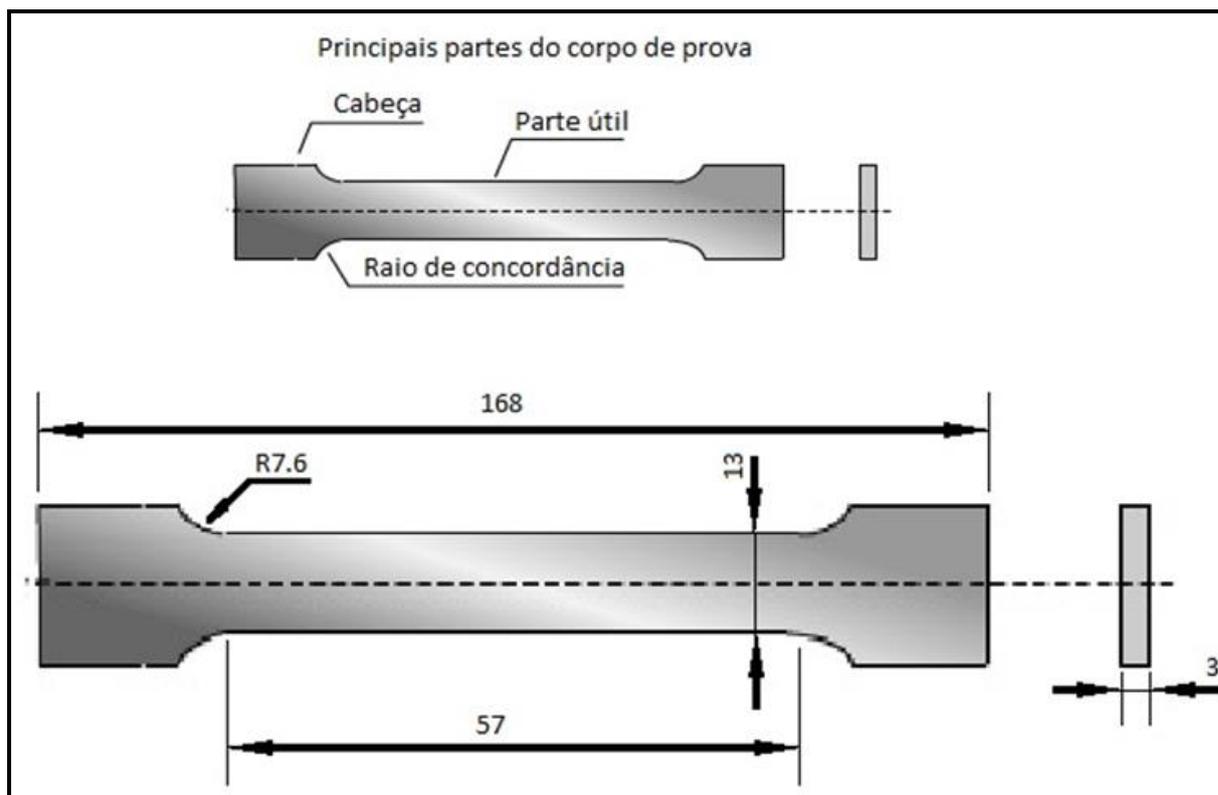
Adiante (Figura 15, Figura 16 e Figura 17) os equipamentos utilizados e as dimensões de acordo com seus respectivos ensaios e normas. Para cada bateria de experimento (sete baterias de experimentos proveniente da matriz de Taguchi mais análise do PEAD puro, ou seja, total de oito baterias de experimentos, foram analisados cinco corpos de prova de tração, bem como cinco de flexão). Os CDP's de tração foram preparados nas dimensões requeridas pela norma ASTM D 638 – 14 e os CDP's de flexão, de acordo com a norma ASTM D 790 – 15.

Figura 15: Máquina de ensaio mecânico EMIC. a) Máquina de ensaio de tração; b) Máquina configurada para ensaio de flexão.



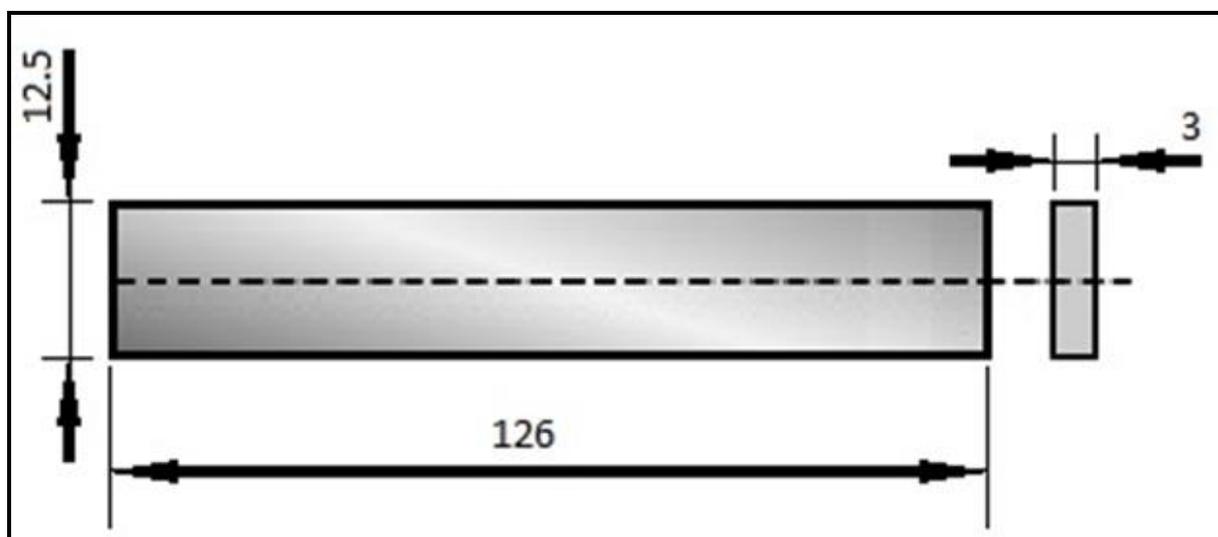
Fonte: Autor, 2017.

Figura 16: CDP de tração de acordo com a Norma ASTM D638. Nota: Dimensões em mm.



Fonte: Autor, 2017

Figura 17: CDP de flexão de acordo com a Norma ASTM D790. Nota: Dimensões em mm.



Fonte: Autor, 2017.

Para as análises de tração foram verificadas as propriedades de alongamento até tensão máxima, o limite de resistência a tração e o módulo de elasticidade. No

caso das análises de flexão foram avaliadas a resistência e o módulo elástico à flexão.

4.4.2 Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em 2 laboratórios. No Laboratório de Resistência dos Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda, foi utilizada uma máquina PANTEC PS- 30 do tipo *Charpy* (Figura 18), usando a máquina de impacto com capacidade de 300 J e um pêndulo com massa de 20 Kg.

Figura 18: Máquina PANTEC para ensaio de impacto Charpy.



Fonte: Autor, 2017.

E no laboratório de ensaios mecânicos da Universidade Federal Fluminense, 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 4 J.

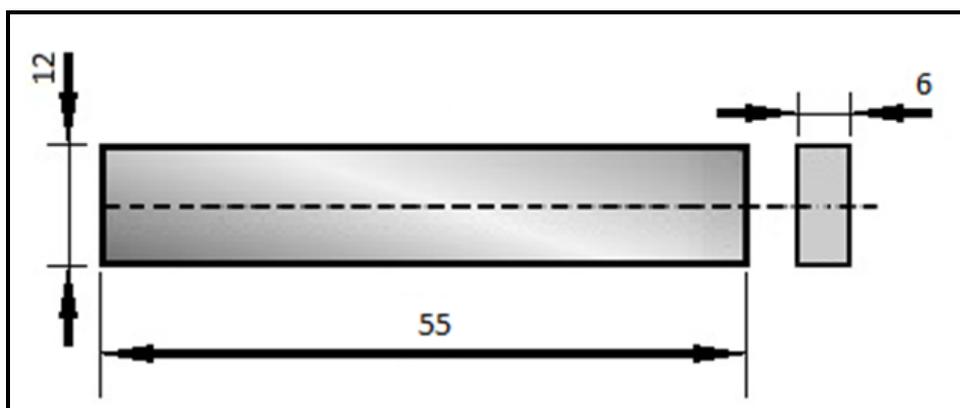
Figura 19: Máquina *Charpy* marca Wolfgang OhstRathenow



Fonte: Autor, 2017.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 6110 – 10 CDP's com 12 mm de largura, 55 mm de comprimento e 6 mm de espessura (Figura 20). Foi avaliada a energia absorvida ao impacto e a resistência.

Figura 20: CDP de impacto de acordo com a Norma ASTM D 6110. Nota: Dimensões em mm.



Fonte: Autor, 2017.

4.5 Obtenção do índice de fluidez

O ensaio para a determinação dos índices de fluidez foi realizado utilizando-se um aparelho 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 1238-13, método A. Foi utilizada a temperatura de 190°C e peso de 2,160 kg, com tempo de corte de 30 s.

4.6 Análises térmicas

4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Este ensaio visa analisar a variação de massa em função da temperatura de exposição da amostra. Foram realizados num equipamento da marca SII NanoTechnology, série 6000, modelo TG/DTA 6200, localizado no Laboratório de Análises Térmicas da UNESP em Guaratinguetá/SP. Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM E25 – 37.

As condições de análise foram as seguintes:

- Faixa de aquecimento: 30 a 600 °C;
- Taxa de aquecimento: 10 °C/min;
- Massa de amostra: 15 mg;
- Recipiente para amostra: Platina;
- Atmosfera: Nitrogênio;
- Fluxo gasoso: 100 mL/min

O equipamento foi ajustado e calibrado de acordo com as especificações do fornecedor para a utilização do mesmo.

4.6.2 Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

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 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 (Tg) quando a mesma ocorre.

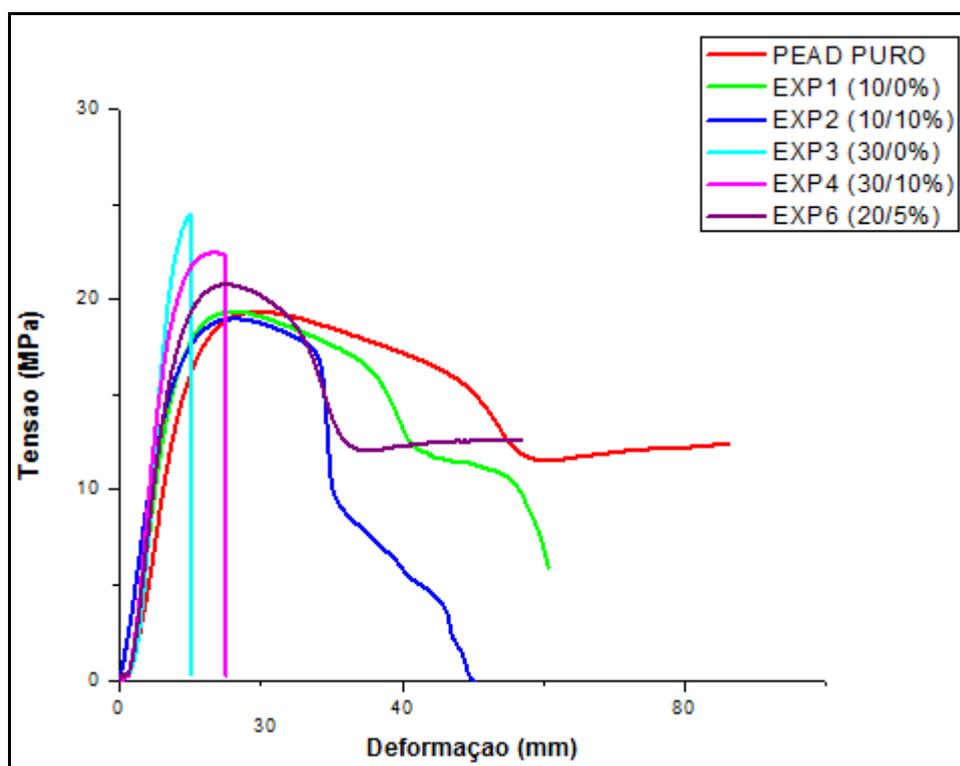
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaio de tração

Os resultados destes ensaios foram fundamentais para avaliar o comportamento das diferentes amostras de compósito estudado, quando estes foram submetidos esforços de flexão sob condições padronizadas. Pôde-se comparar as diferentes composições (experimentos) e tirar conclusões importantes. Em virtude da realização de um estudo de compósitos de base polimérica PEAD, esperava-se comportamento característico de um material plástico nas amostras, ou seja, apresentação de deformação elástica inicial seguida por escoamento, além de uma região de deformação plástica. Este comportamento plástico pode ser visto em grande parte dos experimentos, como mostra a

Figura 21.

Figura 21: Comportamento de todas as composições no ensaio de tração.



Fonte: Autor, 2017.

Evidencia se através da Tabela 12, que os resultados de tensão de escoamento, limite de resistência a tração e módulo de elasticidade, aumentaram à medida que o percentual em massa de Caulim aumentou. Pode-se perceber também um aumento substancial destes valores no experimento 3, quando comparado aos demais experimentos e ao PEAD puro.

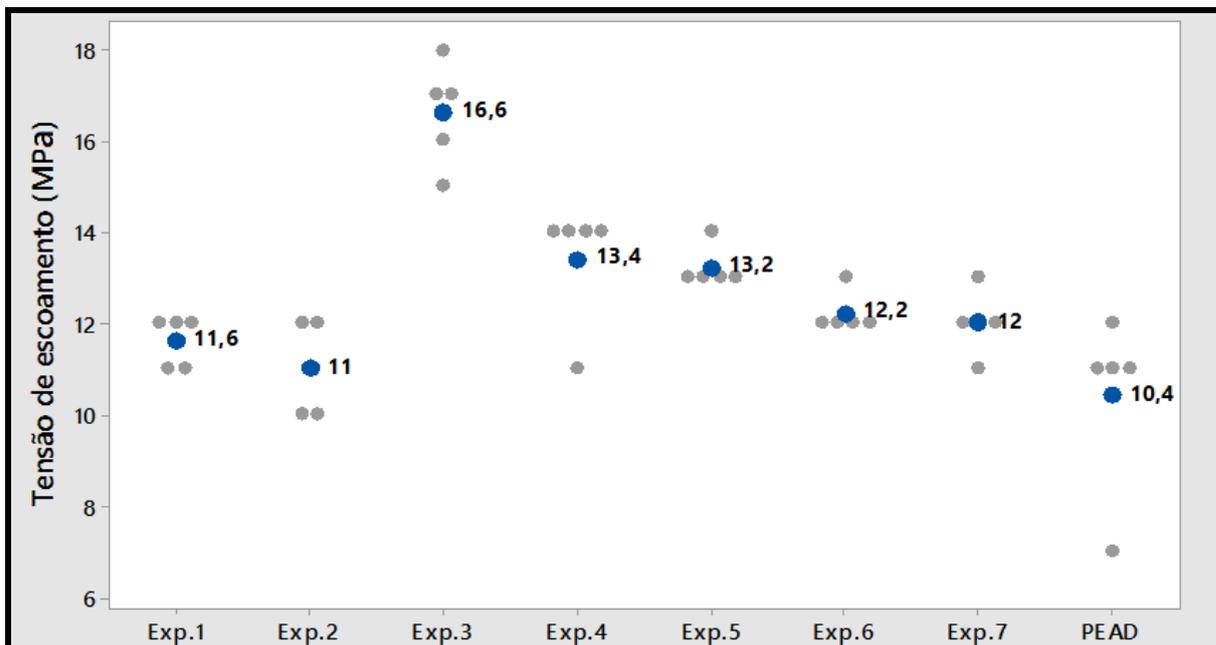
Tabela 12: Resultado do ensaio de tração de todos os experimentos.

Amostra	% Caulim	% Compat.	Tensão de escoamento		Limite de resistência a tração		Módulo de elasticidade	
			(MPa)	Desvio Padrão	(MPa)	Desvio Padrão	(MPa)	Desvio Padrão
Exp.1	10	0	11,60	0,55	19,60	0,55	187,00	15,48
Exp.2	10	10	11,00	1,00	19,40	0,55	166,60	14,81
Exp.3	30	0	16,60	1,14	24,00	1,22	295,00	24,06
Exp.4	30	10	13,40	1,34	21,40	2,51	252,60	14,77
Exp.5	20	5	13,20	0,45	22,20	0,45	242,20	7,76
Exp.6	20	5	12,20	0,45	20,80	0,45	201,00	16,72
Exp.7	20	5	12,00	0,71	20,40	0,55	187,20	19,94
PEAD	0	0	10,40	1,95	18,20	1,79	139,60	22,13

Fonte: Autor, 2017.

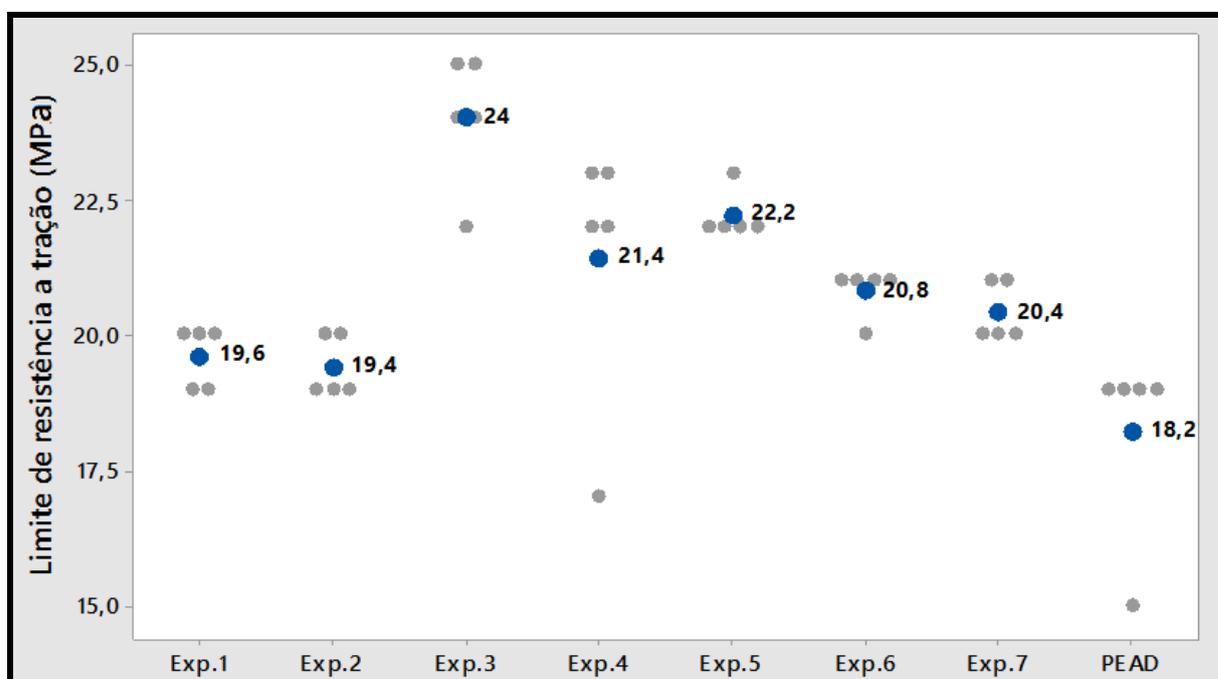
A Figura 22, Figura 23 e Figura 24, mostram o nível de variação dos resultados de cada experimento, além de demonstrarem o quanto o experimento 3 (30% caulim, sem compatibilizante) apresentou um resultado significativamente maior de resistência a tração que os demais experimentos.

Figura 22: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de tensão de escoamento (MPa).



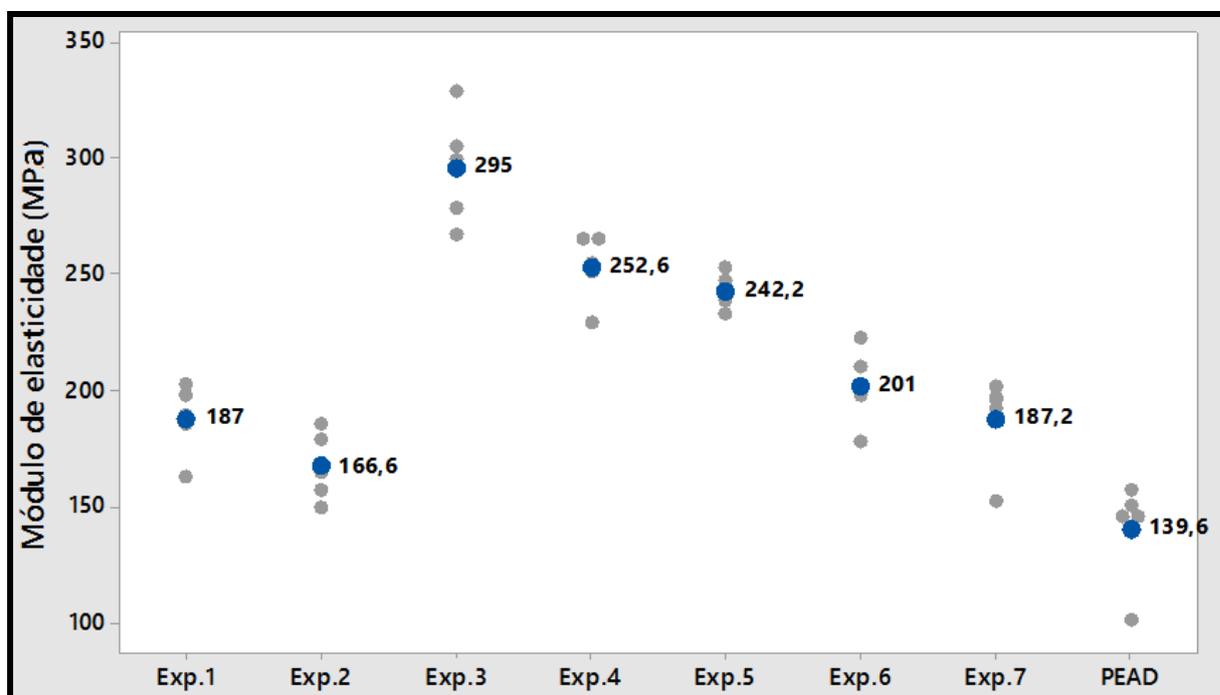
Fonte: Autor, 2017.

Figura 23: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de limite de resistência a tração (MPa)



Fonte: Autor, 2017.

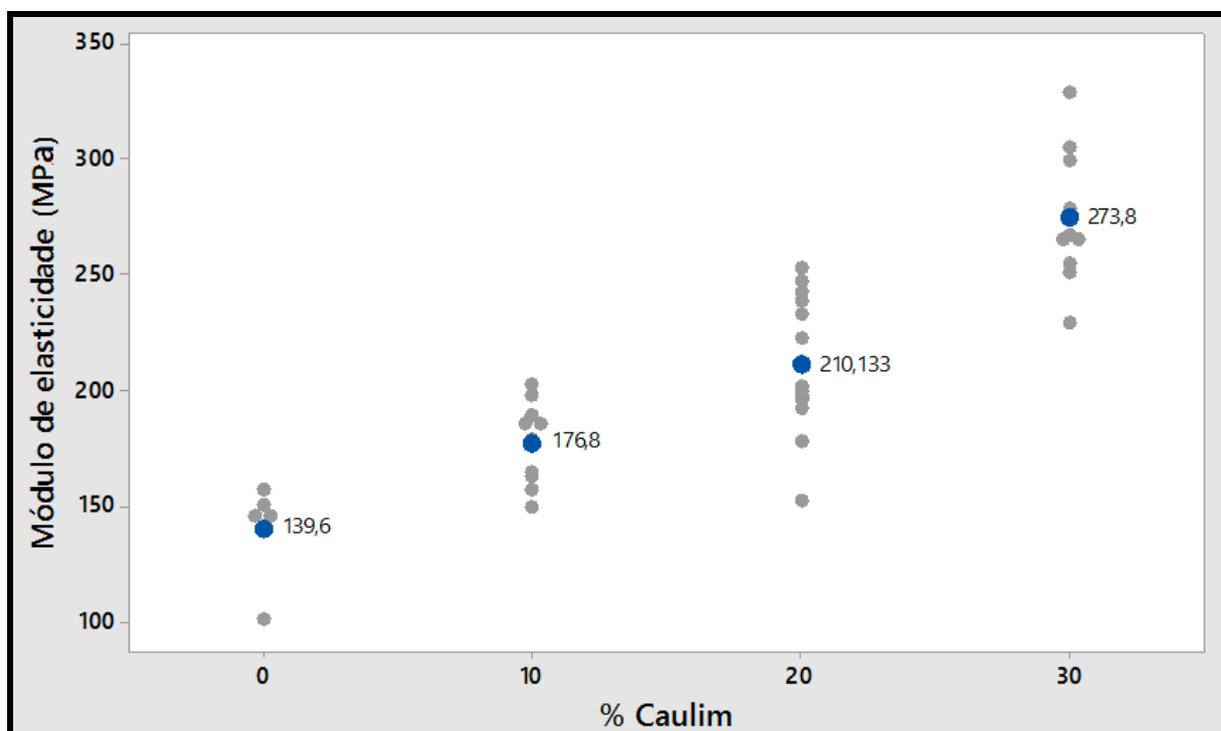
Figura 24: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de limite de módulo de elasticidade (MPa).



Fonte: Autor, 2017.

Como mencionado nos resultados de tração, houve aumento nos resultados de tensão de escoamento, limite de resistência a tração e módulo de elasticidade, à medida que o percentual em massa de caulim aumentou. Além disso, percebeu-se um aumento substancial destes valores no experimento 3, quando comparado aos demais experimentos e ao PEAD puro. A Figura 25 mostra o módulo de elasticidade a medida que se aumenta o percentual em massa de caulim.

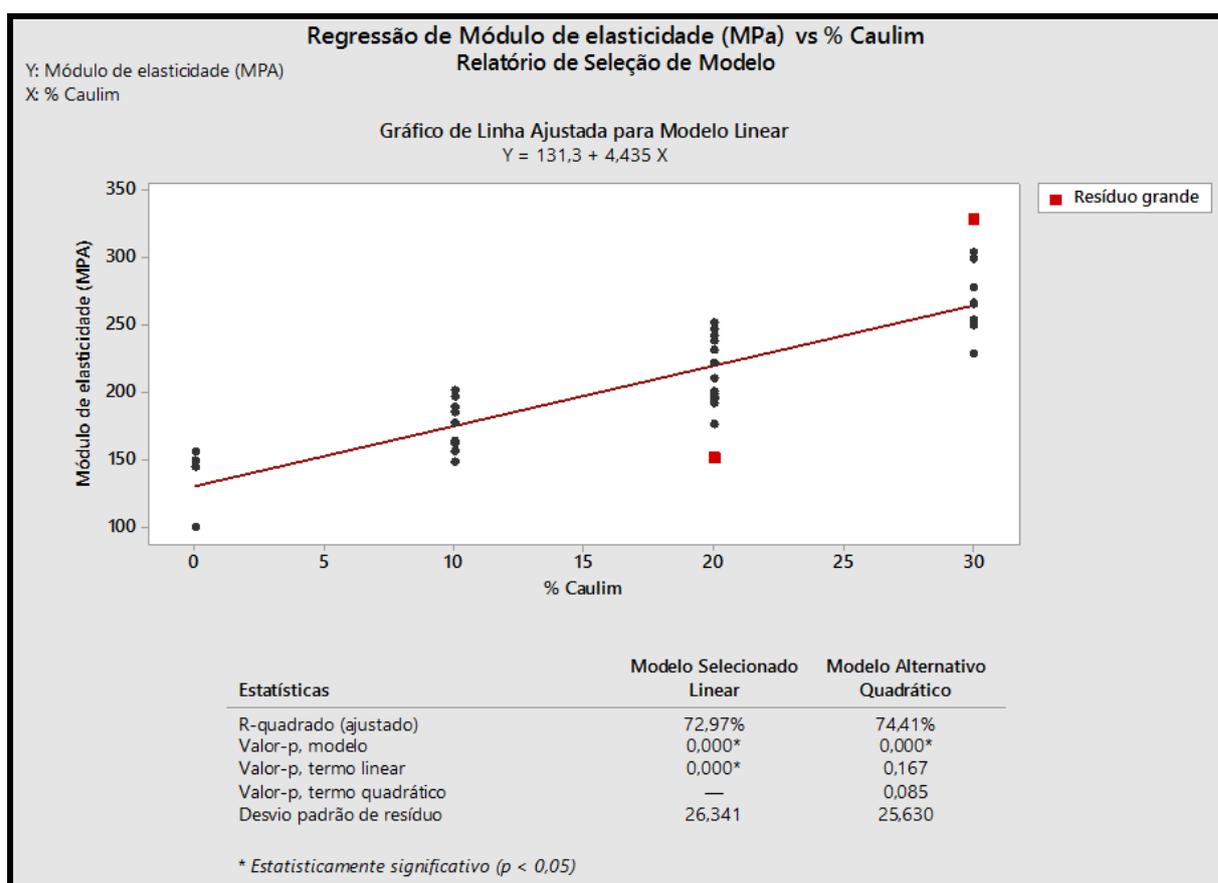
Figura 25: Gráfico de Valores Individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Módulo de elasticidade (MPa) de acordo com o % de caulim.



Fonte: Autor, 2017.

A fim de confirmar a relação entre porcentagem de carga mineral e aumento das propriedades de resistência a tração, pode-se verificar a Figura 26. Esta apresenta que estatisticamente, existiu realmente correlação entre as variáveis mencionadas.

Figura 26: Análise de regressão de módulo de elasticidade vs % de caulim.



Fonte: Autor, 2017.

A análise de regressão anterior indicou um valor “p” menor que 5%, caracterizando uma correlação estatística significativa. Desta maneira, pode-se afirmar que a variação da porcentagem de caulim interferiu no módulo de elasticidade conforme o modelo linear, a probabilidade estatística de erro desta afirmação foi menor que 5%.

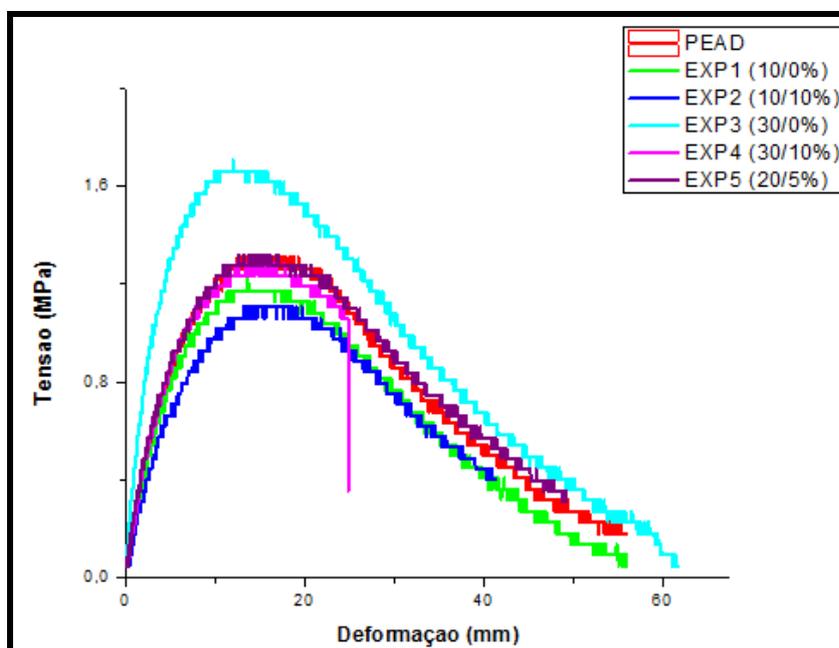
Quando comparado o resultado de limite de resistência a tração do PEAD puro com o experimento 3 (30% em caulim e sem compatibilizante), que foi experimento que demonstrou valor significativamente mais alto. O aumento deste limite de resistência chega a ser de aproximadamente 30%. Realizando-se o comparativo entre as mesmas amostras, levando em consideração o módulo de elasticidade, o aumento do experimento 3 chegou a ser de aproximadamente 100%. Os demais experimentos também apresentaram maior limite de resistência a tração e módulo de elasticidade, o que confirmou que houve de fato aumento da ductilidade após a incorporação caulim no compósito.

Os resultados de tração sugeriram que tenha ocorrido interação positiva entre a carga mineral e a matriz em PEAD. Esta evidência de melhora nas propriedades de tração foi verificada também no estudo desenvolvido por SILVA (2013). Na ocasião, SILVA avaliou as propriedades mecânicas de compósitos constituídos também por PEAD, mas adicionado à matriz outro tipo de carga mineral, que foi o Carbonato de cálcio (CaCO_3).

5.2 Ensaio de flexão

Os resultados deste ensaio foram fundamentais para avaliar o comportamento das diferentes composições do compósito estudado, quando estes foram submetidos a cargas de flexão sob condições padronizadas. Por terem sido usados compósitos de base polimérica PEAD, esperava-se comportamentos predominantemente dúcteis e por consequência, que os CDP's oferecessem grande capacidade de deformação ou até mesmo dobramento sem ruptura.

Figura 27: Comportamento de todas as composições no ensaio de flexão.



Fonte: Autor, 2017.

Pode-se perceber que os resultados de tensão máxima e módulo de elasticidade a flexão (MPa), aumentaram a medida que o percentual em massa de

Caulim aumentou. Houve também um aumento substancial destes valores no experimento 3, quando comparado aos demais experimentos e ao PEAD puro.

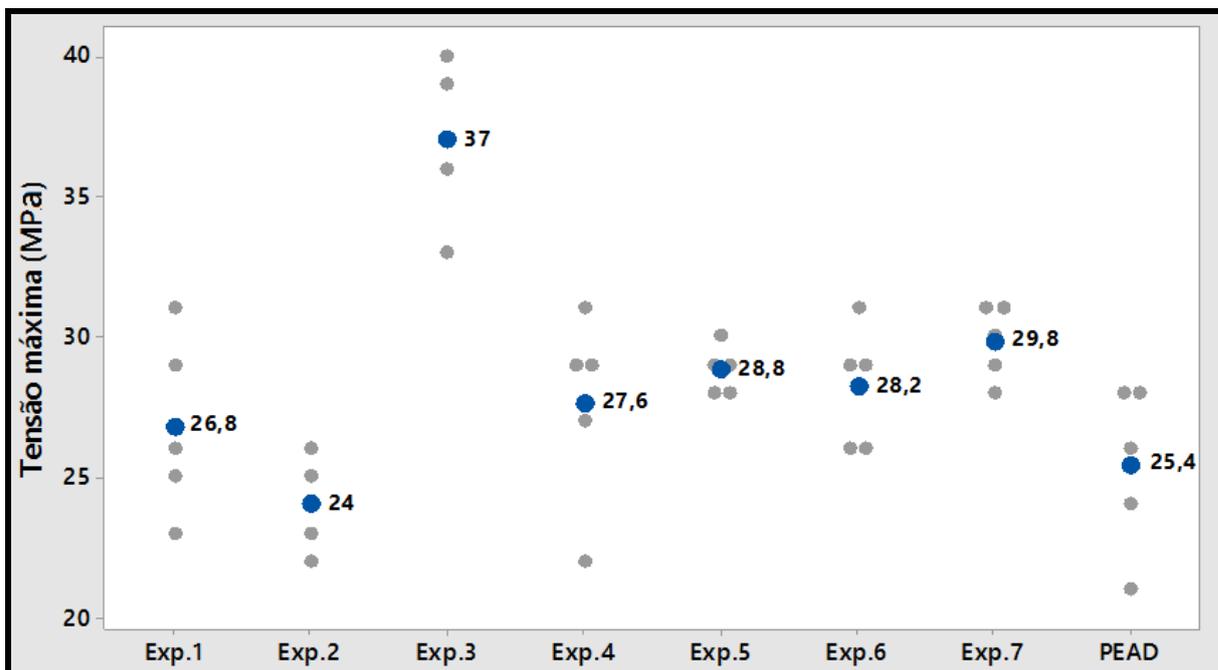
Tabela 13: Resultado do ensaio de flexão de todos os experimentos

Amostra	% Caulim	% Compat.	Tensão máxima (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
			(MPa)	Desvio Padrão	(MPa)	Desvio Padrão
Exp.1	10	0	26,80	3,19	1171,40	101,42
Exp.2	10	10	24,00	1,58	903,80	123,16
Exp.3	30	0	37,00	2,74	2201,20	160,58
Exp.4	30	10	27,60	3,44	1308,00	291,30
Exp.5	20	5	28,80	0,84	1312,40	134,30
Exp.6	20	5	28,20	2,17	1330,00	125,89
Exp.7	20	5	29,80	1,30	1321,60	118,05
PEAD	0	0	25,40	1,97	875,20	68,20

Fonte: Autor, 2017.

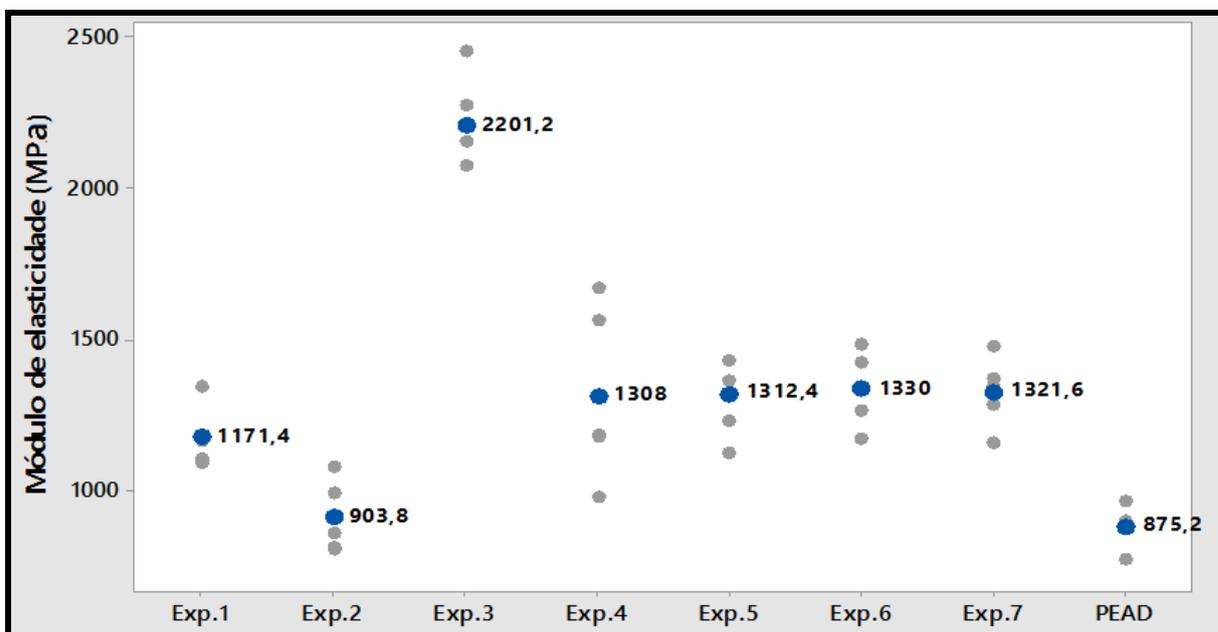
A Figura 28 e Figura 29, apresentam um nível de variação dos resultados de cada experimento, além de demonstrarem o quanto o experimento 3 (30% caulim, sem compatibilizante) apresentou um resultado significativamente maior que os demais experimentos.

Figura 28: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de tensão máxima à flexão (MPa).



Fonte: Autor, 2017.

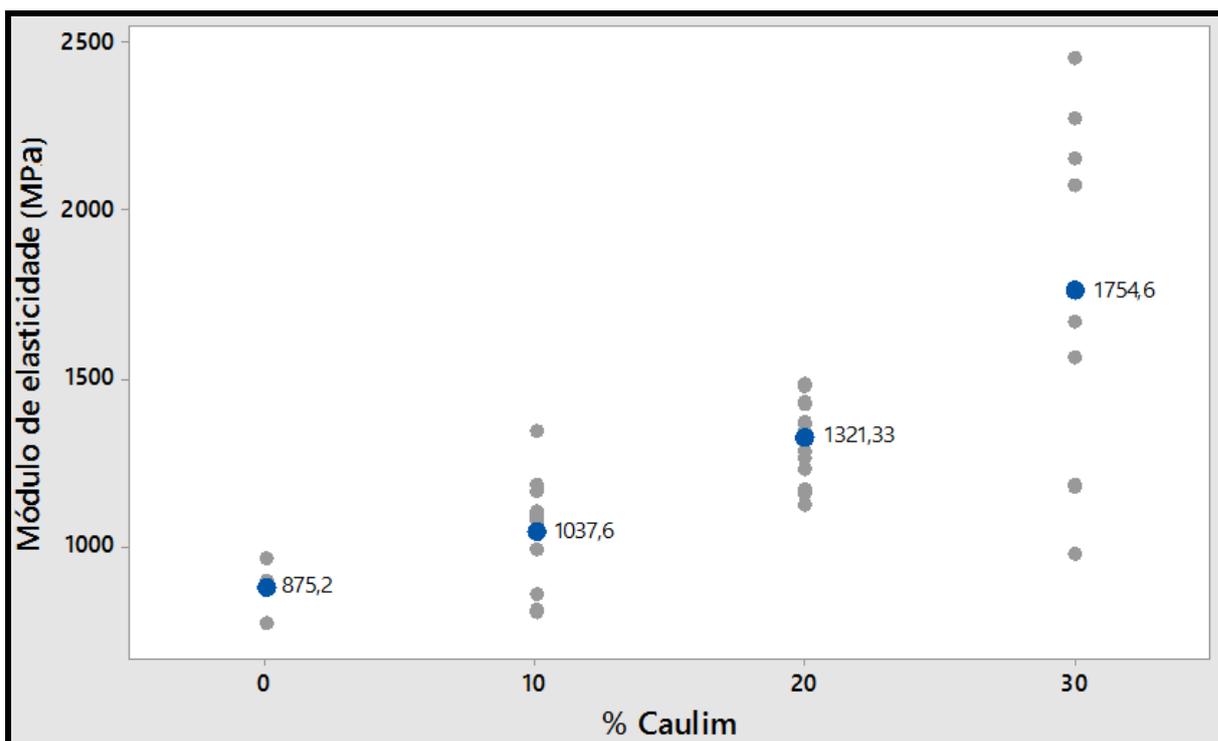
Figura 29: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de módulo de elasticidade à flexão (MPa).



Fonte: Autor, 2017.

Como verificado nos resultados do ensaio de flexão, semelhante aos resultados relacionados ao ensaio de tração, pode-se perceber que os resultados de tensão máxima e módulo de elasticidade a flexão (MPa), aumentaram a medida que a porcentagem de Caulim aumentou. Houve também, assim como foi observado nos resultados de tração, um aumento substancial destes valores no experimento 3, quando comparado aos demais experimentos e ao PEAD puro. Para ter-se uma noção do quão significativo foi o aumento no experimento 3 (30% de caulim e sem compatibilizante), verificou-se que, percentualmente, houve um ganho de aproximadamente 150% no módulo de elasticidade (MPa) deste experimento em relação ao PEAD puro.

Figura 30: Gráfico de Valores Individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Módulo de elasticidade (MPa) de acordo com o % de caulim.

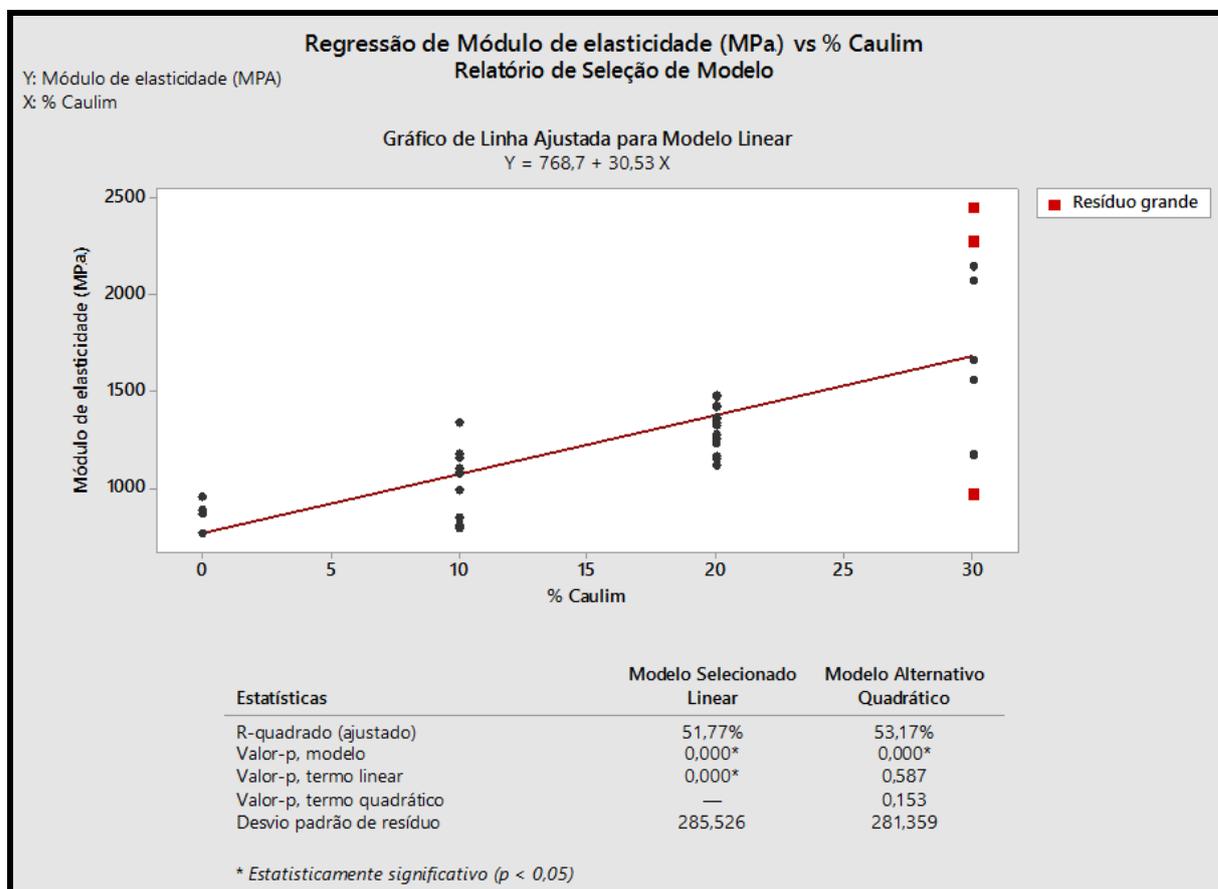


Fonte: Autor, 2017.

A fim de confirmar a relação entre porcentagem de carga mineral e aumento das propriedades de resistência a flexão, pode-se interpretar a análise de regressão

(Figura 31). Esta avaliação mostra que estatisticamente, existiu realmente correlação entre as variáveis mencionadas.

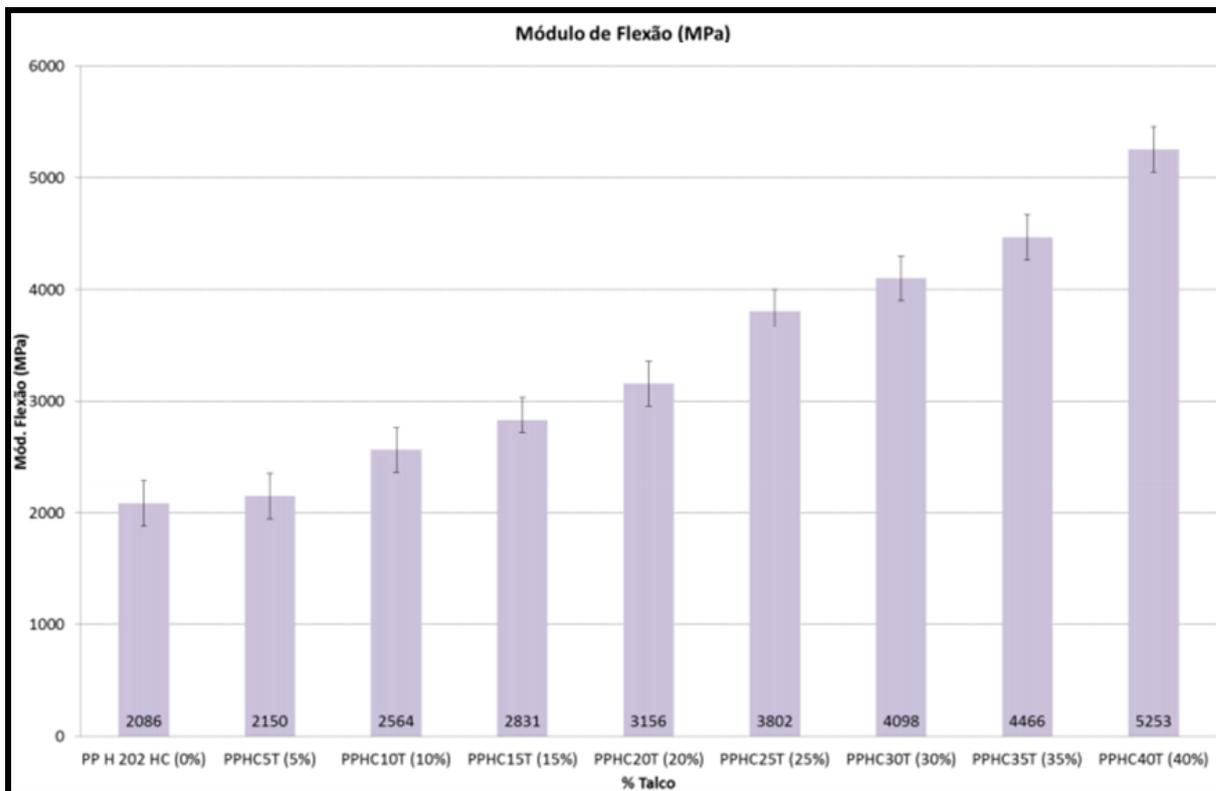
Figura 31: Análise de regressão de módulo de elasticidade vs % de caulim.



Fonte: Autor, 2017.

Henriques 2015 observou comportamento semelhante ao verificado no módulo de elasticidade à flexão em compósito de polipropileno com talco. Segundo o mesmo, o módulo de flexão aumentou à medida que se aumentou a porcentagem de talco no compósito (Henriques, 2015). Verifica-se o comportamento do compósito através dos resultados na Figura 32.

Figura 32: Módulo de flexão dos compósitos de polipropileno de alta cristalinidade com vários teores de talco.



Fonte: Henriques, 2015.

5.3 Ensaio de impacto

Os resultados provenientes do ensaio de impacto representaram uma relevante parte do estudo, uma vez que verifica o comportamento das diferentes composições do compósito estudado, quando estes foram submetidos a esforços por choque sob condições padronizadas. Este ensaio foi fundamental, principalmente para analisar para quais as finalidades o produto final pode ser aplicado, levando em consideração esforços dinâmicos que o material quando em uso possa ser submetido.

A Tabela 14 e o gráfico (Figura 33) evidenciam uma queda substancial na resistência ao impacto, quando o compósito atingiu um patamar de 20% em massa do caulim até 30% em massa deste mineral. Até o percentual de 10% em massa da carga mineral, não foi verificada queda significativa na propriedade de resistência ao impacto.

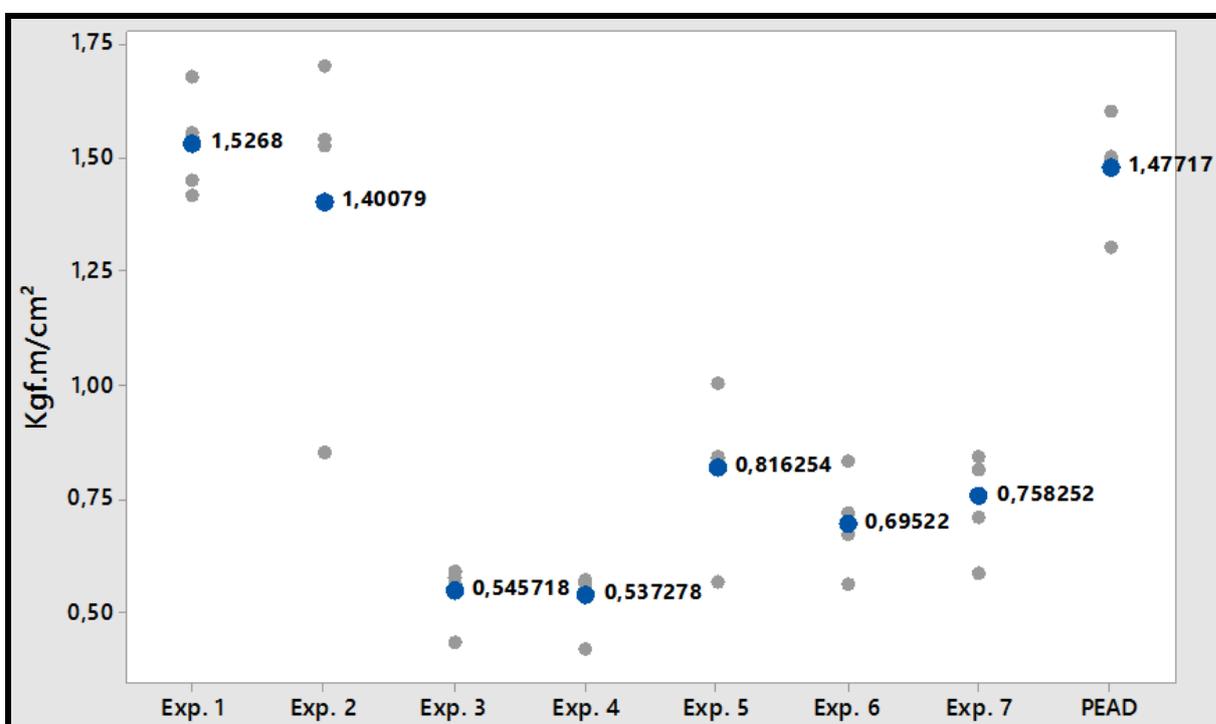
Tabela 14: Resultado de resistência ao impacto de todos os experimentos.

Amostra	% Caulim	% Compat.	J	Energia Absorvida			Resistência ao impacto			
				Desvio Padrão	Kgf. m	Desvio Padrão	J/cm ²	Desvio Padrão	J/cm ²	Desvio Padrão
Exp.1	10	0	10,80	0,84	1,10	0,09	14,96	1,01	14,96	1,01
Exp.2	10	10	10,00	2,35	1,02	0,24	13,73	3,19	13,73	3,19
Exp.3	30	0	3,80	0,45	0,39	0,05	5,35	0,63	5,35	0,63
Exp.4	30	10	3,80	0,45	0,39	0,05	5,27	0,64	5,27	0,64
Exp.5	20	5	5,80	1,10	0,59	0,11	8,00	1,54	8,00	1,54
Exp.6	20	5	5,00	0,71	0,51	0,07	6,81	0,96	6,81	0,96
Exp.7	20	5	5,40	0,89	0,55	0,09	7,43	1,09	7,43	1,09
PEAD	0	0	11,00	0,71	1,12	0,07	14,48	1,06	14,48	1,06

Fonte: Autor, 2017.

A Figura 33 apresenta o nível de variação dos resultados de cada experimento, além de demonstrar quão significativa foi a queda da resistência ao impacto a partir de 20% em massa de Caulim.

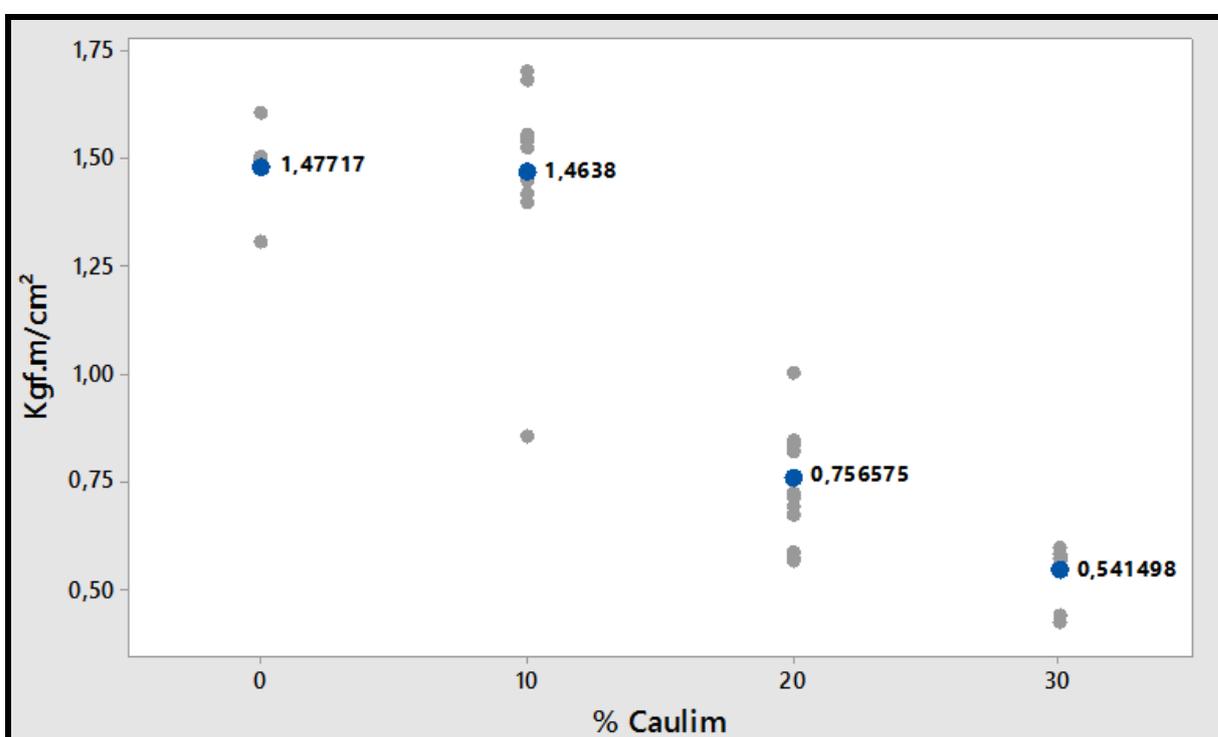
Figura 33: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) dos resultados de resistência ao impacto (Kgf/cm²).



Fonte: Autor, 2017.

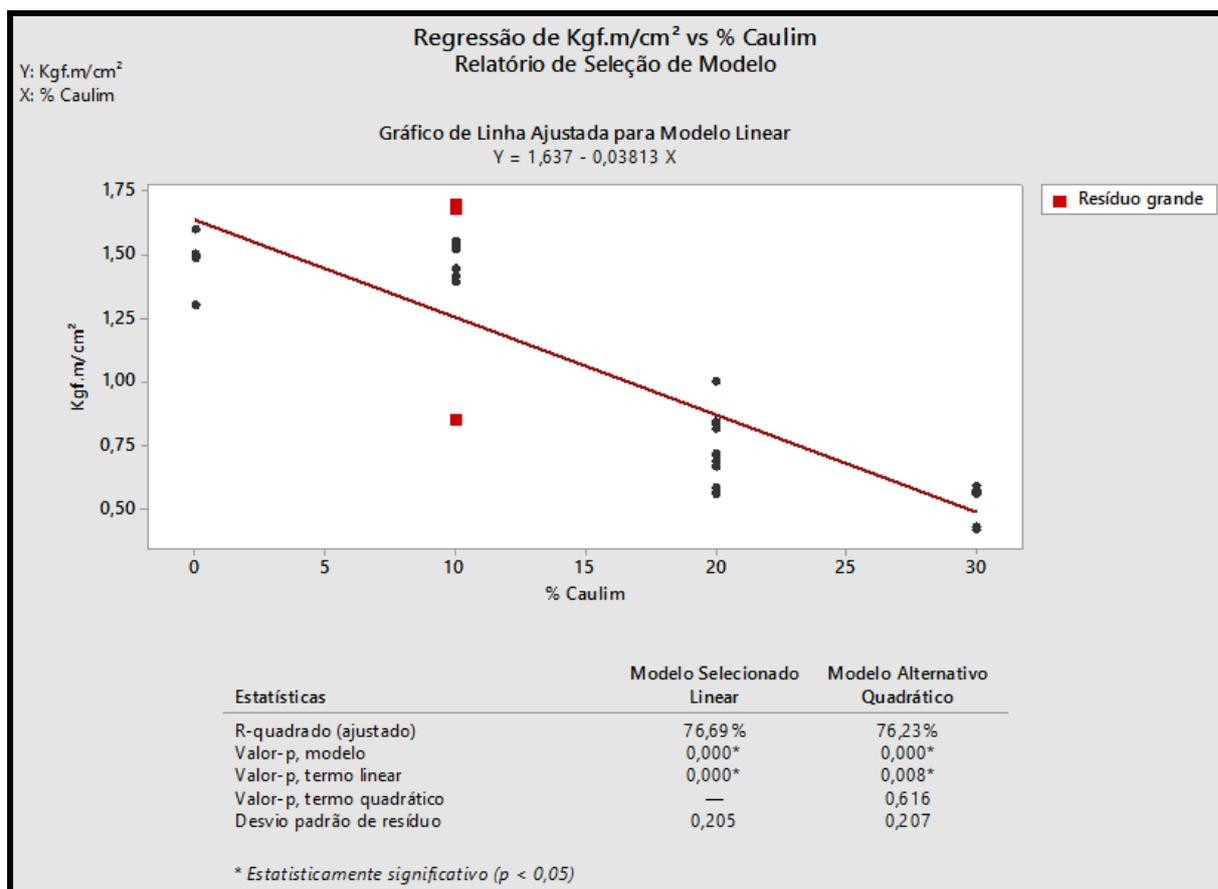
Reforçando o que foi demonstrado nos resultados de ensaio de impacto, houve uma queda substancial na resistência ao impacto, quando o compósito atingiu um patamar entre 20% e 30% em massa do caulim. Entre 0 e 10% em massa da carga mineral, não foi observada alteração significativa na propriedade de resistência ao impacto, como verifica-se na Figura 34. Pode-se constatar também que existiu correlação estatística entre porcentagem de caulim e a resistência ao impacto, como apresentado na Figura 35.

Figura 34: Gráfico de resultados individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de impacto de acordo com o % de caulim.



Fonte: Autor, 2017.

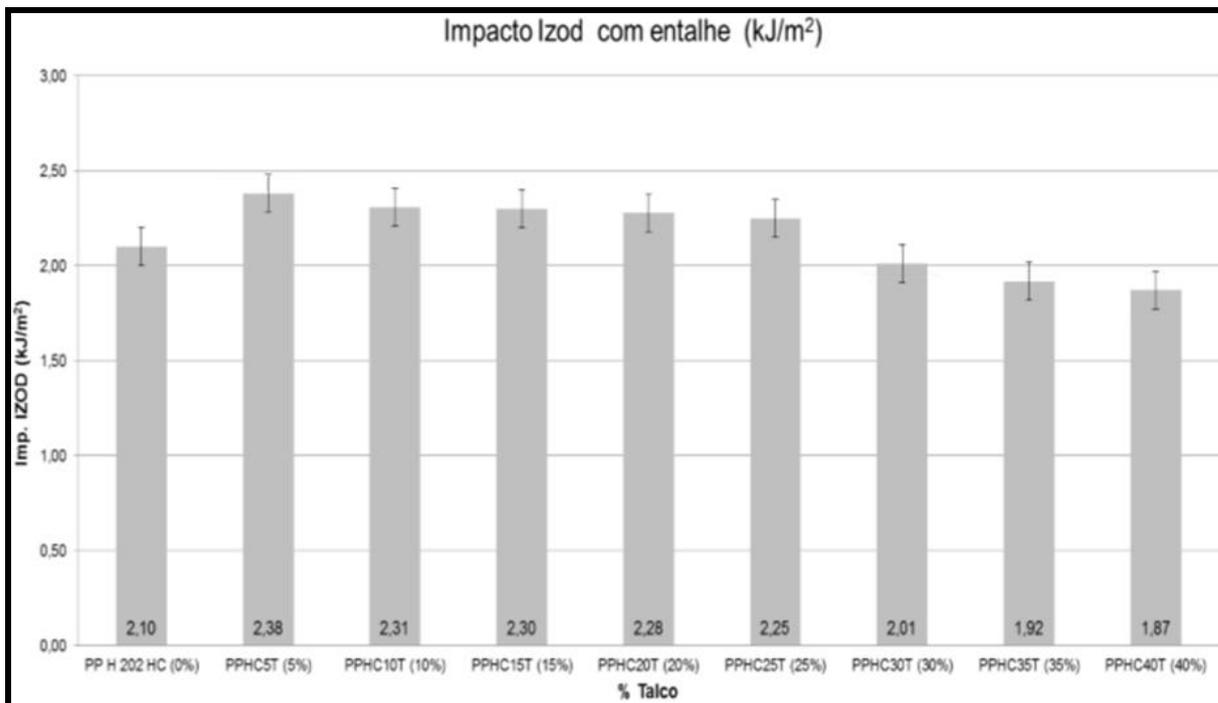
Figura 35: Análise de regressão de % de caulim vs resistência ao impacto.



Fonte: Autor, 2017.

Henriques 2015 verificou que também ocorreu início de queda na resistência ao impacto à medida que se aumentou a porcentagem de talco no compósito PP/Talco acima de 5% de talco (Henriques, 2015). O autor notou que primeiro ocorreu um salto (aumento) na resistência ao impacto de 0 para 5% de talco de aproximadamente 13%. Posteriormente, a resistência ao impacto caiu a medida que o percentual de talco foi aumentando no compósito. Estes efeitos podem ser observados no gráfico (Figura 36).

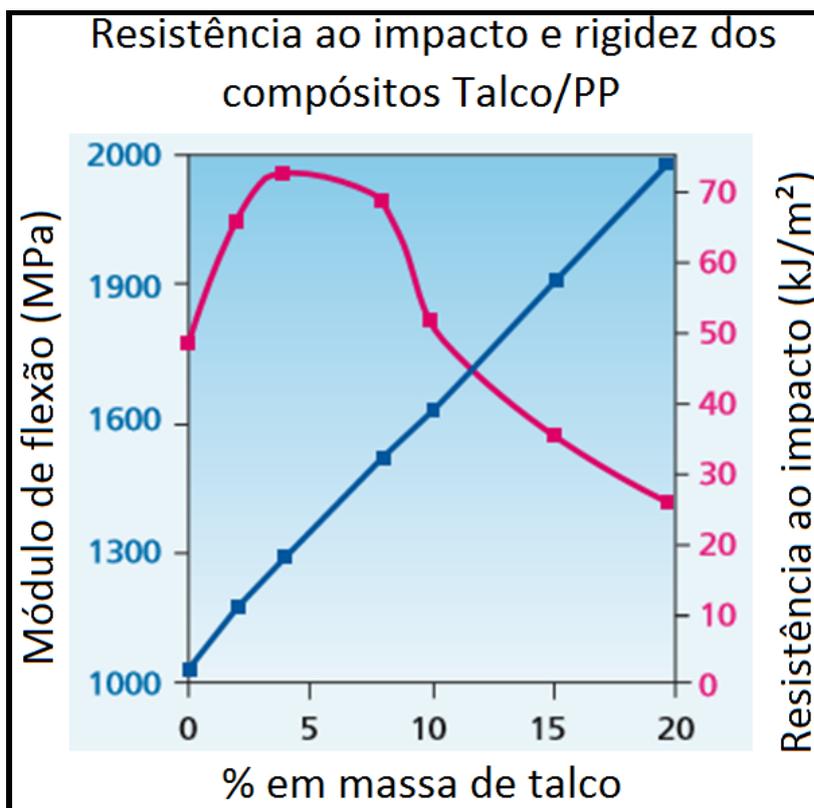
Figura 36: Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos de polipropileno de alta cristalinidade com vários teores de talco.



Fonte: Henriques, 2015.

A Figura 37 refere-se a um boletim técnico divulgado pelo MONDO MINERALS. Este estudo mencionou que nem sempre as propriedades de resistência ao impacto são melhoradas com o incremento de cargas minerais. Ele exemplificou o efeito semelhante ao visto no estudo atual de caulim com PEAD, com compostos de PP e talco.

Figura 37: Influência da concentração do talco no impacto e rigidez do polipropileno.



Fonte: MONDO MINERALS, 2016.

Com a utilização da máquina de impacto com um pêndulo de 4J, observou-se os resultados apresentados na

Tabela 15.

Tabela 15: Resultado adequado de resistência ao impacto de todos os experimentos.

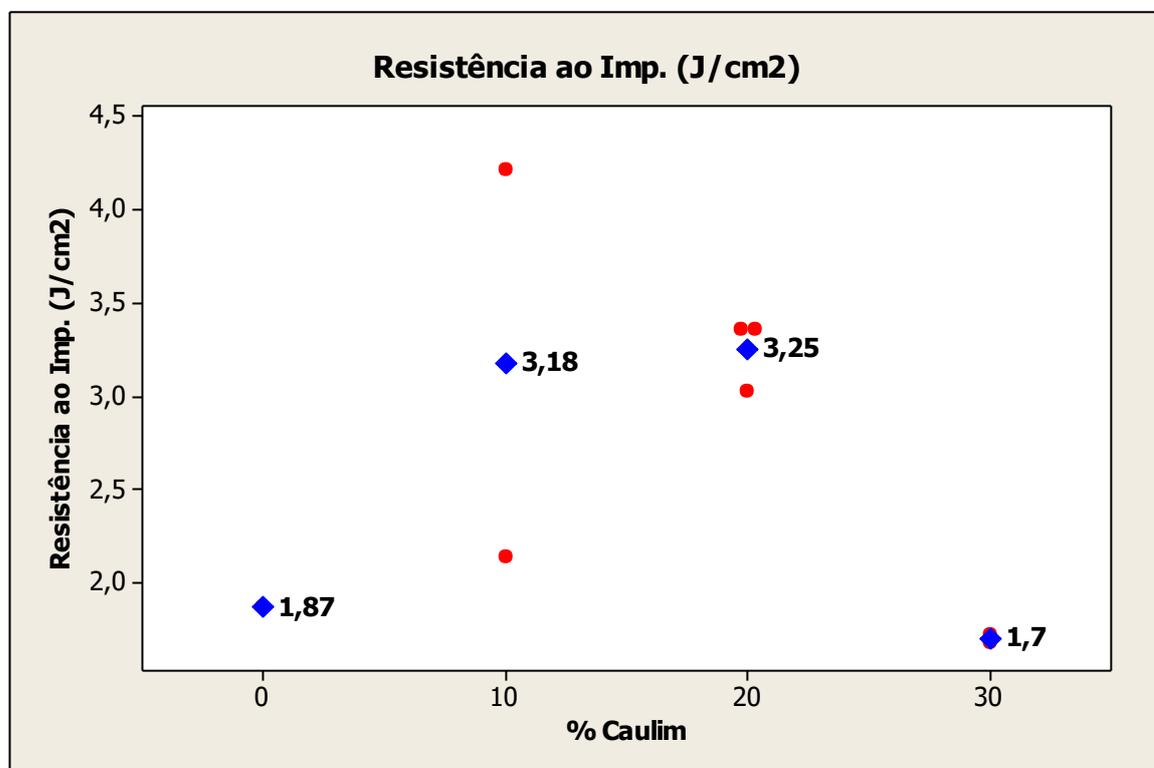
AMOSTRAS	% Caulim	% Compat.	Energia absorvida (J)	Resistência ao Imp. (J/cm ²)
PEAD	0	0	1,36 ± 0,05	1,87
EXPERIMENTO 1	10	0	3,07 ± 0,33	4,22
EXPERIMENTO 2	10	10	1,56 ± 0,51	2,14
EXPERIMENTO 3	30	0	1,22 ± 0,33	1,68
EXPERIMENTO 4	30	10	1,25 ± 0,18	1,72
EXPERIMENTO 5	20	5	2,45 ± 1,45	3,36
EXPERIMENTO 6	20	5	2,45 ± 0,91	3,36
EXPERIMENTO 7	20	5	2,21 ± 0,41	3,03

Fonte: Autor, 2017.

A fim de se comparar os resultados da máquina de impacto com pêndulo de 4J com a bibliografia e os resultados da máquina de 300J, foi confeccionado o

gráfico com o valor de energia absorvida ao impacto de cada composição. Pode-se observar que os resultados de impacto apresentaram um efeito ligeiramente atrasado em relação aos compósitos de PP mais talco, quando verificado o aumento do percentual de caulim e a queda do resultado de impacto. Se for ignorado o resultado de caulim com compatibilizante do (experimento 2), verificou-se um pico em 10% e caulim da resistência ao impacto e posterior queda na resistência, a medida que o percentual aumentou.

Figura 38: Influência da concentração de caulim na resistência ao impacto. Os pontos vermelhos correspondem ao resultado médio de cada composição e os pontos azuis, correspondem a média para cada percentual de caulim.



Fonte: Autor, 2017.

5.4 Índice de fluidez

O resultado do índice de fluidez para cada experimento (Tabela 16) foi de suma importância para o estudo em questão, principalmente no que se referiu ao comportamento de cada uma das composições com relação ao processo de

moldagem. A processabilidade pode ser considerada um fator importante que influencia não só o custo de fabricação, como as propriedades finais do material.

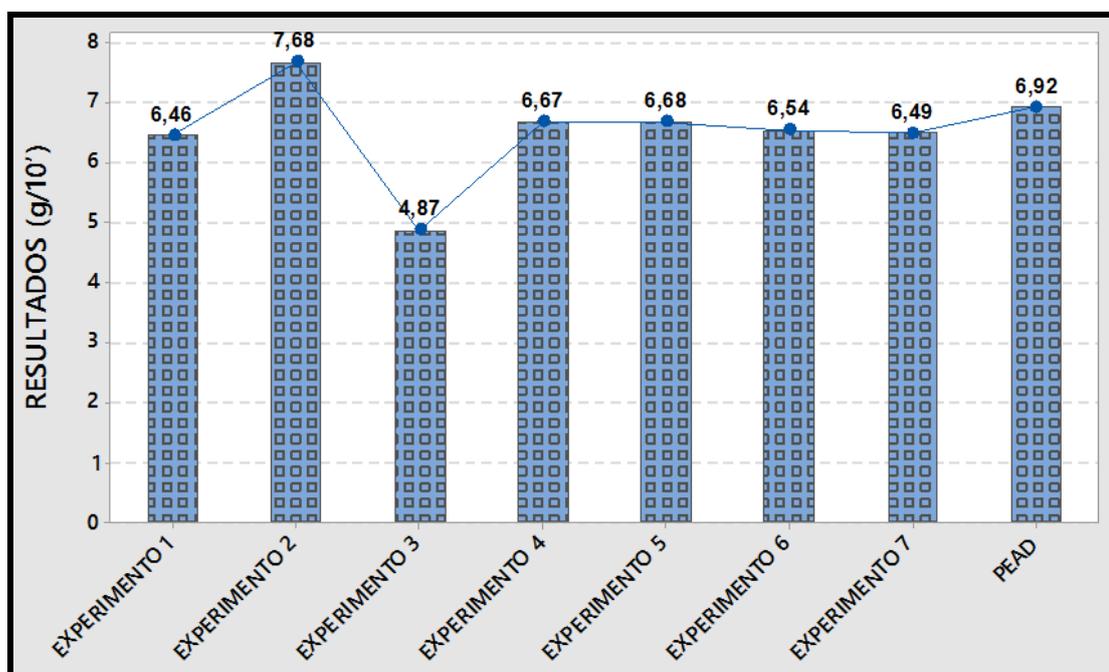
Tabela 16: Resultado do índice de fluidez de todos os experimentos.

AMOSTRAS	% Caulim	% Compat.	RESULTADOS (g/10')
PEAD	0	0	6,92 ± 0,02
EXPERIMENTO 1	10	0	6,46 ± 0,03
EXPERIMENTO 2	10	10	7,68 ± 0,05
EXPERIMENTO 3	30	0	4,87 ± 0,08
EXPERIMENTO 4	30	10	6,67 ± 0,08
EXPERIMENTO 5	20	5	6,68 ± 0,09
EXPERIMENTO 6	20	5	6,54 ± 0,09
EXPERIMENTO 7	20	5	6,49 ± 0,02

Fonte: Autor, 2017.

Como se observa na Figura 39, com exceção do experimento 2, todos os demais experimentos apresentaram queda no índice de fluidez com a introdução de Caulim. Houve também uma queda significativa neste índice no experimento 3 (30% de caulim e sem compatibilizante).

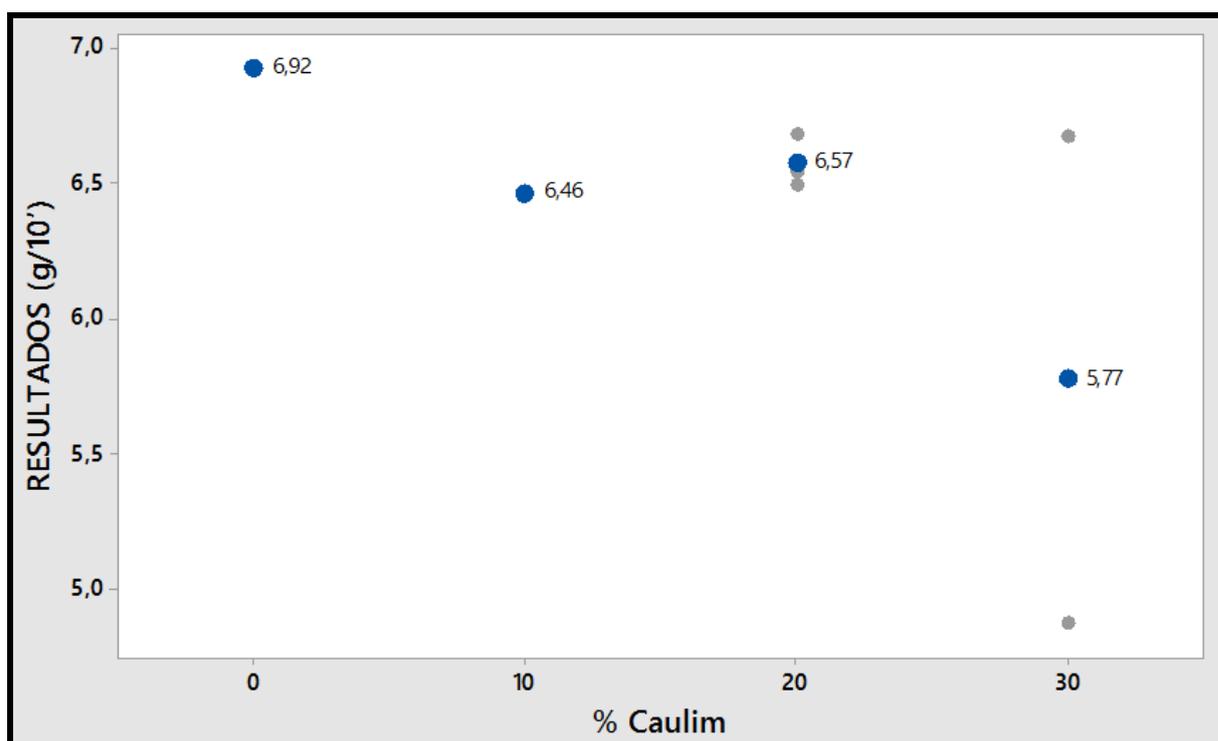
Figura 39: Gráfico dos resultados do índice de fluidez por experimento



Fonte: Autor, 2017.

No que se referem a índice de fluidez, os resultados mostraram que na maioria dos experimentos, houve redução no índice de fluidez, quanto maior foi a quantidade de Caulim aplicado. A exceção foi o experimento 2. No caso do experimento 3, esta redução foi extremamente significativa. Os resultados de índice de fluidez menores quando incorporado o caulim, corrobora o que foi mencionado na revisão bibliográfica. A revisão diz que, quanto maior a incorporação de carga, menor tende ser o índice de fluidez. Foi verificado um aumento da viscosidade e conseqüentemente redução do índice de fluidez com a adição de Caulim ao PEAD, na maioria dos compósitos. No entanto, esta redução foi muito pequena (aproximadamente 6%) considerando experimentos com quantidade de 10 e 20% de caulim.

Figura 40: Gráfico de valores individuais (médias representadas pelos pontos azuis e cada ponto cinza corresponde ao resultado de cada amostra) de Índice de fluidez em relação ao % de caulim



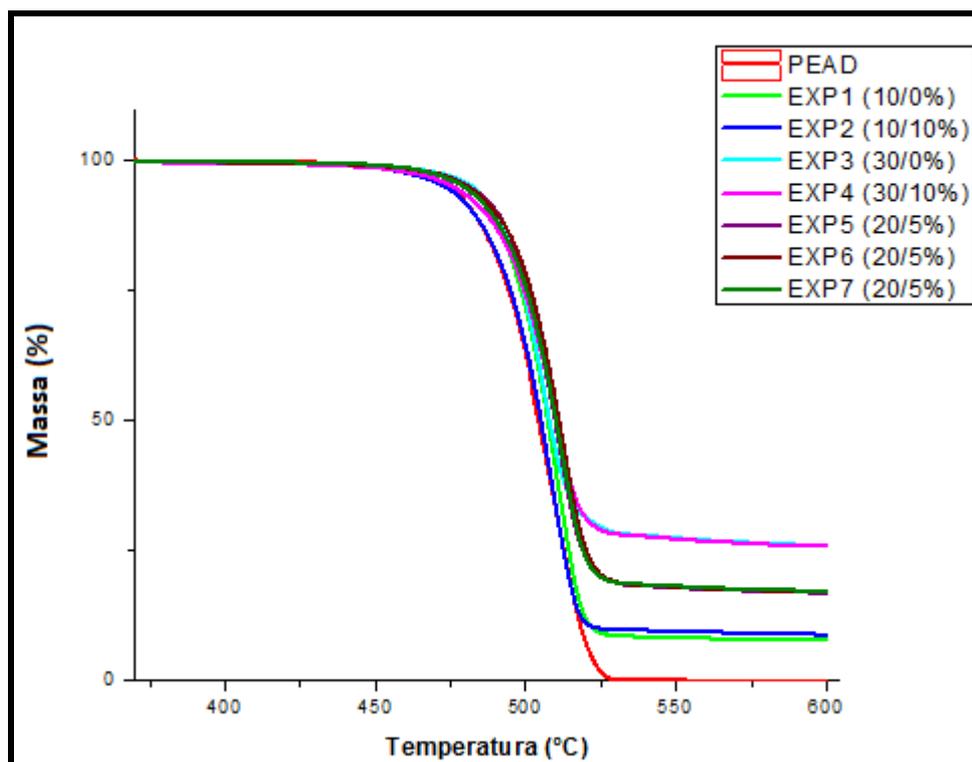
Fonte: Autor, 2017.

5.5 Análises térmicas

5.5.1 Análises Termogravimétricas (TGA)

As avaliações dos resultados, extraídos dos gráficos gerados (Figura 41) foram feitas com base na norma ASTM E 2550 e geraram a Tabela 17.

Figura 41: Gráfico de análise de TGA de todas as amostras.



Fonte: Autor, 2017.

Tabela 17: Resultado do TGA de todos os experimentos.

AMOSTRAS	% Caulim	% Comp.	T_i (°C)	T_{onset}	%	(550°C) Resíduo
PEAD	0	0	392,86	470,21	100	0
EXP. 1	10	0	375,21	474,67	92,32	7,97
EXP. 2	10	10	372,70	471,18	91,23	9,15
EXP. 3	30	0	372,67	474,02	74,13	26,75
EXP. 4	30	10	384,53	474,15	74,30	26,60
EXP. 5	20	5	389,21	477,42	83,21	17,39
EXP. 6	20	5	381,25	477,37	83,12	17,51
EXP. 7	20	5	394,59	477,11	82,94	17,65

Fonte: Autor, 2017.

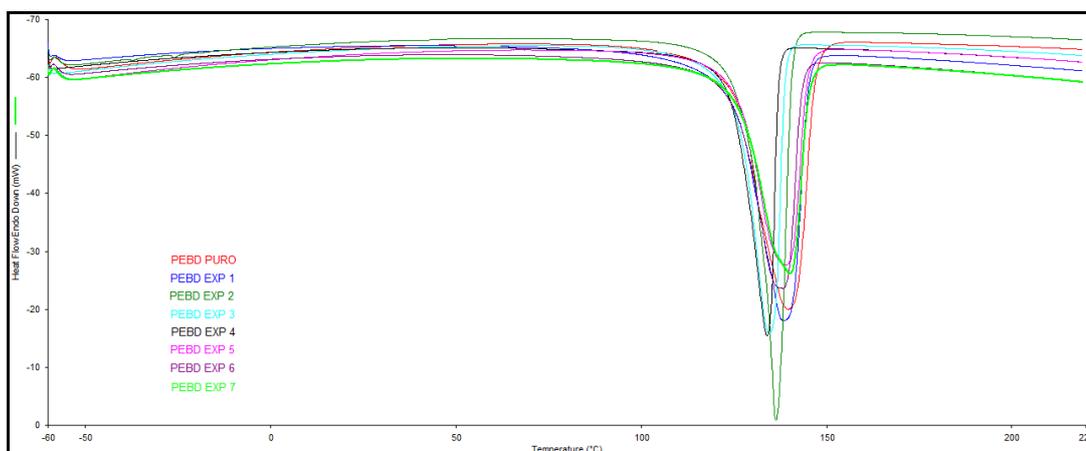
Os resíduos obtidos, bem como as variações de massa ficaram de acordo com o esperado para a quantidade de polímero/compatibilizante e carga mineral que se apresentou, na curva, como resíduo.

Com o acréscimo da carga e/ou compatibilizantes houve uma diminuição na temperatura inicial de degradação, sendo que a curva apresentou apenas um degrau de perda de massa, caracterizando que houve boa interação entre o polímero e o compatibilizante.

5.5.2 Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nos gráficos da Figura 42, foi observada apenas a formação de um pico, o que confirmou os resultados de TGA que demonstraram boa interação entre o polímero e o compatibilizante.

Figura 42: Gráficos de análise de DSC de todas as amostras.



Fonte: Autor, 2017.

Na tabela dos resultados obtidos com os gráficos de DSC (Tabela 18), observou-se que não houve variação significativa nas temperaturas extrapoladas de início de fusão (T_{onset}) e nem da de T_{endset} . Entretanto, houve uma diminuição no valor de variação de entalpia se comparadas a da amostra pura. Isto ocorreu provavelmente devido a presença da massa de carga mineral, que não sofre fusão durante o processo de aquecimento.

Tabela 18: Resultado de DSC de todos os experimentos.

AMOSTRAS	% Caulim	% Comp.	T_{onset}	Pico	T_{endset}	Delta h
PEAD	0	0	125,59	139,66	147,02	210,1064
EXP. 1	10	0	125,08	138,50	145,12	193,1115
EXP. 2	10	10	130,90	136,39	140,63	175,6086
EXP. 3	30	0	125,40	134,57	138,77	151,5077
EXP. 4	30	10	124,83	133,99	137,01	126,5529
EXP. 5	20	5	126,08	138,85	144,89	156,3858
EXP. 6	20	5	125,54	138,26	143,30	157,4228
EXP. 7	20	5	126,08	140,26	145,30	158,3557

Fonte: Autor, 2017.

6 CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho, 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.

Foram verificadas através das análises, comportamentos do compósito de PEAD/Caulim semelhantes quando comparados a estudos anteriores de cargas minerais aplicadas a polímeros, o que traz segurança ao seguimento do estudo.

Foi observado que com introdução de caulim ao PEAD ocorreu um aumento das propriedades de módulo de elasticidade à tração e módulo de elasticidade à flexão e diminuição da resistência ao impacto, à medida que o teor de caulim no compósito foi aumentado. Foi possível, inclusive, comprovar estatisticamente a relação entre porcentagem de caulim e resultados de módulo de elasticidade a flexão, módulo de elasticidade à tração, além de verificar um modelo linear matemático aproximado para relação com cada uma dessas variáveis. Estes comportamentos auxiliaram na escolha correta do percentual de caulim no compósito, levando em considerações os aspectos técnicos e econômicos, para uma determinada aplicação.

No que se refere a índice de fluidez, verificou-se que a redução do índice foi extremamente pequena (6%) quando comparado com as quantidades de 10 e 20% de caulim com o PEAD puro. Isso indicou que estes níveis de concentração de caulim (10 e 20%) pouco interfeririam em um possível processamento do material. Sendo assim, peças com níveis de complexidade que serão possíveis de serem processadas com PEAD puro, provavelmente serão possíveis o processamento com compósitos PEAD/ Caulim com teores de caulim de 10 e 20%. O experimento 2 (proporção de 10% caulim e 10% compatibilizante), mostrou um aumento no índice de fluidez quando comparado ao PEAD puro de aproximadamente 11%, o que demonstrou uma vantagem técnica especificamente nesta proporção de caulim e agente compatibilizante. Isso indicou também a importância de agente compatibilizante na matriz. O experimento 4 (30% de caulim e 10% de compatibilizante) comparado isoladamente com o PEAD puro, apresentou uma redução do índice de fluidez de apenas 4% aproximadamente. Esta análise indicou

que o índice de fluidez do compósito com 30% de caulim pode ser melhorado com a aplicação do agente compatibilizante.

Com as análises de TGA verificou-se que houve boa interação entre o polímero e o compatibilizante.

Resumidamente quanto maior o percentual de caulim maior foi a rigidez e, conseqüentemente, maior foi o módulo de elasticidade à tração e à flexão. Na máquina com o pêndulo de 4J, houve um aumento significativo ao se atingir o percentual de 10% de caulim, sendo que, e a partir de 20%, esta resistência começou a diminuir. O índice de fluidez apresentou uma pequena redução na maioria dos experimentos (maior resultado no experimento com 10% de caulim e 10% de compatibilizante) em relação ao PEAD puro e uma diminuição no índice de fluidez no experimento de 30% de caulim e 10% de compatibilizante quando comparado ao experimento de 30% de caulim sem compatibilizante, o que demonstrou a importância do agente compatibilizante na propriedade de índice de fluidez.

Ambos os aditivos (carga e compatibilizante) promoveram a redução da temperatura de início de degradação dos compósitos. Já pelas análises de DSC, foi observado apenas uma redução na variação de entalpia dos compósitos, que pode ser justificado pela adição reforço mineral (caulim) à matriz termoplástica do PEAD.

REFERÊNCIAS

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

Disponível em <http://www-ext.Inec.pt/APAET/pdf/Rev_22_A4.pdf>. Acesso em: 01 out 2016.

AKCELRUD, L., **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** Ed. 1, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638:** Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2014.

_____. **ASTM D 790:** Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2015.

_____. **ASTM D 1238:** Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. United States, 2013.

_____. **ASTM D6110:** Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. United States, 2010.

_____. **ASTM E2550:** Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. United States, 2011.

ANDREW J. PEACOCK, **Handbook of polyethylene: Structures, Properties and Applications.** New York, Marcel Dekker, 2000.

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

BASTOS, A. T. L., **Aplicação de cargas minerais em polímeros**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-27062007-185421/pt-br.php>>.

Acesso em: 20 set 2016.

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.

BOX, G.E.P, HUNTER, J.S. **Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces**. Vol. 28, 1957.

BREHM, T. M, **Reologia de Materiais Compósitos**. Dissertação de Engenharia de Materiais, 2014. Disponível em <https://run.unl.pt/bitstream/10362/12217/1/Brehm_2014.pdf>. Acesso em: 01 out 2016.

CALADO, L.M., **Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos: Estudo da sua Reologia e Extrusão**. Dissertação Mestrado em Química Tecnológica, 2015. Disponível em <http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/20739/1/ulfc115879_tm_L%C3%A9nia_Calado.pdf>. Acesso em: 10 set 2016.

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.

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

CHEREMISINOFF, N.P., **Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis**. 1996.

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. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14282012000100007&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 01 fev 2016.

COSTA, T., **O mundo da qualidade, um compêndio para padronização e normalização pelo mundo**. Ed. 2, 2012.

FELDMAN, D. E BARBALATA, **A Synthetic Polymers technology properties applications**. Ed. 1, London, Chapman & Hall, 1996.

GALDAMEZ, E.V.C **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de processo de fabricação de produtos plásticos**. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002. Disponível em <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18140/tde-18112002-090421/pt-br.php>>. Acesso em: 10 out 2016.

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. Disponível em <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/15653>>. Acesso em: 15 set 2016.

GOMES M. T. O., FERNANDES P. C. S., VALENÇA A. C. V. **Caulim para Revestimento de Papéis e Cartões.** Disponível em <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/3687/3/BS%2005%20Caulim%20para%20revestimento%20de%20papeis%20e%20cartoes_P.pdf>. Acesso em: 11 out 2016.

GOODSHIP, V., **Introduction to Plastics Recycling**, Ed. 2, 2007.

HENRIQUES, L. **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”.** Exame de Qualificação apresentado ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, 2015.

KIEMELE, M.J., SCHMIDT, S.R., BERDINE, R.J., **Basic Statistics: Tools for Continuous Improvement.** Ed. 4, 1997.

KOGEL, J. E., TRIVEDI, N. C., **Industrial Minerals & rocks, commodities, Markets and uses, Society for Mining Metallurgy.** Ed. 7, Março 5, 2006.

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

LOCATI, G., VALLE, A., **New Capabilities Of Rheology For Polymer Compound Industry.** Macromol. Symp., vol. 217, nº 1, 2004.

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.

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.

MANRICH, S., **Processamento de termoplásticos, rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes**, 2005.

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

MONDO MINERALS. **Talc in plastics, technical bulletin 1301** . USA, 2015. Disponível em: <http://www.mondominerals.com/uploads/media/mondo_bulletin_plastics.pdf>. Acesso em: 01 out 2016.

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.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Ed. 2, New York: John Wiley Professional, 1995. (Wiley Series in Probability and Statistics).

PAOLI, M. A., **Degradação e estabilização de polímeros**, Ed. 2. 2008

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. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/24711>>. Acesso em: 23 mai 2016.

ROCHAS E MINERAIS; **Usos e Especificações**. CETEM, 2005. Disponível em: <<https://cotemar.com.br/biblioteca/mineracao/livro-rochas-e-min-ind-1a.pdf>>. Acesso em: 03 jun 2016.

RODRIGUES, M.V., **Ações para a qualidade**. Ed. 5, Revisada e ampliada, 2014.

ROTHON, R. **Particulate Filled Polymer Composites**. Ed. 2, Londres. Longman Scientific and Technical, 1995.

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. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-04072013-153850/pt-br.php>>. Acesso em: 22 ago 2016.

SAWYER, L., GRUBB, D., MEYERS, G.F., **Polymer Microscopy**. Ed. 3, 2008.

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

SONNIER R, LEROY E, CLERC L, **Polyethylene ground tyre rubber blends: Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties**. 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/223813872_Polyethyleneground_tyre_rubber_blends_Influence_of_particle_morphology_and_oxidation_on_mechanical_properties>. Acesso em: 01 out 2016.

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.

SWUANDA. D., **The reactive extrusion of polypropylene. Master of Applied Science Thesis. Dept. of Chem. Eng. and Appl. Chem.** Univ. of Toronto, 1987.

TAGUCHI, G., **Taguchi on robust technology development: bringing quality upstream by Genichi Taguchi**. New York, ASME, 1993.

TORRES, U. A. A., **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, 2007. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=11035@1>. Acesso em: 01 ago 2016.

WIEBECK, H., **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artiber Editora Ltda., 2005.