



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**



LAVÍNIA MARIA MENDES ARAÚJO

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO DE PROPRIEDADES
MECÂNICAS EM COMPÓSITOS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM CONCHA DE MOLUSCO**

JOÃO PESSOA

2020

LAVÍNIA MARIA MENDES ARAÚJO

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO DE PROPRIEDADES
MECÂNICAS EM COMPÓSITOS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM CONCHA DE MOLUSCO**

Monografia apresentada como trabalho de conclusão do curso de graduação em Engenharia de Produção, Departamento de Engenharia de Produção, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Santana Peruchi

JOÃO PESSOA

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A663m Araujo, Lavinia Maria Mendes.

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO MULTI OBJETIVO DE PROPRIEDADES
MECÂNICAS EM COMPÓSITOS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM CONCHA DE MOLUSCO / Lavinia Maria Mendes
Araujo. - João Pessoa, 2020.

53 f. : il.

Orientação: Rogério Santana Peruchi.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. DOE. 2. Modelagem. 3. Otimização. 4. Termoplásticos.
5. Compósitos. 6. Concha de Molusco. I. Peruchi,
Rogério Santana. II. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 658.5(043.2)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno(a): LAVÍNIA MARIA MENDES ARAÚJO

Título do trabalho: MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO MULTIOBJETIVO DE
PROPRIEDADES MECÂNICAS EM COMPÓSITOS DE POLIETILENO E
POLIPROPILENO REFORÇADOS COM CONCHA DE MOLUSCO

Trabalho de Conclusão do Curso defendido e aprovado em 10/12/2020 pela banca examinadora:

Orientador(a) - Prof. Dr. Rogério Santana Peruchi

Examinador(a) interno - Prof. Dr(a). Lucineide Balbino da Silva

Examinador(a) interno - Prof. Dr(a). Patrícia Maria Alves de Melo

AGRADECIMENTOS

Existem muitas pessoas as quais sou grata por essa conquista e pela construção do ser humano que sou hoje, uma página não seria o suficiente. Mas em primeiro lugar, agradeço ao Eterno e ao meu anjo da guarda por me possibilitarem chegar até aqui com todo cuidado, amor e proteção.

Agradeço em especial a minha mainha Valquíria e vovó Zélia por toda força, suporte, amor e inspiração. Aos meus irmãos Isac e Josué por estarem sempre comigo. Grata pela paciência e compreensão nos meus momentos de estresse e ansiedade. E por acreditarem nos meus sonhos e objetivos.

Toda gratidão ao meu namorado Rafael pela paciência e apoio na vida pessoal e acadêmica. Inclusive no desenvolvimento deste trabalho. Não tenho palavras que consigam expressar minha gratidão pelo nosso encontro nessa vida.

Agradeço à extensão da minha base familiar, tia Vera, Gabriela e Gisela. Amo vocês.

Agradeço à vovó Leuza e vovô Dedé por terem investido na minha educação.

Sou grata pelas pessoas que o curso de Eng. de Produção me presenteou, em especial à Nathalia, Bruna, Isabella, Ewerton e Thomas por serem alegria e suporte nos momentos de desespero da graduação.

Agradeço aos meus melhores amigos de vida, Lucas e Renata, pelo apoio, amor e momentos felizes de sempre. E a todos os meus amigos que estão sempre comigo, seja aqui ou do outro lado do mundo.

Agradeço ao meu orientador Rogério Peruchi por acreditar em mim e me ajudar neste estudo que foi um grande desafio. Sou grata pelo trabalho que realizamos na iniciação científica e nas publicações que conseguimos desenvolver. Mas além disso, sou grata por ter um grande exemplo de profissional do ensino e da pesquisa.

Estendo minha gratidão à profa. Lucineide e à profa. Patrícia pelo apoio e contribuições que agregaram sobremaneira este trabalho.

Um obrigada especial à todos os professores do DEP que contribuíram com o meu crescimento pessoal e intelectual. Em especial às professoras Mariana Nóbrega e Juliana Machion.

"Quaisquer que sejam as condições que eu tenha que enfrentar, sei que elas representam o próximo degrau na minha evolução. Aceitarei de bom grado todos os desafios, porque sei que dentro de mim estão a inteligência para compreender, o amor para aceitar e o poder para superar"

Paramahansa Yogananda

RESUMO

Propriedades mecânicas de compósitos poliméricos à base de cargas naturais ou sintéticas estão sendo estudados com a intenção de diminuir o impacto ambiental que estes materiais geram. O litoral do Nordeste do Brasil possui em abundância cargas ricas em CaCO_3 , quais sejam, as conchas de molusco. No entanto, estas são subutilizadas. Diversos estudos avaliam as propriedades mecânicas destas cargas com determinados materiais poliméricos. No entanto, observa-se a necessidade de analisar estas variáveis de forma mais robusta, matemática e estatisticamente. Nesse sentido, modelagem e otimização de processos de fabricação e de materiais são métodos amplamente utilizados para apoiar o desenvolvimento de novas tecnologias e produtos. Logo, este estudo tem como objetivo aplicar estas técnicas aliadas ao Planejamento e Análise de Experimentos (*Design of Experiments - DOE*) para analisar propriedades mecânicas de compósitos reciclados de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com concha de molusco (CM) e misturados com polipropileno reciclado (PPrec) modificado com polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM). Foi desenvolvido um arranjo fatorial completo de amostra destes compósitos. Modelos de regressão foram criados para explicar propriedades mecânicas medidas a partir de ensaios de tração e de flexão. Isso ao variar os fatores de entrada, quais sejam, o PPAM e a porcentagem de CM. Além disso, as propriedades foram otimizadas a partir do método *Desirability*. Em um cenário que visa maximizar todas as respostas, adicionar o PPAM mais 8% de CM traz resultados satisfatórios. No entanto, algumas variáveis são negativamente correlacionadas. Sendo assim, cada variável foi otimizada individualmente. No ensaio de tração, viu-se que a tensão de escoamento (σ_e), a deformação de escoamento e a deformação até a ruptura (ϵ_r) apresentaram melhores resultados ao adicionar o PPAM. Enquanto o módulo de elasticidade (E) tem maiores valores sem o PPAM e com 2% de CM. No teste de flexão, a tensão de ruptura (σ_r) e o módulo de elasticidade (E) são otimizadas sem a adição do PPAM e com 2 ou 5% de CM. Indicando, por fim, a possível aplicação destas combinações.

Palavras-chave: DOE. Modelagem. Otimização. Termoplásticos. Compósitos. Concha de molusco.

ABSTRACT

Mechanical properties of polymeric composites based on natural or synthetic fillers are being studied in order to reduce the environmental impact generated by these materials. The northeast coast of Brazil has in abundance CaCO_3 rich fillers, such as mollusc shells (CM). However, this material is underutilized. Several studies evaluate the mechanical properties of these fillers with certain polymeric materials. Therefore, it is necessary to analyze these variables in a more robust way, mathematically and statistically. For this purpose, modeling and optimization of manufacturing processes and materials are widely used methods to support the development of new technologies and products. This study, therefore, aims to apply these techniques allied Design of Experiments (DOE) to analyze mechanical properties of recycled high density polyethylene (HDPE) composites reinforced with mollusc shell and mixed with recycled polypropylene (PPrec) modified with maleic anhydride (PPAM). A general full factorial design of these composites was developed. Regression models were created to explain mechanical properties measured from tensile and flexural tests. This by varying the input factors, which are PPAM and the percentage of mollusc shell. In addition, the properties were optimized from the Desirability method. In a scenario that aims to maximize all responses, adding PPAM plus 8% of mollusc shell brings satisfactory results. However, some variables are negatively correlated. Therefore, each variable was optimized individually. In the tensile test, the yield stress (σ_e), the yield deformation (ε_e) and the deformation up to rupture (ε_r) showed better results when adding the PPAM. While the modulus of elasticity (E) has higher values without PPAM and with 2% of CM. In the flexural test, the yield strength (σ_f) and modulus of elasticity (E) are optimized without the addition of PPAM and with 2 or 5% of CM. Finally, it indicates the possible application of these combinations.

Keywords: *DOE. Modeling. Optimization. Thermoplastics. Composites. Mollusc shell.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de uma injetora.....	17
Figura 2 - Diagrama tensão-deformação	18
Figura 3 - Arranjos Fatoriais completos	20
Figura 4 - Injetora BATTENFELD modelo HM45/210.....	26
Figura 5 – Ensaios: a) tração, b) flexão.	26
Figura 6 – Fluxograma de modelização e Otimização	30
Figura 7 - Gráfico de efeitos principais	40
Figura 8 - Gráfico de interação	40
Figura 9 - Gráficos de Efeito Principal e Interação dos modelos: a) tensão de escoamento (σ_e), b) deformação até a ruptura (ε_r), c) Deformação no escoamento (ε_e), d) Módulo de elasticidade (E) no ensaio de tração, e) Módulo de elasticidade (E) no ensaio de flexão.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Etapas para um DOE	23
Tabela 2 – Níveis dos fatores de entrada	25
Tabela 3 – Arranjo fatorial geral e resultados do experimento	28
Tabela 4 - Tabela da ANOVA	32
Tabela 5 - Tabela ANOVA da Tensão de Ruptura no ensaio de flexão.....	38
Tabela 6 - Segunda Tabela da ANOVA para a tensão de ruptura no teste de flexão.....	39
Tabela 7 – Modelos da análise de regressão	41
Tabela 8 – Síntese da Análise de Regressão	42
Tabela 9 - Configuração da otimização dos múltiplos objetivos	44
Tabela 10 – Resultados da otimização com multiobjetivos.....	45
Tabela 11 – Correlação entre as variáveis	46
Tabela 12 – Otimização de cada variável individualmente	47

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Método de Análise de variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
CaCO₃	Carbonato de Cálcio
CM	Concha de molusco
°C	Temperatura Celsius
E	Módulo de elasticidade
FFD	<i>Full Factorial Design</i> – Arranjos fatoriais completos
MPa	Unidade de medida MegaPascal
OLS	Ordinary Least Squares ou Mínimos Quadrados Ordinários
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PPAM	Polipropileno modificado com anídrico maleico
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PPrec	Polipropileno
σ_e	Tensão de escoamento
$\mathcal{E}_e$	Deformação no escoamento
$\mathcal{E}_r$	Deformação até a ruptura
σ_r	Tensão de ruptura

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
2. Fundamentação teórica	15
2.1. Materiais compósitos.....	15
2.2. Polietileno de alta densidade.....	15
2.3. Concha de molusco	16
2.4. Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM).....	16
2.5. Moldagem por injeção	17
2.6. Ensaio de Tração	18
2.7. Ensaio de Flexão	19
2.8. <i>Design of Experiments</i> (DOE)	19
2.8.1. Arranjo Fatorial Geral.....	20
2.8.2. Otimização Multiobjetivo	21
3. Materiais e métodos	23
3.1. Configuração Experimental	23
3.1.1. Definição do problema.....	23
3.1.2. Selecionar as variáveis de resposta (Ys)	24
3.1.3. Escolher os fatores de entrada e seus respectivos níveis	24
3.1.4. Definir o arranjo experimental	25
3.1.5. Executar o Experimento.....	25
3.2. Método para modelagem e otimização	29
3.2.1. Modelagem baseada em análise de regressão	30
3.2.2. Otimização pelo método <i>Desirability</i>	34
4. Resultados e discussão	38
4.1. Modelagem baseada em análise de regressão	38
4.2. Otimização baseada no método <i>Desirability</i>	44
4.3. Discussão	47
5. Conclusão	49
REFERÊNCIAS	51

1. Introdução

O setor de termoplásticos é caracterizado como o principal subsetor da indústria de petroquímicos. Sua baixa degradabilidade junto ao seu alto volume de produção resulta na ocupação de grandes espaços durante um período significativo de tempo, bem como, à danos significativos ao meio-ambiente. À exemplo, têm-se o acúmulo em aterros, a poluição de mares e solos. Nesse sentido, a reciclagem tem sido uma forma vastamente estudada e aplicada para tratar os rejeitos plásticos nos âmbitos governamentais, empresariais e acadêmicos. Isso, a partir de legislações, fomento à pesquisa, tecnologias e demais desenvolvimentos (FIRMINO *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2018; LI, Y. *et al.*, 2020; MONTEIRO; TERRONES; D'ALMEIDA, 2008)

Os termoplásticos conseguem interagir com diversos tipos de substâncias que são consideradas estratégicas. Assim, têm-se a utilização de diferentes cargas, naturais e sintéticas, como material de reforço a fim de promover benefícios econômicos e mecânicos aos termoplásticos reciclados (GOMES *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2019).

As fibras naturais, por exemplo, exibem muitas propriedades vantajosas como reforço para os compósitos. São materiais de baixa densidade, produzindo compósitos relativamente leves com altas propriedades específicas (DIKOBÉ; LUYT, 2017; JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011). Grande parte das aplicações eletrônicas e automotivas de termoplásticos envolve misturas com cargas minerais, tais como carbonato de cálcio (CaCO_3), sílica, cascas de arroz, argilas, dentre outros (BOUFASSA; HELLATI; DOUFNOUNE, 2019; DIKOBÉ; LUYT, 2017; MELO *et al.*, 2019).

Na literatura encontram-se estudos que analisam o desempenho das propriedades mecânicas quando da interação destes materiais (ABRÃO *et al.*, 2007; AGGARWAL *et al.*, 2017; DIKOBÉ; LUYT, 2017; FIRMINO *et al.*, 2017; GOMES *et al.*, 2018; JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011; MELO *et al.*, 2019; MEYERS *et al.*, 2008; MONTEIRO; TERRONES; D'ALMEIDA, 2008; MURUGAN, S. *et al.*, 2018; OWUAMANAM; CREE, 2020; PALANIKUMAR; KARUNAMOORTHY; MANOHARAN, 2006; POKROY *et al.*, 2006). Gomes *et al.* (2018), por exemplo, avaliou as propriedades mecânicas de misturas de polietileno reciclado de alta densidade (PEAD) com conteúdo variável de rejeitos de castanha de caju em pó (CNSP). Aditivos como o agente compatibilizante polipropileno modificado com anidrido maleio (PPAM) e o lubrificante *struktol TPW 113* também foram adicionados com o

intuito de melhorar a interação CNSP-polímero e propriedades de processamento dos compósitos.

Melo *et al.* (2019) estudou as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com rejeitos de concha de molusco modificados com titanato. Estes rejeitos são abundantes na costa litorânea brasileira, porém subutilizados.

Essas conchas fazem parte de atividades de comunidades marisqueiras e são, em geral, das espécies *Anomalocardia brasiliiana* e *Tivela mactroides*. Atualmente, elas não possuem valor comercial e possuem difícil descarte (FIRMINO *et al.*, 2017). No entanto, elas são ricas em CaCO_3 (FIRMINO *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2019; MEYERS *et al.*, 2008). Abrindo, assim, uma gama de possibilidades para sua aplicação em diferentes materiais.

Em diversos processos, duas ou mais variáveis são correlacionadas e é de interesse modelar este relacionamento. Diversos estudos aplicam Planejamento e Análises de Experimentos (DOE) para estudar propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de materiais poliméricos reforçados com cargas sintéticas ou naturais (BATURYNSKA, 2018; JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011; MEMON *et al.*, 2013; PALANI; MURUGAN, 2007; PALANIKUMAR; KARUNAMOORTHY; MANOHARAN, 2006; SLAMANI; CHATELAIN, 2020; TEWARI; SINGH; ZAFAR, 2020).

Palanikumar *et al.* (2006) desenvolveu modelos matemáticos para prever a rugosidade da superfície de compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro. Seu objetivo era estudar os efeitos principais e da interação dos parâmetros de usinagem por meio de análise de regressão e técnicas da ANOVA. Já o estudo de Jaybar *et al.* (2011) avaliou as propriedades mecânicas e de usinabilidade de compósitos híbridos de *e-glass* e fibra de coco natural disponíveis em abundância na Índia. Modelos de regressão não lineares foram desenvolvidos para correlacionar as interações de alguns parâmetros e seus efeitos em respostas através de técnicas de DOE. Além disso, o autor utilizou a função *Desirability* como método de otimização dos parâmetros.

Deste modo, o objetivo geral deste trabalho é aplicar DOE para avaliar as propriedades mecânicas de amostras de Polipropileno reciclado (PPrec) e polipropileno modificado com anídrico maleico (PPAM), combinados com compósitos reciclados de polietileno de alta densidade (PEAD) e concha de molusco. As propriedades analisadas virão de dois testes, quais sejam, o ensaio de tração e o ensaio de flexão. No primeiro, serão analisadas a tensão de escoamento (σ_e), a deformação de escoamento (ε_e), a tensão de ruptura (σ_r), a deformação até

a ruptura (ε_r) e o módulo de elasticidade (E). Já no segundo avaliou-se apenas a tensão de ruptura (σ_r) e o módulo de elasticidade (E).

Ainda, o estudo visa modelar as propriedades mecânicas a partir de análise de regressão. Tendo como fatores de entrada o PPAM em dois níveis (com e sem) e o percentual de concha de molusco em quatro níveis (0%, 2%, 5% e 8%). Após isso, objetiva-se otimizar as variáveis de resposta de acordo com a função *Desirability*.

Por fim, esta pesquisa está estruturada como segue. Além da presente introdução, têm-se a seção de materiais e métodos que estrutura o método de DOE aplicado, bem como, o detalhamento do experimento. Em seguida, têm-se os resultados da modelagem e da otimização, bem como, discussões a respeito destes. Por fim, a conclusão com as principais considerações a respeito do estudo.

2. Fundamentação teórica

2.1. Materiais compósitos

Os compósitos são uma classe atrativa e inovadora de materiais que oferecem novos benefícios de desempenho. Devido as suas propriedades, mesmo em pequena quantidade de adição, eles estão sendo cada vez mais utilizados na indústria. Isso, com a intenção de substituir o uso de materiais tradicionais (BOUFASSA; HELLATI; DOUFNOUNE, 2019).

O compósito pode ser definido como a combinação de dois ou mais materiais quimicamente distintos, objetivando, com essa união, melhorar as propriedades um do outro. Em outras palavras, o material compósito consiste na junção de materiais em uma escala macroscópica a fim de formar um novo material útil (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Os materiais compósitos possuem duas fases. A primeira é a fase matriz que apresenta três funções: (1) é responsável pela aparência geral do compósito, (2) envolve e protege o reforço e (3) é responsável por transmitir as tensões aplicadas no compósito para o reforço. A segunda fase chama-se reforço ou fase dispersa. Em geral, a adição do reforço tem como objetivo melhorar as propriedades da matriz (DIKOBÉ; LUYT, 2017; MURUGAN *et al.*, 2018).

As propriedades individuais da fase matriz e da fase dispersa, assim como a natureza da interface entre essas duas fases e a geometria da fase dispersa influenciam diretamente nas propriedades dos compósitos. Ou seja, estas propriedades dependem do tamanho, da geometria, da distribuição e da orientação das partículas (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

2.2. Polietileno de alta densidade

O polietileno (PE) é um dos materiais poliméricos que tem sido amplamente utilizado na engenharia, construção civil, embalagens e artefatos domésticos. Os tipos mais comuns de PE são o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD). O PE é um polímero versátil devido as suas propriedades que podem ser facilmente moldados. Seja através da modificação de sua estrutura ou das condições de processamento (MURUGAN *et al.*, 2018).

O PEAD é utilizado em uma grande quantidade de aplicações. Por exemplo, tubulações, garrafas plásticas, etc. Este polímero é constituído principalmente por moléculas não ramificadas e que possuem poucas falhas sem estragar sua linearidade. A forma deste material

resulta em uma densidade elevada, pois possui um nível de defeito baixo, o que facilita a organização e consequente o alcance de um grau elevado de cristalinidade (MELO, 2013).

O PEAD possui maior cristalinidade que o PEBD. Consequentemente sua temperatura de fusão é mais alta. Não obstante, as características elétricas do PEAD sofrem pouca influência da sua densidade e do seu peso molecular. Entretanto, as propriedades mecânicas são fortemente afetadas pelo seu peso molecular, pelo o teor das suas ramificações, sua estrutura morfológica e sua orientação (DIKOBÉ; LUYT, 2017).

2.3. Concha de molusco

No litoral brasileiro, especificamente na costa paraibana, as conchas de molusco, são da espécie *Anomalocardia brasiliiana* e *Tivela mactroides*. Nesta mesma região, os moluscos bivalves representam o sustento das comunidades marisqueiras. No entanto, as conchas desses animais não possuem valor comercial e não são descartadas de forma adequada, gerando o acúmulo destes materiais (FIRMINO *et al.*, 2017; MELO *et al.*, 2019; MEYERS *et al.*, 2008)

Os moluscos desenvolvem exoesqueleto rígido no formato de concha, que são como “armaduras” que precisam ser fortes o bastante para suportar o impacto hídrico do meio aquático e proteger dos predadores (MELO, 2013). Elas são compostas pelo nácar depositado pelo próprio animal. O nácar é composto por camadas de conchiolina, colágeno e elastina excretadas pelo molusco e são intercaladas por aragonita ou calcita, ou seja, cristais de carbonato de cálcio (CaCO_3). Os quais promovem uma alta rigidez e dureza a concha (MEYERS *et al.*, 2008).

2.4. Polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM)

Compatibilizantes como o anidrido maleico são usados para promover a adesão interfacial entre o polímero e as cargas naturais. Resultando em compósitos poliméricos com melhores propriedades (DIKOBÉ; LUYT, 2017). Este agente de acoplamento tem como características sua fluidez, um alto ponto de fusão e a melhoria na compatibilidade da interface matriz/reforço (GOMES *et al.*, 2018; JARUKUMJORN; SUPPAKARN, 2009).

Diversos polímeros reciclados possuem características hidrofóbicas e não-polares, a exemplo do polietileno. Isto resulta em uma composição ineficiente com cargas naturais devido a sua diferença de polaridade. Este último é um dos fatores que leva a diminuição das propriedades mecânicas. Neste contexto, o PPAM é um dos agentes compatibilizantes mais

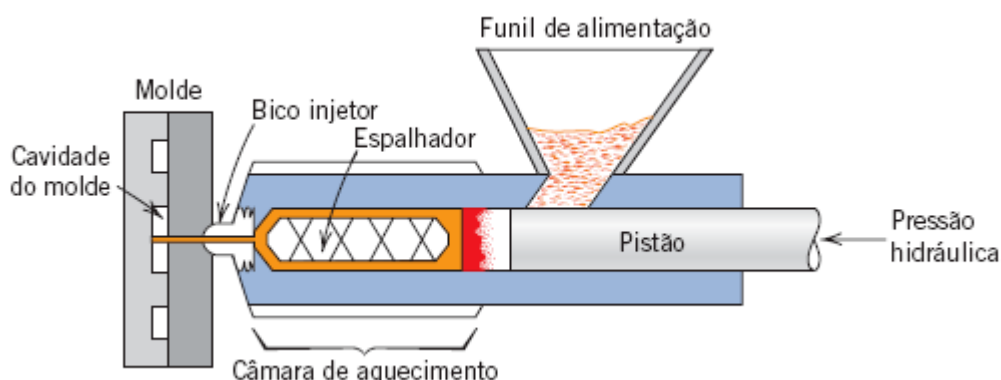
utilizados para melhorar a adesão interfacial entre as cargas naturais e as matrizes não-polares. Uma vez que o PPAM forma emaranhados com cadeias de polímeros e atua como ponte entre a matriz não-polar e as fibras polares, por ligação química com as fibras de celulose através dos grupos de anidrido maleico (GOMES *et al.*, 2018).

2.5. Moldagem por injeção

A moldagem por injeção é um dos processos mais versáteis e modernos na transformação e processamento de polímeros. A injetora é composta por duas partes principais. A primeira é um sistema que objetiva homogeneizar e injetar o polímero fundido. Nele estão (1) a rosca recíproca, que é acionada através de sistemas mecânicos, elétricos, pneumáticos e/ou hidráulicos, (2) o canhão, que comporta em seu interior a rosca recíproca e (3) as mantas elétricas que conseguem aquecer o canhão e, conseqüentemente, transmitem calor para o polímero. A segunda parte principal da injetora é o molde. Este é capaz de dar forma ao material polimérico, o qual é injetado em seu interior mediante alta pressão e velocidade controlada. O molde também resfria o produto final a partir da ação de fluídos que circulam em seu interior. Finalmente, este elemento é capaz de ejetar a peça finalizada, a partir de sua abertura (MANRICH, 2013).

Uma característica vantajosa da moldagem por injeção é a velocidade em que as peças são produzidas. No caso dos termoplásticos, a carga injetada sofre solidificação de forma quase imediata. Em consequência, o tempo de ciclo deste processo é curto. A Figura 1 esquematiza uma injetora (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Figura 1 - Estrutura de uma injetora



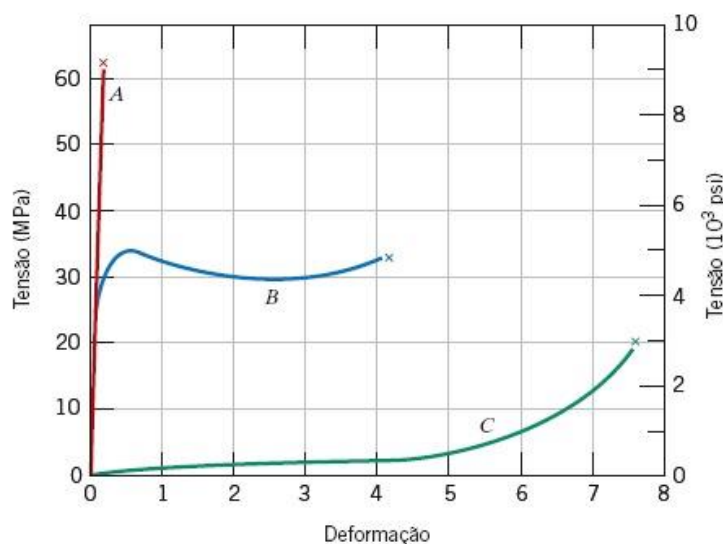
Fonte: Callister e Rethwisch (2020).

2.6. Ensaio de Tração

O ensaio de tração é bastante utilizado com objetivo de oferecer informações básicas sobre a resistência dos materiais. Isso, ao testar as propriedades necessárias para sua posterior aplicação. Refere-se a um teste experimental que envolve a aplicação de uma carga uniaxial crescente em um corpo de prova. Ao aplicar esta carga, as variações no comprimento são medidas. Esse ensaio, no caso de materiais poliméricos, obedece à norma técnica ASTM 638. Nela estão expostas informações e especificações como obtenção da forma e dimensões dos corpos de prova, da velocidade de tensionamento, dentre outros (JARUKUMJORN; SUPPAKARN, 2009; CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

A máquina responsável pelo ensaio de tração possui mecanismos que prendem o corpo de prova para a aplicação da carga uniaxial. Esta carga é aplicada de maneira constante até o rompimento do corpo de prova. Nesse processo, sensores medem a força aplicada e o alongamento da peça. As principais propriedades fornecidas a partir deste ensaio são: o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, limite de ruptura, entre outros (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). A partir destas medidas, é construída a curva tensão-deformação (Figura 2).

Figura 2 - Diagrama tensão-deformação



Fonte: Callister e Rethwisch (2020).

A curva A apresenta o comportamento de um polímero frágil, o qual se fratura enquanto se deforma elasticamente. Já a curva B mostra o comportamento para um material plástico. Nesta curva a deformação inicial é elástica, em seguida têm-se o escoamento e a região plástica.

Por fim, a curva C tem comportamento totalmente elástica típica de polímeros elastômeros. Em que ocorrem grandes deformações recuperáveis sob baixos níveis de tensão (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Para os polímeros plásticos o limite de escoamento é o valor máximo na curva, o qual ocorre de imediato após o fim da região elástica linear. Nesse ponto de máximo a tensão é o limite de escoamento. Não obstante, o limite de resistência à tração diz respeito à tensão em que ocorre a fratura que corresponde, em geral, a resistência desses polímeros (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

2.7. Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão são orientados pela norma ASTM D790. Estes testes medem a força necessária para que um componente seja dobrado mediante determinadas condições de carga. Uma delas é a flexão de três pontos, utilizada neste estudo. Esta condição aplica força central no corpo de prova com uma distância entre os apoios conhecida (AGGARWAL *et al.*, 2017).

O teste de flexão objetiva mensurar a ductilidade do material. Quando submetido à flexão, o material sofre um efeito de tração e compressão em suas regiões superiores e inferiores, de acordo com o tipo de força aplicada (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

2.8. Design of Experiments (DOE)

Design of Experiments (DOE) consiste em uma metodologia de planejamento experimental que combina técnicas matemáticas e estatísticas a fim de desenvolver arranjos experimentais eficientes, balanceados e econômicos. De forma a apoiar a tomada de decisões objetivando a otimização de processos. Atualmente o DOE possui diversos softwares dedicados à sua realização (AGGARWAL *et al.*, 2017; MONTGOMERY, 2013).

O DOE foi introduzido pela primeira vez em 1920 por R.A. Fischer. Ele trabalhava em um campo agrícola da Inglaterra onde se preocupava em organizar testes de fertilizantes em parcelas para proteger a plantação do efeito subjacente da umidade, do desnível e da natureza do solo. Fischer desenvolveu os princípios básicos da análise fatorial e da ANOVA durante suas pesquisas (ALAGUMURTHI *et al.*, 2007).

Esta metodologia difundiu-se no âmbito empresarial mediante sua maneira eficiente de detectar as causas dos baixos níveis de desempenho. O DOE pode ser aplicado em diversos processos, dentre eles, usinagem, soldagem, metrologia, desenvolvimento de produtos, etc (CANDIOTI *et al.*, 2014; TEWARI; SINGH; ZAFAR, 2020)

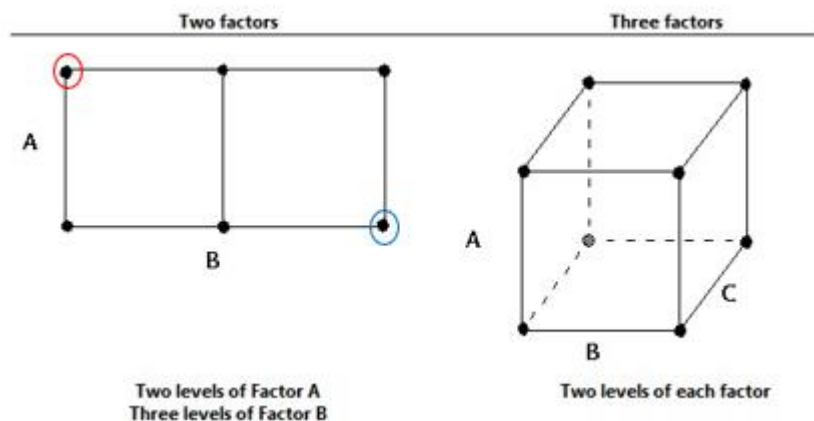
O DOE, estatisticamente, combina técnicas como a Análise de variância (ANOVA), teste 2-sample t, Análise de Regressão e análises gráficas para gerar equações lineares ou não-lineares. Estes modelos representam fenômenos reais em uma restrita região de interesse. Em estudos de planejamento e análises de experimentos, investigam-se quais fatores (x) mais influenciam na resposta y, como criar um modelo matemático que explique y em função de x ($y = f(x)$) e como ajustar x de modo a obter o objetivo estabelecido para y (CANDIOTI *et al.*, 2014; MONTGOMERY, 2013).

2.8.1. Arranjo Fatorial Geral

Os arranjos fatoriais completos ou *full factorial designs* (FFD) são combinações experimentais de fatores, planejadas de modo que cada fator seja experimentado um número igual de vezes em todos os seus níveis. Os FFDs são balanceados e ortogonais. Os arranjos mais comuns são os de base 2. Ou seja, o número de experimentos necessários para se obter um arranjo balanceado é de $N = 2^k$. Em que k é o número de fatores envolvidos (JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011).

A Figura 3 mostra desenhos de arranjos com dois e três fatores. Os pontos representam combinações únicas dos níveis dos fatores. À exemplo, o diagrama de dois fatores (*two factors*), na figura 3, apresenta um fator A com dois níveis e um fator B com três níveis. Para melhor entendimento, considere “A” como sendo o eixo das ordenadas e “B” o eixo das abcissas. O ponto superior localizado à esquerda (círculo vermelho) representa o maior nível de A e o menor nível de B. Analogamente, o ponto inferior localizado à direita (círculo azul) representa o maior nível de B e o menor nível de A (MONTGOMERY, 2013).

Figura 3 - Arranjos Fatoriais completos



Fonte: adaptado de Montgomery (2013).

Em um arranjo fatorial geral, os fatores experimentais podem assumir qualquer número de níveis. Sendo considerado um projeto de experimentos abrangentes. Não obstante, as execuções experimentais incluem todas as combinações destes níveis de fatores. A capacidade do arranjo fatorial geral na modelagem de sistemas complexos torna-o um método mais prático que outras técnicas tradicionais. Estas últimas consideram apenas um fator por vez para a análise (KORDKANDI; FOROUZESH, 2014).

Após a definição da quantidade de experimentos no arranjo. A análise fatorial segue com modelos de regressão, ANOVA, testes de adequação do modelo e análises gráficas (KORDKANDI; FOROUZESH, 2014; WEISSMAN, 2014). Tais procedimentos são detalhados na seção de Materiais e Métodos deste estudo.

2.8.2. Otimização Multiobjetivo

Um papel importante do projeto experimental diz respeito à métodos de otimização, onde o objetivo principal é descobrir as condições experimentais que produzem o melhor desempenho analítico possível. Duas etapas podem ser consideradas na otimização: (1) uma etapa de triagem, onde muitos fatores são estudados para identificar aqueles com efeitos significativos sobre variáveis críticas, e (2) a otimização, onde os fatores são examinados mais detalhadamente a fim de determinar as melhores condições analíticas (CANDIOTI *et al.*, 2014).

Na otimização de um processo ou de um método analítico, a solução global deve ser incluída em uma região ótima e em conformidade com os critérios propostos para cada variável do sistema. Ou seja, uma solução ótima deve ser encontrada. Gráficos de contorno podem ser utilizados para estimar esta solução. No entanto, esse método é restrito a depender do número

de fatores na função objetivo. Quando o número de respostas é igual ou superior a três, o gráfico de contorno é difícil de interpretar e, em geral, não pode ser aplicado. Caso os valores ótimos para cada resposta estejam localizados em regiões diferentes, será complexo encontrar graficamente as condições que satisfaçam todas as respostas. Isto é, o nível de dificuldade aumenta conforme estas regiões ótimas se distanciam uma das outras (CANDIOTI *et al.*, 2014).

Uma alternativa para essa problemática é transformar um problema de múltiplas respostas em uma única. Nesse contexto, existe a função *Composite Desirability*. Este método foi desenvolvido em 1980, por Derringer e Suich. Desde então este método vem sendo amplamente utilizado na indústria. Esta função baseia-se na ideia de que a qualidade de um produto ou processo que tem muitas variáveis respostas é inaceitável se uma delas estiver fora de um limite desejável. O objetivo desta função é encontrar condições operacionais que garantam o cumprimento dos critérios de todas as respostas envolvidas. E ao mesmo tempo, oferecer o melhor valor da Função *Desirability*. Isto é possível ao converter as múltiplas respostas em uma única. Combinando as respostas individuais em uma função composta. A seção de materiais e métodos deste trabalho apresenta de forma detalhada o desenvolvimento deste método de otimização (CANDIOTI *et al.*, 2014; GIORDANO *et al.*, 2020; JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011).

3. Materiais e métodos

A metodologia aplicada neste trabalho baseia-se no plano de design de experimentos (DOE) desenvolvido por Montgomery (2013). A Tabela 1 mostra os sete passos para o DOE. Além destes últimos, este estudo apresentará um passo-a-passo detalhado para a realização da etapa 6.

Tabela 1 – Etapas para um DOE

Diretrizes para desenvolver um experimento
1. Definir o problema
2. Selecionar as variáveis de resposta (Ys)
3. Escolher os fatores de entrada e seus respectivos níveis
4. Definir o arranjo experimental
5. Executar o Experimento
6. Análise estatística dos dados
7. Conclusões e recomendações

Fonte: Montgomery (2013)

Os dois subtópicos desta seção apresentam como cada passo foi executado. Sendo que o primeiro fala da configuração experimental, isto é, do passo 1 ao 5 da Tabela 2. Enquanto o segundo subtópico detalha a análise estatística dos dados, ou seja, o método para modelagem e otimização.

3.1. Configuração Experimental

3.1.1. Definição do problema

A primeira grande etapa da configuração experimental consiste em definir qual é o problema a ser estudado. A introdução deste trabalho ressalta bem esta fase. Tendo como contexto a baixa degradabilidade dos termoplásticos aliada à subutilização das conchas de molusco abundantes no litoral do Nordeste brasileiro. E como questão problema: “Como modelar e otimizar as propriedades mecânicas de amostras de Polipropileno reciclado (PPrec) modificado com polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM) e combinados com compósitos reciclados de polietileno de alta densidade (PEAD) e reforçados com concha de molusco (CM)?”

Esta problemática está alinhada com os objetivos de pesquisa, quais sejam:

- Aplicar DOE para analisar as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos;
- modelar as propriedades a partir de análise regressão;
- otimizar as propriedades utilizando o método *Desirability*.

3.1.2. Selecionar as variáveis de resposta (Ys)

As variáveis de resposta analisadas nesse estudo são a tensão de escoamento (σ_e), a deformação de escoamento (ε_e), a tensão de ruptura (σ_r), a deformação até a ruptura (ε_r) e o módulo de elasticidade (E).

Neste experimento dois testes foram executados. O primeiro foi o de tração, nele foi possível obter dados referentes às cinco variáveis citadas anteriormente. O segundo teste foi o de flexão, onde coletaram-se dados apenas sobre a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade.

O processo de deformação em que a tensão e a deformação são proporcionais é denominado de deformação elástica ou deformação de escoamento. Em um gráfico, a relação da tensão e da deformação é linear. A inclinação desta reta consiste no módulo de elasticidade. Esta última propriedade pode ser definida como a rigidez ou resistência do material em relação à deformação elástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

A tensão de escoamento, medida em Megapascal (MPa) neste estudo, é a tensão máxima que o material suporta dentro do limite elástico de deformação. Neste caso, se houver algum aumento de tensão na solicitação mecânica, o material passa do regime elástico, isto é, obedece a lei de Hooke, e começa a sofrer deformação plástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

A tensão de ruptura é a máxima carga axial observada imediatamente antes de romper, dividida pela área original da seção transversal. A deformação até a ruptura, também chamada de deformação plástica, ocorre mediante um processo de escorregamento ou cisalhamento de planos cristalinos uns sobre os outros na estrutura, através do movimento das moléculas (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

3.1.3. Escolher os fatores de entrada e seus respectivos níveis

Os fatores de entrada deste estudo são dois, o PPAM e o percentual de concha de molusco (CM). O primeiro variou em dois níveis, quais sejam, com ou sem o PPAM. Desta forma, avaliou-se qual a influência de ter ou não tal elemento na amostra. O segundo fator

variou em quatro níveis de porcentagem de CM nos compósitos: 0%, 2%, 5% e 8%. A Tabela 2 resume estas informações.

Tabela 2 – Níveis dos fatores de entrada

Nível	PPAM	Nível	CM (%)
1	Com	1	0
2	Sem	2	2
		3	5
		4	8

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

3.1.4. Definir o arranjo experimental

Em estatística, um arranjo fatorial é um experimento cuja estrutura consiste em dois ou mais fatores. Cada um destes últimos possui níveis. Suas unidades experimentais assumem todas as combinações possíveis desses níveis através de todos esses fatores (JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011). O arranjo fatorial geral deste estudo possui dois fatores em dois e quatro níveis com cinco réplicas. Totalizando, assim, 40 medições de cada fator.

3.1.5. Executar o Experimento

As amostras deste experimento são compostas de Polipropileno reciclado fornecido pela Indústria Plastex. Assim como, de compósitos reciclados de polietileno de alta densidade (PEAD) e concha de molusco, ambos advindos do estudo de Melo *et al.* (2019). Os rejeitos de concha foram coletados, após o descarte, nas margens do Rio Paraíba por uma comunidade ribeirinha no Estado da Paraíba, no Nordeste do Brasil. O PEAD foi produzido pela Braskem S/A. Já o PPAM é proveniente do estudo de Gomes *et al.*, 2018. Também conhecido comercialmente como Polybond® 3200, o PPAM foi produzido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda (São Paulo-SP, Brasil).

O processamento das amostras foi iniciado com os corpos de prova de tração do tipo gravata com PEAD e diferentes concentrações de concha de molusco oriundos do trabalho de Mestrado de Melo (2013). As amostras foram moídas em dois moinhos de facas que possuíam diferentes capacidade de moagem (MACÊDO, 2018; BARBOSA, 2018). O objetivo dessa etapa foi a obtenção de tamanhos adequados de partículas para as próximas etapas do processo.

Em seguida, os compósitos de PEAD/CM com massa de 337 gramas de PEAD com CM foram misturados manualmente com 310 gramas de PPrec e 27 gramas de PPAM. O PPrec e o PPAM estavam em forma de *Pellets*. Posteriormente, ocorreu a moldagem por injeção. Realizada em uma injetora BATTENFELD, modelo HM45/210 (Figura 4), perfil de temperatura 200/210/220 °C. A pressão de injeção foi de 250 bar e a de recalque foi de 300 bar. O tempo de recalque foi de 15 segundos. A temperatura do molde foi de 30°C (MACÊDO, 2018; BARBOSA, 2018). Os corpos de prova obtidos a partir desse processo estão em conformidade com a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D638) para os ensaios mecânicos. As amostras passaram por um processo de secagem em uma estufa, durante duas horas e a uma temperatura de 60°C. As dimensões dos corpos de prova foram de 80mm de comprimento, 10 mm de largura e 4 mm de espessura (MERNICK, 2020).

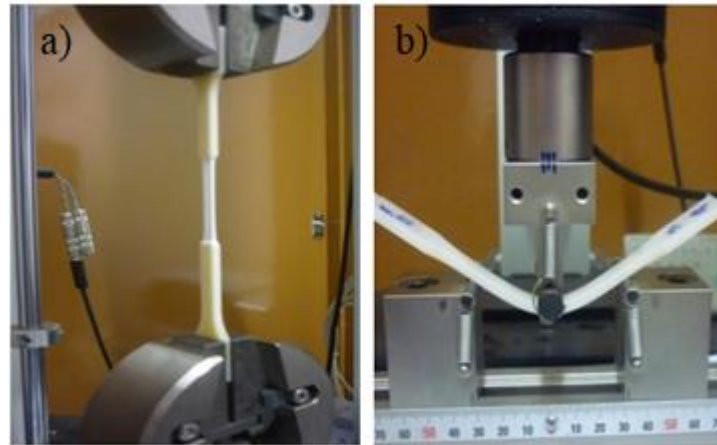
Figura 4 - Injetora BATTENFELD modelo HM45/210



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

O ensaio de tração dos corpos de prova foi realizado por Mernick (2020), sendo obtido em uma máquina universal de ensaios modelo AG-X (Figura 5a). A norma ASTM D638 orientou as condições para o ensaio, quais sejam, carga de 10kN e velocidade de 50 mm/min, distância do extensômetro de 50mm. Os cálculos para obtenção da curva tensão versus deformação sob tração foram realizados de acordo com a ASTM D638 e estão apresentados nas Equações 1 e 2.

Figura 5 – Ensaios: a) tração, b) flexão.



Fonte: Adaptado de Melo (2013).

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Em que, (1)

F = Força (N);

A = Área do corpo de prova (mm²).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{\Delta l_o}$$

Em que, (2)

Δl = Deslocamento até o final (mm);

Δl_o = Deslocamento inicial (mm).

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado por Mernick (2020), sendo obtido em uma máquina universal de ensaios modelo AG-X (Figura 5b). As condições para o ensaio seguiram a norma ASTM D790. A distância entre os apoios (L) foi de 64 mm. Já a velocidade foi de 2 mm/min. O ensaio foi interrompido no momento em que o corpo de prova rompeu ou atingiu uma deformação de 5%. Antes da realização dos ensaios, as amostras foram condicionadas a uma temperatura de 23°C. Para obter a tensão e o módulo de elasticidade a partir das curvas de tensão versus deformação sob flexão foram utilizadas as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\sigma = \frac{3.F.L}{2.b.d}$$

Em que, (3)

F = Força (N);

L = Distância entre os apoios (mm);

b = Largura do corpo de prova (mm);

d = Espessura do corpo de prova (mm).

$$E = \frac{L^3 \cdot m}{4bd^3}$$

Em que,

L = Distância entre os apoios (mm).

m = inclinação da tangente da curva tensão versus deformação, em sua porção inicial;

b = largura (mm)

d = Espessura do corpo de prova (mm).

(4)

A Tabela 3 mostra os resultados do experimento para cada variável. Além disso, mostra as combinações do arranjo fatorial geral.

Tabela 3 – Arranjo fatorial geral e resultados do experimento

Ordem de execução	Blocos	PPAM	CM	Composições	Ensaio de tração					Ensaio de flexão	
					σ_e (MPa)	ε_e (%)	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	σ_r (MPa)	E (MPa)
1	1	0	0	1	12,76	14,88	25,8	8,66	662,90	25,88	812,45
2	1	0	2	2	11,45	18,46	22,58	9,46	793,87	34,42	1028,45
3	1	0	5	3	10,46	16,88	25,56	10,55	731,67	35,26	1037,45
4	1	0	8	4	11,28	19,68	24,34	8,75	650,67	32,04	826,84
5	1	1	0	5	18,35	18,99	26,48	12,35	756,48	22,94	745,22
6	1	1	2	6	19,58	22,97	24,86	11,42	702,78	25,28	825,22
7	1	1	5	7	15,86	25,53	22,41	12,38	664,32	26,52	826,22
8	1	1	8	8	17,14	18,45	21,96	12,89	712,44	29,45	884,52
9	1	0	0	1	12,29	16,62	27,48	9,14	698,33	26,08	826,32
10	1	0	2	2	11,78	15,28	25,32	9,12	832,66	32,15	1035,28
11	1	0	5	3	9,85	18,62	22,62	9,15	774,03	34,15	1024,28
12	1	0	8	4	11,55	17,45	23,45	9,22	628,73	30,26	834,28
13	1	1	0	5	17,88	19,54	25,58	10,36	704,42	24,3	734,52
14	1	1	2	6	16,72	24,54	24,32	10,56	699,46	26,75	824,52

15	1	1	5	7	18,75	21,35	25,14	11,42	676,45	27,78	844,52
16	1	1	8	8	18,26	19,54	23,12	10,28	774,25	26,32	848,5
17	1	0	0	1	12,32	15,25	22,52	7,65	715,78	28,35	785,99
18	1	0	2	2	11,05	17,36	24,82	6,85	778,91	34,45	1056,26
19	1	0	5	3	11,38	15,45	23,85	8,85	662,46	32,35	1056,56
20	1	0	8	4	9,86	15,45	21,99	8,48	634,65	25,35	855,22
21	1	1	0	5	16,25	20,22	23,66	11,48	732,55	21,28	762,45
22	1	1	2	6	17,05	25,22	22,56	12,48	715,64	22,36	850,28
23	1	1	5	7	17,82	20,22	23,54	11,24	728,54	25,48	788,5
24	1	1	8	8	15,42	15,38	25,54	11,36	726,48	28,99	876,22
25	1	0	0	1	12,28	17,14	26,65	7,22	707,04	23,55	802,35
26	1	0	2	2	11,2	16,8	23,6	7,12	820,83	31,28	1022,55
27	1	0	5	3	10,78	17,14	24,52	9,14	721,48	34,42	1012,55
28	1	0	8	4	9,45	18,14	26,4	9,36	653,54	27,42	861,55
29	1	1	0	5	16,99	17,35	22,45	9,58	720,35	23,14	761,28
30	1	1	2	6	17,35	20,35	23,42	8,58	700,35	24,58	822,45
31	1	1	5	7	18,99	19,14	22,15	10,34	700,28	26,35	820,28
32	1	1	8	8	16,55	17,65	20,12	10,55	699,26	28,56	876,22
33	1	0	0	1	11,75	19,36	24,55	6,93	731,4	26,24	798,49
34	1	0	2	2	10,72	17	24,68	9,7	797,5	29,75	1089,26
35	1	0	5	3	10,48	18,31	21,45	9,41	743,41	26,22	1080,96
36	1	0	8	4	11,66	23,08	19,82	11,94	662,88	28,73	834,86
37	1	1	0	5	15,63	19,3	25,93	11,83	698,5	22,59	758,78
38	1	1	2	6	18,7	24,32	24,74	11,06	625,57	24,63	789,28
39	1	1	5	7	14,48	18,71	23,86	9,02	617,51	26,12	862,58
40	1	1	8	8	15,53	16,88	23,46	12,67	728,27	29,12	930,87

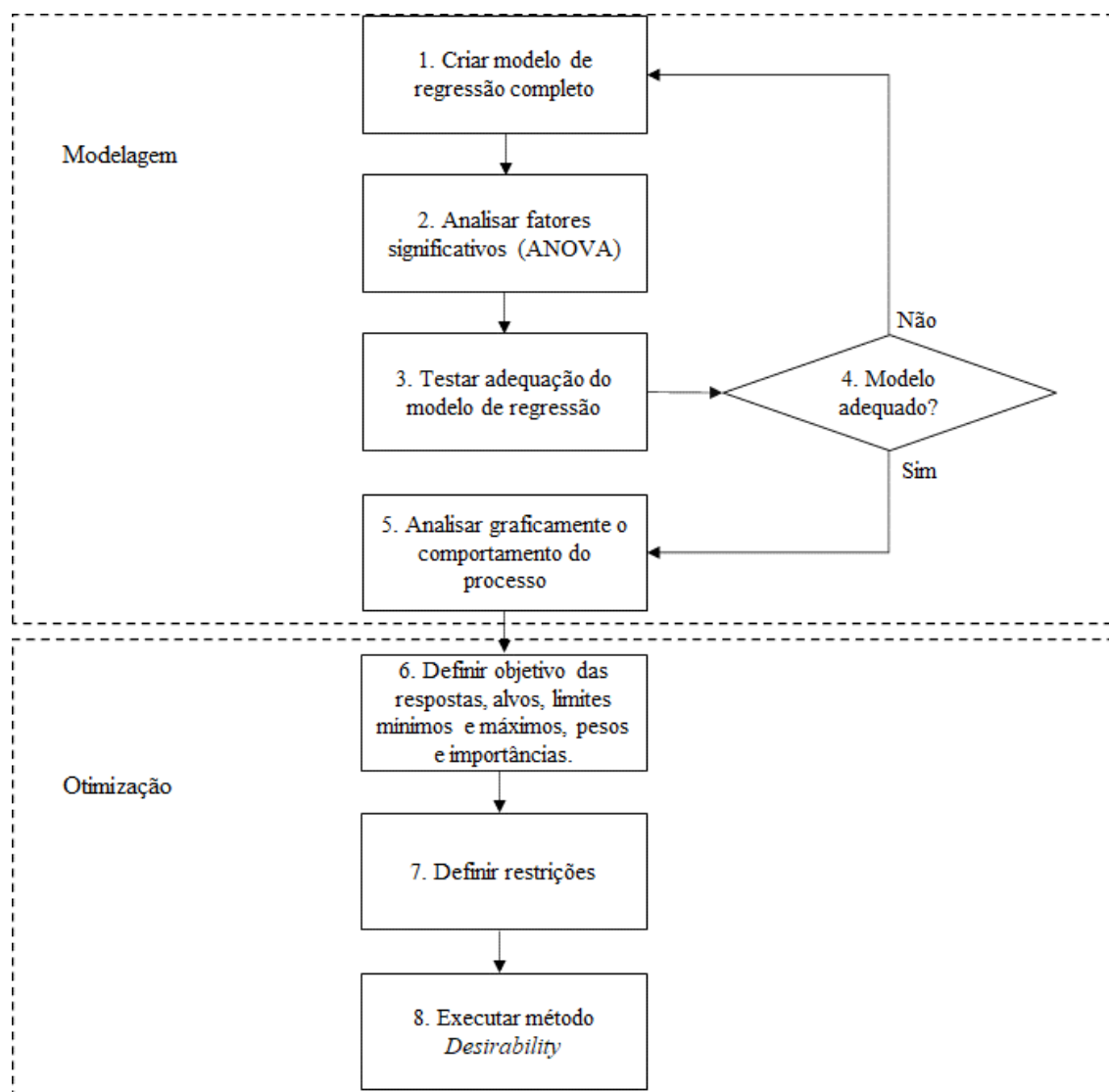
Fonte: Adaptado de Mernick (2020)

3.2. Método para modelagem e otimização

Este tópico mostrará o método utilizado para realizar a análise estatística dos dados. Ou seja, a modelização e a otimização. A última etapa de conclusões e recomendações será realizada na própria seção de conclusão deste artigo.

O fluxograma (Figura 6) a seguir apresenta método para a modelagem e a otimização. Os subtópicos desta seção detalham cada passo. Sendo o primeiro referente a modelagem e o segundo à otimização.

Figura 6 – Fluxograma de modelização e Otimização



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

3.2.1. Modelagem baseada em análise de regressão

A modelização é feita a partir de análises de regressão. Diversas aplicações incluem mais de um fator em suas análises. Neste sentido, têm-se o modelo de regressão linear, como mostra a Equação 5 para k regressores (MONTGOMERY; RUNGER, 2010; PALANIKUMAR; KARUNAMOORTHY; MANOHARAN, 2006; SLAMANI; CHATELAIN, 2020).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \epsilon \quad (5)$$

Os parâmetros desta equação são estimados a partir do método *Ordinary Least Squares* (OLS). Ao construir um modelo de regressão múltiplo, é mais conveniente realizar as operações matemáticas através de notações matriciais. Supondo que existem k variáveis de regressão e n observações, $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik}, y_i)$, $i = 1, 2, \dots, n$ e que o modelo que relaciona os regressores à resposta é apresentado na Equação 6 (BATURYNSKA, 2018; CANDIOTI *et al.*, 2014; MOHSIN *et al.*, 2020; MONTGOMERY; RUNGER, 2010; SLAMANI; CHATELAIN, 2020)

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \epsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Este modelo é um sistema de n equações e pode ser expressado em notação matricial, conforme a Equação 7 (MONTGOMERY; RUNGER, 2010; SLAMANI; CHATELAIN, 2020).

$$Y = X\beta + \epsilon_i \quad (7)$$

Em que,

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad e \quad \epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{bmatrix} \quad (8)$$

Objetiva-se encontrar o vetor de estimadores de mínimos quadrados, $\hat{\beta}$, que minimize a seguinte equação:

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad (9)$$

O estimador $\hat{\beta}$ é a solução para β na seguinte equação:

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} = 0 \quad (10)$$

Ao resolver esta derivada, a equação resultante que deve ser resolvida é a apresentada na Equação 11. Esta última corresponde a equação normal de mínimos quadrados em forma de matriz.:

$$X'X\hat{\beta} = X'y \quad (11)$$

Para resolver a equação 11, deve-se multiplicar ambos os lados pelo inverso de $X'X$. Portanto, a estimativa de mínimos quadrados β é:

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (12)$$

Após criar o modelo de regressão, deve-se analisar os fatores significativos para o modelo através da Análise de Variância (ANOVA). Esta análise consiste em um conjunto de modelos estatísticos, e seus respectivos procedimentos. Nela, a variância observada é dividida em componentes em função de diferentes variáveis explicativas (JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011).

O resultado principal desta análise, disposto em uma tabela, relaciona as fontes de variação, seus graus de liberdade (DF), a soma total dos quadrados (SS) e os quadrados médios. Além disso, é possível calcular as estatísticas F e p-valor para determinar se os fatores estão significativamente relacionados com a resposta (MOHSIN *et al.*, 2020; MONTGOMERY, 2013; MONTGOMERY; RUNGER, 2010). O p-valor, em geral, é comparado com um valor α de 0,05. Logo, se o p-valor for inferior a 0,05, então o fator é significativo.

A Tabela 4 mostra como são calculados os componentes da ANOVA. Vale ressaltar que k refere-se à quantidade de regressores e n é o número de observações (MOHSIN *et al.*, 2020).

Tabela 4 - Tabela da ANOVA

Fonte	DF	SS	MS	F
Modelo	k	$SS_R = \hat{\beta}'X'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n}$	$MS_R = \frac{SS_R}{k}$	$\frac{MS_R}{MS_E}$
Erro	$n-k-1$	$SS_E = SS_T - SS_R$	$MS_E = \frac{SS_E}{n-k-1}$	
Total	$n-1$	$SS_T = y'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n}$		

Fonte: adaptado de Mohsin *et al.* (2020)

Após a análise de variância, a adequação do modelo é testada. Esta é feita a partir das análises de R^2 ajustado, do teste de normalidade dos resíduos e das observações influentes, bem como, do teste de falta de ajuste (*Lack-of-fit*).

O R^2 ajustado aponta a adequação do modelo de regressão. Este elemento determina a variabilidade dos dados explicada pelo modelo de regressão. Em suma, quanto maior o R^2 ajusta, melhor é o modelo. Ele é calculado de acordo com a Equação 13 (JAYABAL;

NATARAJAN; SEKAR, 2011; MONTGOMERY, 2013; PALANIKUMAR; KARUNAMOORTHY; MANOHARAN, 2006).

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{MS_E}{\left(\frac{SS_T}{DF_T} \right)} \quad (13)$$

Os resíduos de um modelo de regressão podem ser calculados de acordo com a Equação 14. Em seguida, testa-se a normalidade da distribuição destes resíduos. Se o p-valor da distribuição for menor que 0,05, significa que eles não são normalmente distribuídos. E se eles não seguem essa regra, o modelo de regressão não é adequado. Ainda nesta análise, é possível encontrar observações influentes. Ou seja, se o resíduo padronizado for maior que |2|, a observação é influente (ARAÚJO, L. M. M. *et al.*, 2019). Neste caso, sugere-se calcular um novo modelo sem essa observação (MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (14)$$

Onde,

y_i : resultado observado;

$\hat{y}_i$: resultado obtido pelo modelo de regressão.

Usado em análise de regressão e DOE, o teste *lack-of-fit* (LOF) objetiva identificar se há falta de ajuste no modelo. Quando este indicador apresenta p-valor menor que 0,05, significa que o modelo não se ajusta com precisão aos dados. Ou seja, a reta de regressão não se adequa perfeitamente e não passa pela média de cada réplica (BING; DIANE, 2015). Para realizar este teste, é necessário dividir a soma dos quadrados dos resíduos em dois componentes (Equação 15). O primeiro refere-se ao Erro Puro (SS_{PE}) e o segundo à soma dos quadrados devida à falta de ajuste (SS_{LOF}) (MONTGOMERY, 2013; MONTGOMERY; RUNGER, 2010).

$$SS_E = SS_{PE} - SS_{LOF} \quad (15)$$

A soma dos quadrados do erro puro é dada pela Equação 16. Têm-se n_i observações da resposta no nível i dos regressores x_i , $i = 1, 2, \dots, m$. Já a soma dos quadrados do *lack-of-fit* consiste na soma dos desvios quadráticos ponderada entre a média da resposta $\bar{y}_i$ em cada nível e seu valor ajustado correspondente $\hat{y}_i$ (Equação 17). Para desenvolvimento da fórmula, ver Montgomery (2013).

$$SS_{PE} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (16)$$

$$SS_{LOF} = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \quad (17)$$

Se $\hat{y}_i$ está próximo do valor de $\bar{y}_i$, então o modelo linear tende a ser adequado. Caso contrário, ou seja, se $\hat{y}_i$ está distante de $\bar{y}_i$, muito provavelmente a regressão não é linear. O valor esperado de SM_{PE} consiste em σ^2 . Diante disso, o valor esperado do SM_{LOF} assume a fórmula da Equação 18. Em que p é o número de variáveis explicativas do modelo de regressão (MONTGOMERY, 2013).

$$E(MS_{LOF}) = \sigma^2 + \frac{\sum_{i=1}^m n_i \left[E(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij}) \right]^2}{m-2} \quad (18)$$

O teste estatístico do LOF é:

$$F_0 = \frac{MS_{LOF}}{MS_{PE}} \quad (19)$$

Após todas essas análises, ao obter um modelo satisfatório, deve-se avaliar graficamente o comportamento do processo. O primeiro gráfico a ser analisado é o de efeito principal. Ele mostra o comportamento dos resultados em cada nível do fator e compara com o valor médio de todos os resultados. Ao comparar os gráficos de mais de um fator, é possível observar a magnitude destes ao avaliar a distância de cada nível em relação à média (JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011; MONTGOMERY, 2013).

O segundo gráfico a ser analisado é o de interação, caso exista no modelo de regressão. É possível traçar graficamente as interações para cada par de fatores do modelo. Essa visualização consiste no cálculo das médias para cada nível de um fator, tendo o nível de um segundo fator constante (JAYABAL; NATARAJAN; SEKAR, 2011)

3.2.2. Otimização pelo método *Desirability*

Para realizar a otimização, este estudo primeiro definirá os objetivos de cada variável de resposta. Em seguida serão especificados o alvo e os limites mínimos e máximos aceitáveis. Posteriormente, serão definidas as importâncias, os pesos e as restrições do problema. Por fim, será executado o método *Desirability*.

Neste método, o problema de otimização multiobjetivo pode ser escrito por (CANDIOTI *et al.*, 2014; GIORDANO *et al.*, 2020; MIA, 2017):

Maximizar D

$$\text{Sujeito a } \begin{cases} y_{i(-)} \leq x_i \leq y_{i(+)} & \text{para } x_i \text{ contínuo} \\ x_i = \begin{cases} y_{i(-)} \\ y_{i(+)} \end{cases} & \text{para } x_i \text{ discreto} \end{cases}$$

Em que,

$$D = \left[\prod (d_i)^{\lambda_i} \right]^{\frac{1}{\sum \lambda_i}} = \left[(d_1)^{\lambda_1} \times (d_2)^{\lambda_2} \times \dots \times (d_q)^{\lambda_q} \right]^{\frac{1}{\sum \lambda_i}} \quad (20)$$

λ_i = importância de y_i no problema de otimização;

d_i = função *desirability* individual.

A função *desirability* individual (d_i) assume um valor entre 0 e 1 para cada combinação de fatores. Se o valor for igual à 0, significa que existe uma combinação não desejada. No entanto, se o valor for 1 todas as respostas possuem um valor desejado simultaneamente (GIORDANO *et al.*, 2020). As variáveis de projeto são escolhidas para atender o objetivo da função *desirability* geral, apontada na Equação 20. A função D será igual a zero se alguma das respostas individuais for indesejável (CANDIOTI *et al.*, 2014; MONTGOMERY, 2013).

O desenvolvimento da função d_i depende do objetivo de cada resposta. Isto é, se a função deve ser maximizada, minimizada ou deve atingir um valor alvo. Cada caso possui expressões matemáticas diferentes. A seguir, nas Equações 21, 22 e 23 são apresentadas as formulações das funções objetivos de maximização, minimização e alvo, respectivamente (CANDIOTI *et al.*, 2014; GIORDANO *et al.*, 2020; MIA, 2017).

Maximização :

$$\begin{aligned} d_i(\hat{y}_i) &= 0 & , \hat{y}_i(x) < LSL_i \\ d_i(\hat{y}_i) &= \left(\frac{\hat{y}_i(x) - LSL_i}{T_i - LSL_i} \right)^{w_i} & , LSL_i \leq \hat{y}_i(x) \leq T_i \\ d_i(\hat{y}_i) &= 1 & , \hat{y}_i(x) > T_i \end{aligned} \quad (21)$$

Minimização :

$$\begin{aligned}
 d_i(\hat{y}_i) &= 0 & , \hat{y}_i(x) > USL_i \\
 d_i(\hat{y}_i) &= \left(\frac{USL_i - \hat{y}_i(x)}{USL_i - T_i} \right)^{w_i} & , T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq USL_i \\
 d_i(\hat{y}_i) &= 1 & , \hat{y}_i(x) < T_i
 \end{aligned} \tag{22}$$

Alvo(Target) :

$$\begin{aligned}
 d_i(\hat{y}_i) &= 0 & , \hat{y}_i(x) < LSL_i \\
 d_i(\hat{y}_i) &= 0 & , \hat{y}_i(x) > USL_i \\
 d_i(\hat{y}_i) &= \left(\frac{USL_i - \hat{y}_i(x)}{USL_i - T_i} \right)^{w_i} & , T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq USL_i \\
 d_i(\hat{y}_i) &= \left(\frac{USL_i - \hat{y}_i(x)}{USL_i - T_i} \right)^{w_i} & , T_i \leq \hat{y}_i(x) \leq USL_i
 \end{aligned} \tag{23}$$

Onde:

$\hat{y}_i$ = valor previsto da resposta;

LSL_i = limite inferior aceitável;

T_i = valor alvo;

USL_i = limite superior aceitável;

w_i = peso (ênfase em atingir alvo ou limites).

Vale salientar que se o peso w_i for igual à 1, d_i varia linearmente entre 0 e 1. Se o peso for maior que 1, é dado mais ênfase ao valor alvo. Caso, o peso esteja entre 0 e 1 d_i se distancia do alvo (CANDIOTI *et al.*, 2014; GIORDANO *et al.*, 2020).

Para formular as funções de restrição da otimização, existem dois critérios. O primeiro diz respeito aos fatores (X_s) contínuos, em que as soluções podem assumir valores entre os níveis especificados pelo DOE (Equação 24). O segundo consiste na formulação para X_s discretos, onde as soluções devem assumir os níveis exatos especificados pelo DOE (Equação 25) (CANDIOTI *et al.*, 2014; GIORDANO *et al.*, 2020).

$$\begin{aligned}
& y_{i(-)} \leq x_i \leq y_{i(+)} \\
ou : & \begin{cases} y_{1(-)} \leq x_1 \leq y_{1(+)} \\ y_{2(-)} \leq x_2 \leq y_{2(+)} \\ \vdots \\ y_{k(-)} \leq x_k \leq y_{k(+)} \end{cases}
\end{aligned} \tag{24}$$

$$x_i = \begin{vmatrix} y_{i(-)} \\ y_{i(+)} \end{vmatrix} \tag{25}$$

4. Resultados e discussão

Os resultados serão divididos em duas partes, quais sejam, a modelagem e a otimização. Ambas desenvolvidas de acordo com a metodologia apresentada na seção anterior.

4.1. Modelagem baseada em análise de regressão

Inicialmente, será detalhado o processo de modelagem da Tensão de Ruptura (σ_r) obtida pelo ensaio de flexão. O modelo obtido está apresentado na Equação 26. Onde, PPAM(0) e PPAM(1) representam, respectivamente, os fatores correspondente aos compósitos sem PPAM e com PPAM. Os fatores CM(0), CM(2), CM(5) E CM(8) referem-se à porcentagem de concha de molusco presente nos compósitos.

$$\begin{aligned}\sigma_r = & 27,772 + 2,145PPAM(0) - 2,145PPAM(1) - 3,337CM(0) \\ & + 0,793CM(2) + 1,693CM(5) + 0,852CM(8) \\ & - 0,560PPAM(0)CM(0) + 1,700PPAM(0)CM(2) + 0,870PPAM(0)CM(5) \quad (26) \\ & - 2,009PPAM(0)CM(8) + 0,560PPAM(1)CM(0) - 1,700PPAM(1)CM(2) \\ & - 0,870PPAM(1)CM(5) + 2,009PPAM(1)CM(8)\end{aligned}$$

A Tabela 5 a seguir apresenta a análise de variância desta resposta. O modelo de regressão apresentou relevância estatística, pois o p-valor = 0,000 é menor que o nível de significância de 5%. Nesta propriedade mecânica, todos as variáveis de entrada, inclusive a interação entre elas, influenciam em seu comportamento. Pois, todos os α são menores que 0,05. Não obstante, para selecionar o melhor modelo de regressão este estudo usa um critério para selecionar os fatores que entram na equação. Qual seja, quando o p-valor é maior que 0,15, o fator não entra no modelo. Caso contrário, o fator continua na equação. Neste exemplo, observa-se que todos os p-valores foram menores que 0,15. Logo, todos os fatores estão no modelo, como mostra a Equação 26.

Tabela 5 - Tabela ANOVA da Tensão de Ruptura no ensaio de flexão

Fonte	DF	SS	MS	F-VALUE	p-valor (α)
Modelo	7	417,62	59,659	14,46	0,000
Linear	4	337,65	84,412	20,46	0,000
PPAM	1	184,08	184,084	44,62	0,000
CM	3	153,57	51,189	12,41	0,000
2-Way Interactions	3	79,97	26,655	6,46	0,002
PPAM*CM	3	79,97	26,655	6,46	0,002
Erro	32	132,02	4,126		
Total	39	549,63			

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Em seguida, será testada a adequação do modelo. A equação de regressão obteve um R^2_{adj} de 70,73%. Ou seja, esta é a porcentagem da variação explicada pelo modelo, ajustada para o número de termos e o número de observações no estudo. O teste de normalidade dos resíduos apresentou um p-valor de 0,041. Isto é, os resíduos não seguem distribuição normal. Além disso, foi encontrada uma observação influente. Esta possui um resíduo padronizado, em módulo, igual à 3,45. Por fim, este modelo não apresentou problema de *lack-of-fit*.

Como visto, os resíduos não seguem distribuição normal e existe uma observação influente no modelo. Desta forma, uma nova análise de regressão foi realizada a fim de melhorar o cenário sem a observação problemática. O modelo final para a variável σ_r está apresentado na Equação 27.

$$\begin{aligned} \sigma_r = & 27,968 + 2,341PPAM(0) - 2,341PPAM(1) - 3,533CM(0) \\ & + 0,597CM(2) + 2,280CM(5) + 0,656CM(8) \\ & - 0,756PPAM(0)CM(0) + 1,504PPAM(0)CM(2) + 1,457PPAM(0)CM(5) \quad (27) \\ & - 2,205PPAM(0)CM(8) + 0,756PPAM(1)CM(0) - 1,504PPAM(1)CM(2) \\ & - 1,457PPAM(1)CM(5) + 2,205PPAM(1)CM(8) \end{aligned}$$

A análise de variância deste segundo modelo está apresentada na Tabela 6. O p-valor de 0,000 mostra a significância da equação de regressão. Todos os fatores de entrada, inclusive a interação entre elas, influenciam no comportamento da tensão de ruptura. Isso, porque todos os α foram iguais à 0,000.

Tabela 6 - Segunda Tabela da ANOVA para a tensão de ruptura no teste de flexão

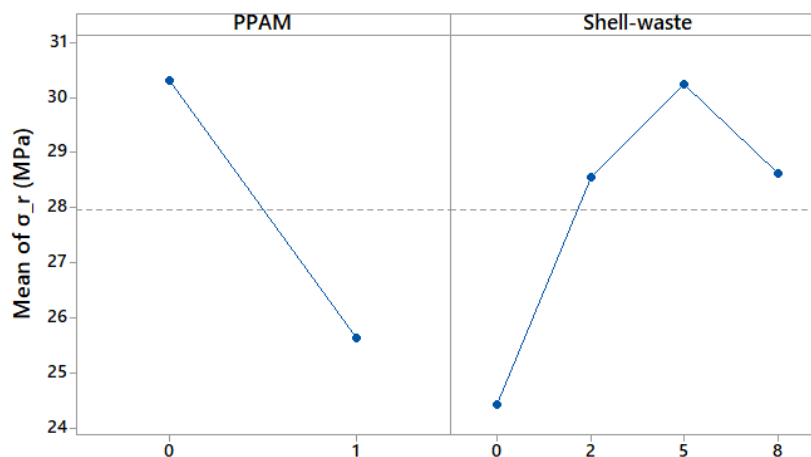
Fonte	DF	SS	MS	F	p-valor (α)
Modelo	7	464,13	66,304	24,75	0,000
Linear	4	380,12	95,029	35,48	0,000
PPAM	1	212,55	212,546	79,35	0,000
CM	3	178,71	59,570	22,24	0,000
2-Way Interactions	3	95,74	31,915	11,92	0,000
PPAM*CM	3	95,74	31,915	11,92	0,000
Erro	31	83,03	2,678		
Total	38	547,16			

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

O coeficiente R^2_{adj} aumentou para 81,40%. Ou seja, este modelo explica melhor a variação do processo. Os resíduos seguem distribuição normal, pois o p-valor foi 0,142. A análise não apresentou mais observações influentes nem problema de *lack-of-fit*. Validando assim o modelo.

A Figura 7 abaixo mostra que as variáveis lineares possuem efeito significativo quando da tensão de ruptura. O objetivo desta propriedade é assumir o maior valor possível. Logo, o melhor cenário seria não adicionar o PPAM e adicionar 5% de concha de molusco. O pior cenário seria colocar o PPAM e não adicionar o CM.

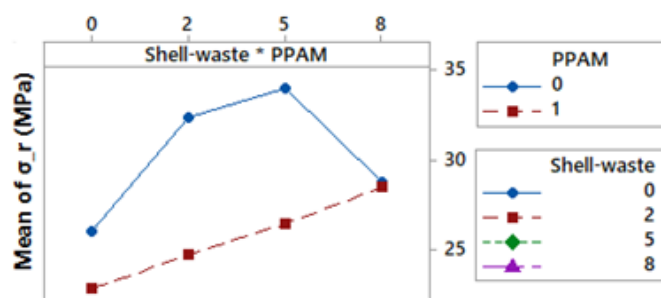
Figura 7 - Gráfico de efeitos principais



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

O comportamento dos gráficos abaixo (Figura 8) mostra que a interação entre os fatores interfere no modelo. Além disso, corroborando com o que foi dito anteriormente, não adicionar o PPAM e adicionar o teor de 5% de CM proporciona o aumento da tensão, assumindo um valor médio próximo à 35MPa. Observa-se que ao adicionar o PPAM, quanto mais concha for adicionada ao compósito, maior será a tensão até a ruptura, sendo o maior valor com 8% de CM, com média próxima à 30 MPa.

Figura 8 - Gráfico de interação



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Para não tornar a análise exaustiva, duas tabelas sínteses foram criadas a fim de apresentar os modelos de regressão (Tabela 7) e as análises (Tabela 8) dos compósitos para cada propriedade mecânica. Observa-se que foram encontradas, pela Tabela 7, equações

satisfatórias para todas as variáveis, de acordo com os valores do R_{adj}^2 . Entretanto, para a tensão de ruptura no ensaio de tração não foi possível encontrar um bom modelo. Por isso, esta última não será avaliada. No teste de normalidade dos resíduos todos os p-valores são maiores que 0,05, ou seja, todos seguem distribuição normal.

Ainda, segundo a Tabela 8 e os gráficos de efeito principal e interação (Figura 9), é possível perceber quais são os fatores que influenciam nas propriedades mecânicas e seus respectivos níveis. No ensaio de tração, a tensão de escoamento apenas possui variação significativa com a mudança dos níveis do PPAM. Neste caso, o melhor cenário seria usar o agente compatibilizante (PPAM) nos compósitos, independente da porcentagem de CM. Para a deformação no escoamento, os efeitos dos fatores, bem como, a interação destes, estão incluídos no modelo. Tendo como melhor opção de composição a presença do PPAM e 2% de CM. A deformação na ruptura apenas inclui o PPAM no modelo, sendo os seus melhores resultados no nível em que existe o fator. Por fim, o módulo de elasticidade também possui todos os fatores, incluindo a interação. Para obter um módulo de elasticidade maior, recomenda-se não colocar o PPAM e adicionar 2% de CM.

No ensaio de flexão, já foi visto anteriormente que a tensão de ruptura apresenta melhor cenário sem o PPAM e com 5% de CM. Em semelhança, o módulo de elasticidade, neste teste, apresenta melhores resultados sem a inserção do PPAM e com a adição de 2 ou 5% de CM.

Tabela 7 – Modelos da análise de regressão

Teste	Propriedade Mecânica	Modelo
Ensaio de tração	Tensão de escoamento	$\sigma_e = 14.191 - 2.974PPAM(0) + 2.974PPAM(1)$
	Deformação no escoamento	$\varepsilon_e = 18.671 - 1.523PPAM(0) + 1.523PPAM(1) - 0.806CM(0) + 1.950CM(2) - 0.103CM(5) - 1.041CM(8) + 0.308PPAM(0)CM(0) - 2.118PPAM(0)CM(2) - 0.236PPAM(0)CM(5) + 1.573PPAM(0)CM(8) - 0.308PPAM(1)CM(0) + 2.118PPAM(1)CM(2) - 0.236PPAM(1)CM(5) - 1.573PPAM(1)CM(8)$
	Tensão de ruptura	$\sigma_r = 23.932 + 1.178CM(0) + 1.950CM(2) - 0.423CM(5) - 0.913CM(8)$
	Deformação até a ruptura	$\varepsilon_r = 10.009 - 1.338PPAM(0) + 1.338PPAM(1)$

Ensaio de Flexão	Módulo de elasticidade	$E = 718,02 + 6,13PPAM(0) - 6,13PPAM(1) - 5,24CM(0)$ $+ 36,64CM(2) - 0,500CM(5) - 30,9CM(8)$ $- 15,81PPAM(0)CM(0) + 43,97PPAM(0)CM(2) + 19PPAM(0)CM(5)$ $- 47,15PPAM(0)CM(8) + 15,81PPAM(1)CM(0) - 43,97PPAM(1)CM(2)$ $- 19,00PPAM(1)CM(5) + 47,15PPAM(1)CM(8)$
	Tensão de ruptura	$\sigma_r = 27,968 + 2,341PPAM(0) - 2,341PPAM(1) - 3,533CM(0)$ $+ 0,597CM(2) + 2,280CM(5) + 0,656CM(8)$ $- 0,756PPAM(0)CM(0) + 1,504PPAM(0)CM(2) + 1,457PPAM(0)CM(5)$ $- 2,205PPAM(0)CM(8) + 0,756PPAM(1)CM(0) - 1,504PPAM(1)CM(2)$ $- 1,457PPAM(1)CM(5) + 2,205PPAM(1)CM(8)$
	Módulo de elasticidade	$E = 877,86 + 56,24PPAM(0) - 56,24PPAM(1) - 99,07CM(0)$ $+ 56,50CM(2) + 57,53CM(5) - 14,95CM(8)$ $- 29,90PPAM(0)CM(0) + 55,77PPAM(0)CM(2) + 50,73PPAM(0)CM(5)$ $- 76,60PPAM(0)CM(8) + 29,90PPAM(1)CM(0) - 55,77PPAM(1)CM(2)$ $- 50,73PPAM(1)CM(5) + 76,60PPAM(1)CM(8)$

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Tabela 8 – Síntese da Análise de Regressão

Teste	Propriedade Mecânica	R^2_{adj}	Resíduos p-valor	Fatores no modelo	Melhor cenário PPAM	Melhor cenário %CM
Ensaio de tração	Tensão de escoamento	86,99%	0,910	PPAM	Com	-
	Deformação no escoamento	71,57%	0,511	PPAM, CM, PPAM*CM	Com	2%
	Tensão de ruptura	14,02%	-	-	-	-
	Deformação na ruptura	64,60%	0,147	PPAM	Com	-
	Módulo de elasticidade	78,59%	0,674	PPAM, CM, PPAM*CM	Sem	2%
Ensaio de Flexão	Tensão de ruptura	81,40%	0,142	PPAM, CM, PPAM*CM	Sem	5%
	Módulo de elasticidade	95,26%	0,572	PPAM, CM, PPAM*CM	Sem	2% ou 5%

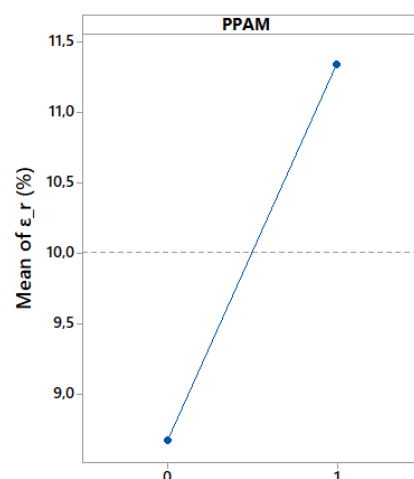
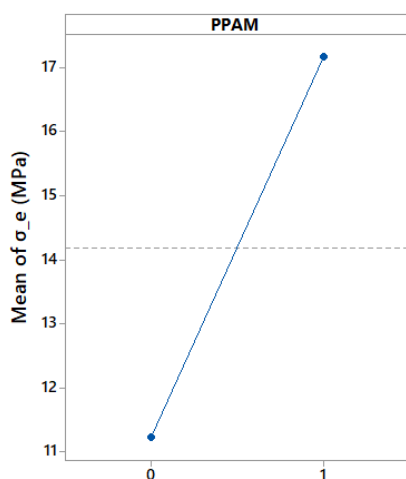
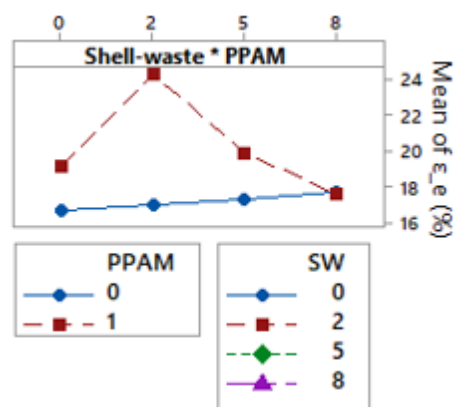
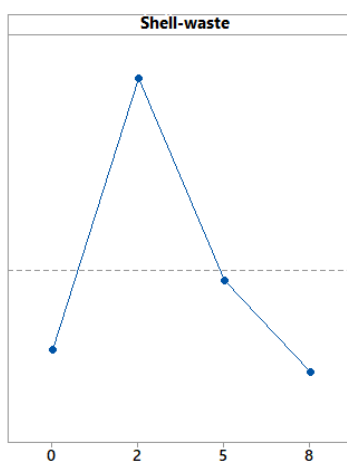
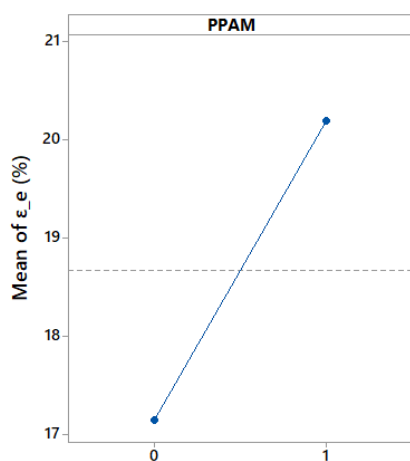
Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Figura 9 - Gráficos de Efeito Principal e Interação dos modelos: a) tensão de escoamento (σ_e), b) deformação até a ruptura (ε_r), c) Deformação no escoamento (ε_e), d) Módulo de elasticidade (E) no ensaio de tração, e) Módulo de elasticidade (E) no ensaio de flexão.

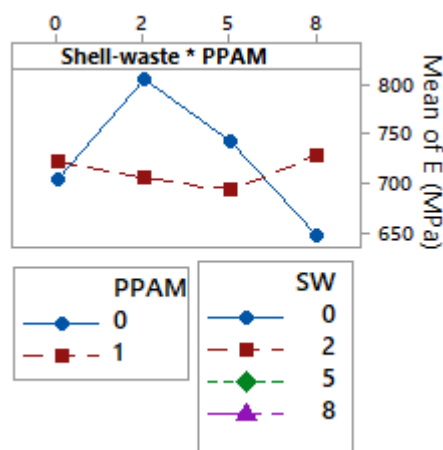
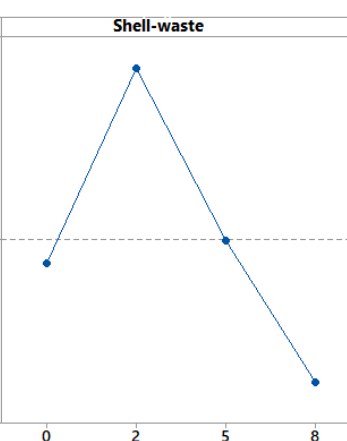
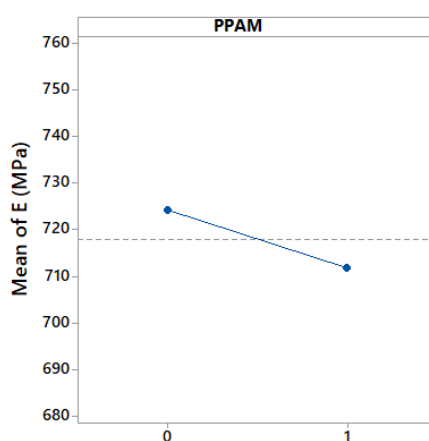
Ensaio de tração

a) Tensão de escoamento (σ_e)

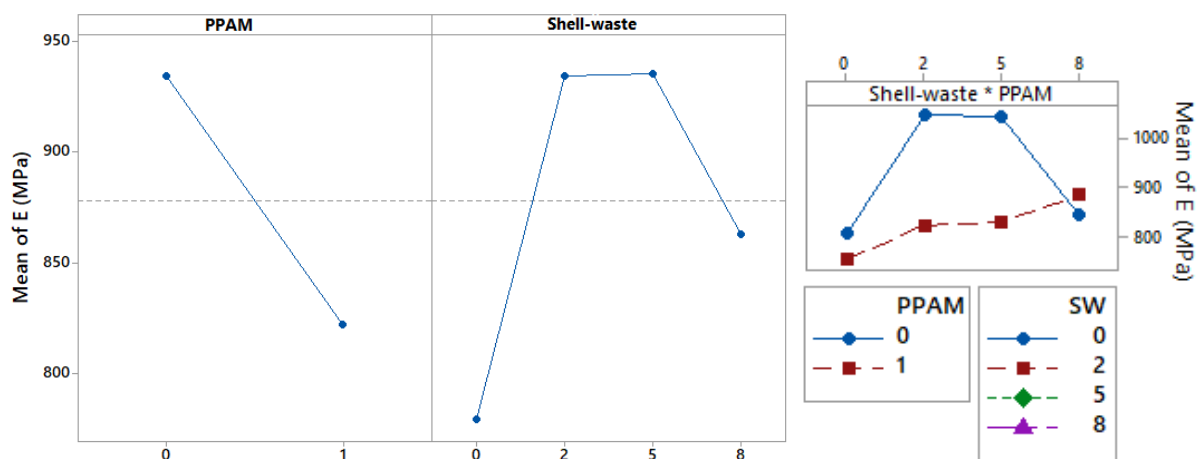
b) Deformação até a ruptura (ε_r)

c) Deformação no escoamento (ϵ_e)

d) Módulo de Elasticidade (E)



e) Módulo de Elasticidade (E)



Fonte: Elaborado pela autora (2020)

4.2. Otimização baseada no método *Desirability*

Diante das análises de regressão anteriores, Tabela 8, vê-se que cada propriedade mecânica possui um cenário diferente para obter seus melhores resultados. Visando trazer uma única combinação que possibilite resultados satisfatórios para as múltiplas variáveis de resposta, foi utilizado o método de otimização *Desirability*. Ao considerar uma aplicação genérica em que se deseja um material com maior resistência à tração e à flexão, o objetivo de todas as variáveis é a maximização. Desta forma, os limites a serem definidos são os mínimos. Os valores mínimos de cada resposta correspondem aos menores valores encontrados no experimento, como mostra a Tabela 9. Não existe um limite máximo para as propriedades mecânicas. O valor alvo é a média dos resultados dos experimentos. Além disso, a importância e o peso atribuídos para as propriedades mecânicas são todos iguais a “1”. A Tabela 9 resume a configuração da otimização. Vale ressaltar que a tensão de ruptura não entrou nos cálculos da otimização por não ter um modelo de regressão satisfatório.

Tabela 9 - Configuração da otimização dos múltiplos objetivos

Ensaio	Resposta	Objetivo	Valor Mínimo	Média	Importância	Peso
Tração	Tensão de escoamento	Maximizar	9,45	19,58	1	1
	Deformação de escoamento	Maximizar	14,88	25,22	1	1
	Deformação de ruptura	Maximizar	6,85	12,89	1	1

	Módulo de Elasticidade	Maximizar	628,73	832,66	1	1
Flexão	Tensão de ruptura	Maximizar	21,28	35,26	1	1
	Módulo de Elasticidade	Maximizar	734,52	1089,26	1	1

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

De acordo com o método *Desirability*, a melhor combinação para alcançar os objetivos de todas as variáveis de modo mais satisfatório em relação as demais composições seria adicionar o PPAM e 8% de CM. O valor da função *Composite Desirability* foi de 0,499. Os resultados das propriedades mecânicas, bem como, das funções d_i estão resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados da otimização com multiobjetivos

PPAM	CM	Função D	Ensaio	Propriedade Mecânica	Y	d_i
Com	8%	0,499	Tração	Tensão de escoamento (MPa)	17,165	0,762
				Deformação de escoamento (%)	17,580	0,261
				Deformação de Ruptura (%)	11,347	0,745
				Módulo de Elasticidade (MPa)	728,140	0,487
			Flexão	Tensão de ruptura (MPa)	28,488	0,512
				Módulo de elasticidade (MPa)	883,26	0,419

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

Embora esse seja o resultado ótimo, é possível observar que algumas variáveis não obtiveram bons valores da função *Desirability* individual, d_i . Como por exemplo, a deformação de escoamento. Isso, porque ao melhorar uma propriedade, outra pode piorar. De acordo com a literatura, para obter um maior módulo de elasticidade, é necessário diminuir o deslocamento na fase elástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Diante disso, a Tabela 11 apresenta a correlação entre as variáveis para observar quais delas são inversamente proporcionais. Os valores das primeiras linhas de cada par de propriedade mecânica correspondem aos coeficientes de Pearson. Os de baixo são os p-valores.

Tabela 11 – Correlação entre as variáveis

	Tensão de escoamento (σ_e)	Deformação de escoamento (ε_e)	Deformação até a ruptura (ε_r)	Módulo de elasticidade – ensaio de tração (E)
Deformação de escoamento (ε_e)	0,597 0,000			
Deformação até a ruptura (ε_r)	0,700 0,000	0,472 0,004		
Módulo de elasticidade – ensaio de tração (E)	-0,091 0,591	-0,115 0,517	-0,148 0,396	
Tensão de ruptura – ensaio de flexão (σ_r)	-0,620 0,000	0,403 0,015	-0,356 0,033	0,334 0,047
Módulo de elasticidade – ensaio de flexão (E)	-0,603 0,000	-0,356 0,031	-0,291 0,080	0,591 0,000
Tensão de ruptura – ensaio de flexão (σ_r)				
Módulo de elasticidade – ensaio de flexão (E)	0,840 0,000			

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

A correlação é medida através do coeficiente de Pearson que pode ser obtido pela Equação 28. Este coeficiente pode variar entre -1 e 1. Quando ele é igual à zero não existe correlação. Se o valor for negativo as variáveis são correlacionadas negativamente, caso contrário a correlação é positiva. O p-valor (α), nesse contexto, serve para comprovar se o coeficiente de correlação é significativo. Se α for maior que 0,05 não há relação entre as variáveis (BATURYNSKA, 2018; MONTGOMERY, 2013).

$$p = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{SS_{xy}}{\sqrt{SS_{xx} \times SS_{yy}}} \quad (28)$$

É possível observar, segundo a Tabela 11, que existem correlações negativas entre algumas variáveis. Ou seja, quando uma resposta aumenta a outra diminui. À exemplo têm-se que o módulo de elasticidade proveniente do ensaio de flexão apresenta correlação negativa com a tensão de escoamento, com a deformação de escoamento e não tem correlação com a deformação até a ruptura, pois α é maior que 0,05. A tensão de ruptura apresenta correlação negativa com a tensão de escoamento e com a deformação até a ruptura. Vale ressaltar que o módulo de elasticidade no ensaio de tração não possui correlação significativa com a tensão de escoamento, com a deformação de escoamento e com a deformação até a ruptura, pois o α é

maior que 0,05. Os demais pares de variáveis possuem correlação significativa e positivas entre si.

Diante disso, a Tabela 12, partir da função *Desirability*, apresenta as combinações ótimas para cada variável de forma individual. Tais resultados corroboram com os encontrados anteriormente na etapa de modelagem do estudo.

Tabela 12 – Otimização de cada variável individualmente

Ensaio	Propriedade Mecânica	Y	Função D	PPAM	CM
Tração	Tensão de escoamento (MPa)	17,165	0,762	Com	-
	Deformação de escoamento (%)	24,263	0,907	Com	2%
	Deformação de Ruptura (%)	11,347	0,745	Com	-
	Módulo de Elasticidade (MPa)	804,754	0,863	Sem	2%
Flexão	Tensão de ruptura (MPa)	34,045	0,913	Sem	5%
	Módulo de elasticidade (MPa)	1046,360	0,879	Sem	2%

Fonte: Elaborado pela autora (2020)

4.3. Discussão

Levando em consideração o comportamento do material ao alterar sua composição, têm-se algumas justificativas técnicas para os resultados encontrados anteriormente. No ensaio de tração os compósitos com presença de PPAM apresentam maiores valores para a tensão e a deformação de escoamento. Este resultado indica, possivelmente, que a adesão interfacial entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas do CM foi melhorada com a adição do PPAM entre o PPrec e o PEAD. Pois ao incorporar este agente, os compósitos com CM aumentaram sua tensão de escoamento em, aproximadamente, 50% em relação aos que não tem o PPAM. Isso ocorre por causa do efeito compatibilizante do PPAM, o que confere melhor adesão entre a matriz e a fase dispersa. Corroborando com o estudo de Dikobe e Luyt (2017). A adição máxima da concha de molusco ao PEAD foi 8%. Assim, não se é esperado um aumento considerável nas propriedades sob tração dos compósitos.

Em contrapartida, o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura, praticamente não sofreram alterações com a adição do PPAM. Inclusive teve melhores resultados sem este compatibilizante. Supõe-se que para os compósitos com adição do PPAM, a adesão interfacial promovida entre as fases resultou em uma melhor dispersão da concha de molusco na matriz, corroborando com o estudo de Sadi *et al* (2009) que investiga blendas compatibilizadas com anidrido maleico. No entanto, esse efeito promovido pelo PPAM não provocou uma alteração significativa na tensão de ruptura e no módulo de elasticidade.

Já o ensaio de flexão apresentou amostras com melhores resultados nas situações em que havia apenas o CM, sem PPAM. Os compósitos com 2 e 5% de CM mostraram os melhores resultados no módulo de elasticidade e na tensão de ruptura, respectivamente. Isso, aponta que a reciclagem dos compósitos PEAD/CM é possível ao utilizar matriz do PPrec e a solicitação mecânica sob flexão (MELO, 2013).

Ainda, os compósitos que possuem PPAM e CM mostram comportamentos mecânicos sob flexão maiores que os da blenda de PPrecPPAM/PEAD sem adição da concha de molusco. Supõe-se, desta forma, a realização de um efeito sinérgico entre a matriz PPrec/PEAD e as partículas da CM com o PPAM nas amostras. Melhorando, assim, a resistência interfacial (JARUKUMJORN; SUPPAKARN, 2009).

Por fim, o polipropileno reciclado passa por diversas etapas no processo de reciclagem. Entre elas têm-se a transformação mecânica, que é a última fase deste processamento. Nela, o polímero é submetido a procedimentos que possibilitem moldagem por extrusão, injeção e etc. Para isso, podem ser adicionados aditivos que proporcionem novas propriedades. E podendo alterar cor, cheiro, elasticidade, resistência ao calor e à luz, dentre outros. Sendo assim, as propriedades mecânicas dos compósitos podem sofrer influência destes fatores (GRIGORESCU *et al.*, 2020).

5. Conclusão

Esta pesquisa utilizou DOE para estudar como o PPAM e o CM influenciam nas propriedades mecânicas de compósitos reciclados de polietileno de alta densidade/concha de molusco misturado com polipropileno reciclado modificado com PPAM. A análise de regressão serviu para gerar modelos para explicar as propriedades sob ensaio de tração e flexão. E a função *Desirability* foi utilizada para trazer combinações ótimas para os multiobjetivos em conjunto, bem como, para cada parâmetro individualmente.

Foram encontrados modelos satisfatórios para todas as propriedades mecânicas, menos para a tensão de ruptura no ensaio de tração. Desta forma, não foi possível analisar estatisticamente esta variável de resposta. A maioria das equações tiveram como fatores influentes os efeitos principais dos fatores e as suas interações. Apenas a tensão de escoamento e a deformação até a ruptura obtiveram o PPAM como único fator estatisticamente significativo.

Viu-se que no ensaio de tração, utilizar o PPAM junto à 2% de CM melhorou os resultados da tensão e da deformação no escoamento, assim como, da deformação até a ruptura. O módulo de elasticidade, no entanto, apresentou melhores resultados sem o PPAM e com 2% de CM.

Já no ensaio de flexão, tanto a tensão de ruptura quanto o módulo de elasticidade, obtiveram melhores resultados sem o PPAM e com 2 ou 5% de CM. Mostrando, assim, a viabilidade da aplicação desta carga junto a estes materiais em cenários de solicitação mecânica sob flexão.

A otimização considerando os multiobjetivos encontrou como melhor composição a adição do PPAM com 8% de CM. Isto é, esse é o melhor cenário para quando se deseja otimizar todas as propriedades mecânicas, simultaneamente. No entanto, algumas variáveis são negativamente correlacionadas. Ou seja, ao melhorar uma a outra piora. Como é o caso do módulo de elasticidade e a deformação no escoamento sob ensaio de tração.

É importante ressaltar algumas limitações do estudo. Primeiramente, a validade dos modelos é limitada à gama de parâmetros considerados para a pesquisa. Em segundo lugar, até a realização deste trabalho, não foi possível realizar novo experimento para melhorar alguns modelos, como é o caso da tensão de ruptura no ensaio de tração. Por fim, o intervalo da variação das porcentagens de concha de molusco aplicadas ao experimento é pequeno.

Diante disso, recomenda-se para futuros estudos a investigação das propriedades mecânicas sob maiores quantidades de concha de molusco. Bem como, a investigação de outros fatores de processo que possam influenciar nas variáveis de resposta.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. M. *et al.* Drilling of fiber reinforced plastics: A review. **Journal of Materials Processing Technology**, 2007. v. 186, n. 1–3, p. 1–7.

AGGARWAL, L. *et al.* Mixer design optimization with fractured surface topography of mechanical properties of polymer biocomposites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2017. v. 74, p. 272–280. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.007>>.

ALAGUMURTHI, N. *et al.* Optimization of Grinding Process Through Design of Experiment (DOE)— A Comparative Study. **Materials and Manufacturing Processes**, 2007. v. 21, n. October 2013, p. 19–21.

ARAÚJO, L. M. M. *et al.* New indicators for measurement error detection in GR&R studies. **Measurement**, 2019. v. 140, p. 557–564.

BATURYNSKA, I. Statistical analysis of dimensional accuracy in additive manufacturing considering STL model properties. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 2018. v. 97, n. 5–8, p. 2835–2849.

BARBOSA, G. P., **Processamento e caracterização mecânica de compósitos de PP reciclado da indústria com PP modificado com anidrido maleico e partículas de PEAD/concha de molusco**; Trabalho de Estágio Supervisionado. Universidade Federal da Paraíba, 2018.

BING, A.; DIANE, G. Prediction of dexamethasone release from PLGA microspheres prepared with polymer blends using a design of experiment approach. **International Journal of Pharmaceutics**, 2015. v. 495, n. 1, p. 393–403. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.089>>.

BOUFASSA, S.; HELLATI, A.; DOUFNOUNE, R. CORRELATIONS BETWEEN THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE / HIGH DENSITY POLYETHYLENE / CaCO₃ COMPOSITES. **Revue Roumaine de Chimie**, 2019. v. 64, n. 12, p. 1073–1082.

CANDIOTI, L. V. *et al.* Experimental design and multiple response optimization . Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, 2014. v. 124, p. 123–138. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>>.

DIKOBÉ, D. G.; LUYT, A. S. Thermochemica Acta Thermal and mechanical properties of PP / HDPE / wood powder and MAPP / HDPE / wood powder polymer blend composites. **Thermochemica Acta**, 2017. v. 654, n. May, p. 40–50. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.05.002>>.

FIRMINO, H. C. T. *et al.* Characterization of the particulate composites of high density polyethylene / mollusk shell powder. **Revista Matéria**, 2017. v. 22.

GIORDANO, P. C. *et al.* Application of pareto-optimal front as an option to desirability function for the optimization of a microbiological process. **Microchemical Journal**, 2020. v. 155, p. 104682. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104682>>.

GOMES, V. N. C. *et al.* Characterization of wood plastic composite based on HDPE and cashew nutshells processed in a thermokinetic mixer. **Polymer Composites**, 2018. v. 39, n. 8, p. 2662–2673.

GRIGORESCU, R. M. *et al.* Development of thermoplastic composites based on recycled polypropylene and waste printed circuit boards. **Waste Management**, 2020. v. 118, p. 391–401. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.050>>.

JARUKUMJORN, K.; SUPPAKARN, N. Effect of glass fiber hybridization on properties of sisal fiber-polypropylene composites. **Composites Part B: Engineering**, 2009. v. 40, n. 7, p. 623–627. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.007>>.

JAYABAL, S.; NATARAJAN, U.; SEKAR, U. Regression modeling and optimization of machinability behavior of glass-coir-polyester hybrid composite using factorial design methodology. **The International Journal of Advanced Manufacturing**, 2011. v. 55, p. 263–273.

KORDKANDI, S. A.; FOROUZESH, M. Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014. v. 45, n. 5, p. 2597–2604. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.06.015>>.

LI, Y. *et al.* A Promising and Green Strategy for Recycling Waste Oyster Shell Powder as Bio-filler in Polypropylene via Mycelium-enlightened Interfacial Interlocking. **Journal of Cleaner Production**, 2020. p. 122694. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122694>>.

MACEDO, O. B., **Processamento e caracterização mecânica de compósitos de PP reciclado da indústria com PP modificado com Anidrido Maleico e partículas de PEAD/concha de molusco**; Trabalho de Estágio Supervisionado. Universidade Federal da Paraíba, 2018.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão & matrizes, injeção & moldes**. 2. Artiber. 2013

MELO, P M A *et al.* High-density polyethylene / mollusk shell-waste composites : effects of particle size and coupling agent on morphology , mechanical and thermal properties. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019. v. 8, n. 2, p. 1915–1925. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.008>>.

MELO, Patrícia Maria Alves. **Compósitos particulados de polietileno de alta densidade e concha de molusco: efeito do teor da granulometria**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba: [s.n.], 2013.

MEMON, A. G. *et al.* Thermo-environmental and economic analysis of simple and regenerative gas turbine cycles with regression modeling and optimization. **Energy Conversion and Management**, 2013. v. 76, p. 852–864. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.076>>.

MEYERS, M. A. *et al.* Biological materials : Structure and mechanical properties. **Progress in Materials Science**, 2008. v. 53, p. 1–206.

MERNICK, I. **COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PÓS-CONSUMO À BASE DE CONCHA DE MOLUSCO**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal da Paraíba, 2020

MIA, M. Multi-response optimization of end milling parameters under through-tool cryogenic cooling condition. **Measurement**, 2017. v. 111, n. November 2016, p. 134–145. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2017.07.033>>.

MOHSIN, I. *et al.* Optimization of the Polishing Efficiency and Torque by Using Taguchi Method and ANOVA in Robotic Polishing. **Applied sciences**, 2020. v. 10.

MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; D’ALMEIDA, J. R. M. Mechanical performance of coir fiber/polyester composites. **Polymer Testing**, 2008. v. 27, n. 5, p. 591–595.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. Eighth ed., 2013.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. Fifth Ed., 2010.

MURUGAN, S. *et al.* Development of HDPE-Modified Eggshell Composite. **Polymer Composites**, 2018. v. 39, n. 5, p. 1630–1637.

OWUAMANAM, S.; CREE, D. Progress of Bio-Calcium Carbonate Waste Eggshell and Seashell Fillers in Polymer Composites : A Review. **Journal of Composites Science**, 2020. v. 4, n. 2, p. 70.

PALANI, P. K.; MURUGAN, N. Optimization of weld bead geometry for stainless steel claddings deposited by FCAW. **Journal of Materials Processing Technology**, 2007. v. 190, n. 1–3, p. 291–299.

PALANIKUMAR, K.; KARUNAMOORTHY, L.; MANOHARAN, N. Mathematical Model to Predict the Surface Roughness on the Machining of Glass Fiber. **Journal of Rein**, 2006. v. 25, n. 4, p. 407–419.

POKROY, B. *et al.* Anisotropic lattice distortions in the mollusk-made aragonite: A widespread phenomenon. **Journal of Structural Biology**, 2006. v. 153, p. 145–150.

SADI, R. K. *et al.* COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA S PP / PHB COM PE g (MA-GMA): EFEITO DO PROTOCOLO DE MISTURA. **Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009.

SLAMANI, M.; CHATELAIN, J. Kriging versus Bezier and regression methods for modeling and prediction of cutting force and surface roughness during high speed edge trimming of Carbon fiber reinforced polymers. **Measurement**, 2020. v. 152, p. 107370. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107370>>.

TEWARI, R.; SINGH, M. K.; ZAFAR, S. Parametric optimization of laser drilling of microwave-processed kenaf / HDPE composite. **Polymers and Polymer Composites**, 2020. p. 1–12.

WEISSMAN, S. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization . A Review of Recent Publications . **Organic Process Research & Development**, 2014. v. 19, n. 11, p. 1605–1633.